



HAL
open science

Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans des magmas hydratés

Manuel Munoz

► **To cite this version:**

Manuel Munoz. Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans des magmas hydratés. Géologie appliquée. Université de Marne la Vallée, 2003. Français. NNT: . tel-00008421

HAL Id: tel-00008421

<https://theses.hal.science/tel-00008421v1>

Submitted on 9 Feb 2005

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 de Marne-La-Vallée

Institut Francilien des Géosciences

École Doctorale Information, Communication, Modélisation et Simulation

Laboratoire des Géomatériaux

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée

Discipline : Géomatériaux

présentée et soutenue publiquement par

Manuel MUÑOZ

le 12 septembre 2003

Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de
réseau dans des magmas hydratés

Behavior of network formers and modifiers in hydrated
magmas

Directeur de thèse

François FARGES

Codirectrice

Valérie MALAVERGNE

François GUYOT
Jean-Paul ITIÉ
François HOLTZ

Président du Jury
Examineur
Examineur

Bruno REYNARD Rapporteur
François MARTIN Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier François Farges pour m'avoir orienté vers un sujet aussi passionnant et pour m'avoir permis de découvrir d'aussi nombreuses sources de rayonnement synchrotron, en particulier dans le vaste domaine de l'absorption des rayons X. Les différents voyages réalisés dans cette optique auront été pour le moins intenses et très formateurs.

Je remercie tout particulièrement Pierre Argoul, de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, pour notre collaboration si enrichissante. Les innombrables heures passées à travailler ensemble sur l'adaptation de la transformation continue en ondelettes à l'analyse de spectres EXAFS, ont représenté à mes yeux une formidable dynamique scientifique. Ces travaux représentent une partie très conséquente de ma thèse. Merci infiniment.

Un immense merci bien sûr à Valérie Malavergne pour son soutien et son aide précieuse dans le cadre de nos expériences en cellule diamants, ainsi qu'à Hélène Bureau et Bénédicte Ménez qui ont très largement participé au succès de ces expériences. Merci de m'avoir fait découvrir l'aspect particulièrement motivant de la recherche en travail d'équipe.

Je suis heureux de remercier tous les membres de mon Jury de thèse pour le grand intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et qui a donné lieu à près de deux heures de discussion très enrichissante. Je remercie tout particulièrement François Guyot de m'avoir fait l'honneur de présider ce Jury. Merci aussi à Bruno Reynard et François Martin d'avoir aimablement accepté de rapporter cette thèse. Un grand merci enfin à Jean-Paul Itié et François Holtz pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Cette expérience de vie unique a été agrémentée de nombreuses rencontres aussi diverses qu'enrichissantes. Je tiens notamment à remercier pour leurs investissements respectifs lors d'expériences sur synchrotron, dans l'ordre chronologique des expériences, François Baudalet (LURE), Pierre-Emmanuel Petit et Mohamed Mezouard (ESRF), Gordon E. Brown et John Bargar (SSRL), Steve Heald et Julie O. Cross (APS), ainsi qu'Alexandre Simionovici et Andrea Somogyi (ESRF). Merci en particulier à Alexandre de m'avoir accordé

un peu de son temps pour m'apprendre à utiliser les programmes de simulations numériques de spectres de fluorescence X par Monte Carlo inverse.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir, et qui m'ont bien souvent apporté leur aide au cours de ma thèse. En particulier, Max Wilke pour les synthèses de verres hydratés, Martine Tarrida et Daniel Neuville pour les analyses par spectroscopie Raman, Denis Andrault et Nicolas Guignot pour leur expérience dans la retaille de diamants, Jean-Jacques Bourrand pour m'avoir confectionné un régulateur pour alimentation électrique, ainsi qu'Isabelle Martinez pour m'avoir très gentiment prêté sa cellule à enclumes diamants.

Je remercie enfin très chaleureusement tous mes collègues et amis du laboratoire des Géomatériaux qui ont fait que cette aventure se déroule dans les meilleures conditions. Merci tout d'abord à Michel Madon de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Un grand merci aussi à Stéphane, Julien, Gilles, Nicolas, Malek, Fouzia, Élodie et bien sûr Martine, Rossana, Valérie, Stéphanie, Laurent, Bernard, Ali, Bénédicte, Pierre-Louis pour leur compagnie, leur bonne humeur, leurs bons conseils et tous ces bons moments passés ensemble. Ils ont été pour moi un véritable équilibre. Je remercie tout particulièrement les personnes qui ont soutenu ma candidature au demi-poste d'ATER à l'issue de ma troisième année de thèse : Vous avez fait en sorte que je puisse terminer ma thèse dans les meilleures conditions... Merci pour tout !

Un certain Hubert Ortéga, Professeur de Sciences Physiques et ami très cher, m'a transmis sa passion pour les Sciences en général, et ce dès la classe de 6^{ème}. Pour cela, je lui suis infiniment reconnaissant.

Enfin, je dédie tout particulièrement cette thèse à mes parents et à mon frère, qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont toujours soutenu dans mes démarches. Je la dédie aussi bien sûr à Éva, qui a vécu cette aventure au quotidien à mes côtés. Merci à vous tous, du fond du cœur.

Résumé

Cette étude vise à mieux caractériser les propriétés physico-chimiques de systèmes magmatiques hydratés en contexte subductif. Nous nous intéressons en particulier au comportement d'éléments « traces » modificateurs de réseau (Ni et Zr), ainsi que d'éléments majeurs formateurs de réseau (Ga et Ge) dans ce type de géomatériaux. Le principe de l'étude repose essentiellement sur une approche expérimentale, visant à utiliser des systèmes de haute température et haute pression (cellule à enclumes diamant, presse Paris-Edinburgh) couplés à une méthode d'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X. Pour les différents systèmes chimiques abordés, les résultats obtenus à haute température et/ou haute pression mettent en évidence des comportements très différents pour nickel et pour le zirconium en fonction de la teneur en eau. L'environnement structural local autour du nickel apparaît fortement affecté par la présence d'eau, suggérant une interaction significative du nickel avec la phase aqueuse. En revanche, la structure locale autour du zirconium est restée pratiquement constante. De plus pour les éléments majeurs analogues (Ga et Ge), aucune modification structurale significative n'est mise en évidence en fonction de la température, de la pression ou encore de la teneur en eau ; ce qui tend à suggérer un effet « non-dépolymérisateur » de l'eau sur le réseau silicaté.

Des expériences complémentaires nous ont permis de mettre en évidence l'utilité des spectres d'absorption des rayons X pour la détermination *in situ* des concentrations en nickel, ainsi que de la densité des magmas silicatés hydratés. Les résultats mettent en évidence un coefficient de partage « eau/silicate » très inférieur à 1, suggérant une mobilisation faible, mais néanmoins significative, du nickel par la phase aqueuse lors de la remontée magmatique. Par ailleurs, des mesures de densité apparente de magmas hydratés, à environ 780 °C / 520 MPa, mettent en évidence une valeur proche de 1 g/cm³, suggérant un aspect structural de type « émulsion » particulièrement riche en eau, ainsi qu'une dynamique d'ascension magmatique en écoulement homogène très importante.

Mots-clés : magmas hydratés, XANES, EXAFS, ondelettes, nickel, zirconium, gallium, germanium.

Abstract

This study consists of a better understanding of physical and chemical properties of hydrated magmatic systems associated to subduction zones. We are particularly interested in determining the behavior of network modifiers “trace” elements (Ni and Zr), as well as network formers major elements (Ga and Ge) in this kind of geomaterials. The study is essentially based on an experimental approach, using high-pressure systems (diamond-anvil cell, Paris-Edinburgh press) coupled to X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) spectroscopy. For the different chemical systems studied, the results collected under high temperature and/or high pressure show well different behavior for nickel and zirconium as a function of water content. The local structural environment of nickel is highly affected by the presence of water, suggesting a significant interaction between nickel and the aqueous phase. In contrast, the local structure around zirconium is practically unchanged. Moreover, for major analog elements (Ga and Ge), no significant structural modification is observed as a function of temperature, pressure or water content; suggesting possibly that water does not depolymerize the silicate network.

Additional experiments shown the usefulness of XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectra for determining, *in situ*, nickel contents as well as densities of hydrous silicate magmas. Results show a “water/silicate” partitioning coefficient near 0.2; suggesting a low but significant mobilization of nickel by the aqueous phase during the magmatic ascension. Also at around 780 °C / 520 MPa, the apparent-density of hydrated magmas near 1 g/cm³, suggests a structural aspect of “emulsion” type including particularly high water content, as well as a very important dynamic of magmatic ascension in its homogeneous flow regime.

Keywords: hydrous melts, XANES, EXAFS, wavelets, nickel, zirconium, gallium, germanium.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	23
<u>1. Contexte géologique</u>	25
<u>2. Aspect géochimique</u>	27
<u>3. Aspect géophysique</u>	28
<u>4. Démarche expérimentale</u>	30
CHAPITRE I : SYSTÈMES CHIMIQUES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	33
1. COMPOSITIONS ANALOGUES.....	35
1.1. Généralités	35
1.2. Verres silicatés	39
1.2.1. Aspects structuraux	39
1.2.2. Effets de l'eau	40
1.3. Liquides silicatés	41
1.3.1. Propriétés	41
1.3.2. Aspects structuraux	42
1.3.3. Effets de l'eau	42
2. ÉLÉMENTS DE TRANSITION	44
2.1. Généralités	44
2.2. Spéciation des éléments en « traces »	45
2.2.1. Cas du nickel	45
2.2.2. Cas du zirconium	47
3. ÉCHANTILLONS.....	48
3.1. Synthèses	48
3.1.1. Verres anhydres	48
3.1.2. Verres hydratés	49
3.2. Caractérisations	49
3.2.1. Microsonde électronique.....	50
3.2.2. Spectroscopie Raman	50
3.2.2.1. Principe	50
3.2.2.2. Applications	51
3.3. Conditionnements	54
3.3.1. Four à fil chauffant	54
3.3.2. Presse « Paris-Edinburgh »	56
3.3.3. Cellule à enclumes diamant type « Bassett »	57
CHAPITRE II : SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X	61

1. PRINCIPE.....	63
1.1. Interaction rayonnement-matière	63
1.2. Spectre d'absorption des rayons X	64
1.2.1. Pré-seuil	65
1.2.2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).....	67
1.2.3. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).....	70
2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	74
2.1. Sources de rayonnement synchrotron	74
2.2. Spectromètres (lignes de lumière)	76
2.2.1. Canalisation du faisceau.....	76
2.2.2. Systèmes de détection	78
2.2.3. Lignes expérimentales utilisées	79
3. TRAITEMENT DES DONNÉES « STANDARD ».....	81
3.1. Pré-seuil / XANES	81
3.2. EXAFS	83
3.2.1. Normalisation	83
3.2.2. Analyse par transformée de Fourier	84
3.2.3. Modélisations.....	87
3.3. Calculs <i>ab initio</i>	88
4. TRANSFORMATION CONTINUE EN ONDELETTES DE CAUCHY	90
4.1. Principe	90
4.2. Description numérique - Application au signal EXAFS.....	90
4.3. Analyse de spectres EXAFS	93
4.3.1. Approche qualitative	93
4.3.1.1. Module / phase.....	94
4.3.1.2. Extraction d'arête / reconstruction du signal.....	96
4.3.2. Approche quantitative	97
4.3.2.1. Arêtes / termes de phase.....	97
4.3.2.2. Distorsions anharmoniques de spectres EXAFS	99
CHAPITRE III : COMPORTEMENT DU NICKEL.....	101
1. CONDITIONS AMBIANTES	103
1.1. Composés de référence (structures cristallines).....	103
1.1.1. Spectres XANES expérimentaux.....	103
1.1.2. Calculs de spectres XANES <i>ab initio</i>	106
1.1.2.1. Influence des atomes premiers voisins	106
1.1.2.2. Influence des atomes seconds voisins.....	107
1.1.3. Calculs de spectres EXAFS <i>ab initio</i>	108
1.2. Verres silicatés.....	111
1.2.1. Effet des modificateurs de réseau	111
1.2.2. Effet du degré de polymérisation.....	112
1.2.2.1. Spectres XANES.....	112
1.2.2.2. Spectres EXAFS	114

i) Analyses qualitatives basées sur un spectre EXAFS expérimental.....	116
ii) Modélisations basées sur un spectre EXAFS expérimental.....	117
iii) Modélisations basées sur un spectre EXAFS théoriques.....	119
1.2.3. Effet de la concentration en nickel.....	120
1.2.3.1. Spectres XANES.....	120
1.2.3.2. Spectres EXAFS.....	121
i) Trisilicate de sodium.....	121
ii) Albite.....	124
1.2.4. Effet du degré d'oxydoréduction.....	127
1.2.5. Teneur en eau et vitesse de trempe.....	128
1.2.5.1. Échantillon hydraté.....	128
1.2.5.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	129
1.2.5.3. Caractérisation par spectroscopie XANES.....	130
1.2.5.4. Caractérisation par spectroscopie EXAFS.....	131
2. HAUTE TEMPÉRATURE.....	135
2.1. Composés de référence (cristaux).....	135
2.1.1. Coordinence 6.....	135
2.1.2. Coordinence 4.....	136
2.1.3. Coordinence 5.....	137
2.2. Verres et liquides silicatés.....	138
2.2.1. Effet des modificateurs de réseau.....	138
2.2.2. Effet du degré de polymérisation.....	141
2.2.2.1. Analyse des spectres XANES.....	141
2.2.2.2. Analyse des pré-seuils.....	143
2.2.3. Effet de la teneur en eau.....	145
3. HAUTE TEMPÉRATURE ET HAUTE PRESSION.....	148
3.1. Trisilicate de sodium.....	148
3.1.1. Expérience 1.....	148
3.1.1.1. Description de l'expérience.....	148
3.1.1.2. Analyse de spectres XANES.....	150
3.1.2. Expérience 2.....	152
3.1.2.1. Description de l'expérience.....	152
3.1.2.2. Analyse de spectres XANES.....	153
3.1.2.3. Analyse des pré-seuils.....	154
3.2. Albite.....	155
3.2.1. Description de l'expérience.....	155
3.2.2. Coefficient de partage.....	157
3.2.2.1. Analyse de la phase aqueuse (SXRF).....	157
3.2.2.2. Analyse de la phase silicatée (PIXE).....	158
3.2.2.3. Résultat.....	159
3.3. Haplorhyolite.....	160
3.3.1. Description de l'expérience.....	160
3.3.1.1. Dispositif expérimental.....	160
3.3.1.2. Cyclage de l'échantillon.....	161

3.3.2. Spéciation du nickel	163
3.3.3. Coefficient de partage du nickel	164
3.3.3.1. Bilan volumique.....	164
3.3.3.2. Mesure des concentrations	166
i) <i>Solution aqueuse initiale</i>	166
ii) <i>Solution aqueuse à l'équilibre</i>	166
3.3.3.3. Résultat.....	171
3.3.4. Densité apparente du magma hydraté.....	172
4. CONCLUSION	174
CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DU ZIRCONIUM	177
1. CONDITIONS AMBIANTES	179
1.1. Composition / degré de polymérisation.....	179
1.2. Effet de la teneur en eau	182
1.2.1. Verres d'albite	182
1.2.2. Verres d'haplorhyolite.....	185
2. HAUTE TEMPÉRATURE ET HAUTE PRESSION.....	189
3. CONCLUSION	193
CHAPITRE V : COMPORTEMENT DU GALLIUM ET DU GERMANIUM.....	195
1. CONDITIONS AMBIANTES	197
1.1. Spectres XANES théoriques	197
1.2. Verre de type albite (NaGaGe ₃ O ₈).....	198
2. CONDITIONS <i>IN SITU</i>	200
2.1. Composé NaGaGe ₃ O ₈ anhydre	200
2.2. Composé NaGaGe ₃ O ₈ hydraté	201
3. CONCLUSION	204
CHAPITRE VI : DISCUSSION	205
1. SPÉCIATION	207
1.1. Conditions ambiantes de température et de pression	207
1.1.1. Effets de la polymérisation	207
1.1.2. Effets de la concentration.....	208
1.1.3. Effets de la teneur en eau	210
1.2. Conditions de haute température	214
1.3. Conditions de haute température et de haute pression.....	216
2. PROPRIÉTÉS DES MAGMAS HYDRATÉS.....	219
2.1. Coefficient de partage « eau/magma » du nickel	219
2.2. Densité <i>in situ</i> des magmas hydratés	220
CONCLUSIONS GÉNÉRALES - PERSPECTIVES	223
BIBLIOGRAPHIE	231

Liste des tableaux

<i>Tab. II.1 – Paramètres de structure et de modélisation, extraits des modélisations de spectres EXAFS présentées en Figure II.19.</i>	88
<i>Tab. III.1 – Paramètres de structure et de modélisation, basés sur le spectre EXAFS expérimental de KNiPO_4, pour les verres NS4, NS3, NS2 et ALB contenant 2000 ppm de nickel.</i>	118
<i>Tab. III.2 – Paramètres de structure et de modélisation pour le composé KNiPO_4, ainsi que pour les verres NS4, NS3, NS2 et ALB contenant 2000 ppm de nickel.</i>	119
<i>Tab. III.3 – Diamètres des globules de silicate fondu, mesurés directement sur la Figure III.57 ; les volumes sont calculés sur la base de sphères.</i>	165

Liste des figures

Fig. 1 – Représentation schématique d'une zone de subduction et du volcanisme associé.	25
Fig. 2 – Modèle d'écoulement de magmas visqueux hydratés montrant l'évolution de la pression et de la résistance du matériau en fonction de la profondeur pour une ascension magmatique de type « explosive » ; d'après Melnik 2000.	29
Fig. I.1 – Variation de volume ou d'enthalpie en fonction de la température au cours du refroidissement d'un liquide silicaté.	35
Fig. I.2 – Représentation schématique (coupe à 2D) de la structure d'un verre de silice (SiO ₂).	37
Fig. I.3 – Représentation schématique à 2D de la structure d'un verre de type SiO ₂ contenant des atomes modificateurs de réseau (Na, K, Ca, etc.).	38
Fig. I.4 – Spéciation de l'eau en fonction de la teneur totale en eau pour des verres de type albite ; d'après Schmidt et al. 2001.	40
Fig. I.5 – Éclatement des niveaux d'énergies d'une orbitale 3d d'un ion de transition sous l'effet du champ électrostatique créé par les ligands en symétrie tétraédrique et octaédrique.	44
Fig. I.6 – Éclatement des niveaux d'énergies d'une orbitale 3d (exemple de l'ion Ni ²⁺) sous l'effet d'un champ magnétique ; mode « spin faible » et mode « spin fort ».	45
Fig. I.7 – (a) Comparaison entre les spectres Raman d'une albite cristallisée et vitreuse ; (b) signatures spectrales de différents verres synthétisés (NS3, albite et haplorhyolite).	51
Fig. I.8 – Spectres Raman normalisés enregistrés entre 2800 et 3800 cm ⁻¹ pour différents verres d'albites contenant nominativement 0, 2, 4 et 8 p.% d'eau.	52
Fig. I.9 – Détermination de l'aire intégrée de spectres Raman normalisés, enregistrés entre 2800 et 3800 cm ⁻¹ pour des verres d'albite hydratés contenant nominativement, (a) 0 p.% d'eau ; (b) 2 p.% d'eau ; (c) 4 p.% d'eau ; (d) 8 p.% d'eau.	53
Fig. I.10 – Système de four à fil chauffant optimisé pour des mesures en transmission.	55
Fig. I.11 – Système de four à fil chauffant optimisé pour des mesures en fluorescence.	56
Fig. I.12 – (gauche) Représentation schématique d'une capsule de confinement pour la presse « Paris-Edinburgh » ; (droite) photographie d'une presse « Paris-Edinburgh ».	56
Fig. I.13 – (a) Photographie d'une cellule à enclumes diamant de type « Bassett » ; (b) représentation schématique d'une cellule à enclumes diamant.	57
Fig. I.14 – Schéma technique d'une cellule hydrothermale à enclumes diamants, par W.A. Bassett.	58
Fig. I.15 – Cyclage, jusqu'à 562 °C, d'un joint en rhénium contenant de l'eau pure et une bulle d'air ; l'air disparaît vers 130 °C et réapparaît à 135 °C.	59
Fig. I.16 – Cyclage, jusqu'à 965 °C et 1,11 GPa, d'un verre d'albite contenant 8 p.% d'eau dans une matrice d'eau ; une bulle d'air est ajoutée afin de permettre le calcul des pressions expérimentales.	59
Fig. II.1 – Représentation schématique de l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron de couche profonde.	63

<i>Fig. II.2 – Allure d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Mise en évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l'EXAFS.....</i>	<i>64</i>
<i>Fig. II.3 – Corrélation entre les pré-seuils normalisés enregistrés au seuil K du nickel pour différents cristaux, et la coordinence du nickel.....</i>	<i>66</i>
<i>Fig. II.4 – Variation de la position du seuil d'absorption en fonction du degré d'oxydoréduction du photoabsorbeur. Exemple de spectres XANES enregistrés au seuil K du fer pour les composés $FeCO_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$, contenant Fe^{2+} et Fe^{3+}, respectivement.....</i>	<i>67</i>
<i>Fig. II.5 – Schéma 2D représentant des exemples de phénomènes d'interférence de l'onde associée à l'éjection d'un électron de cœur ; (2) mode de diffusion simple ; (3) mode de diffusion multiple d'ordre trois ; (4 et 4') modes de diffusion multiple d'ordre quatre.....</i>	<i>68</i>
<i>Fig. II.6 – Mise en évidence des signatures spectrales de spectres XANES au seuil K du nickel pour différents composés cristallisés contenant du nickel en coordinence 6.....</i>	<i>69</i>
<i>Fig. II.7 – (a) Coefficient d'absorption massique du nickel, mise en évidence de la discontinuité K ; (b) détermination du saut d'absorption $\Delta\mu$ pour un spectre XANES enregistré au seuil K du nickel.....</i>	<i>70</i>
<i>Fig. II.8 – (gauche) Représentation schématique des différents éléments constituant un synchrotron ; (droite) photographie aérienne du synchrotron APS, Chicago, USA.....</i>	<i>75</i>
<i>Fig. II.9 – Photographies de différents aimants de courbures du synchrotron ESRF, Grenoble, France : (a) wiggler ; (b) onduleur.....</i>	<i>75</i>
<i>Fig. II.10 – Représentation schématique de monochromateurs, (a) à deux monocristaux, vue de côté ; (b) de type « dispersif d'énergie », vue de dessus.....</i>	<i>77</i>
<i>Fig. II.11 – Représentation schématique d'un système de détection en première transmission, en fluorescence et en seconde transmission.....</i>	<i>79</i>
<i>Fig. II.12 – Photographies des différentes lignes expérimentales utilisées.....</i>	<i>80</i>
<i>Fig. II.13 – Normalisation d'un spectre XANES au seuil K du nickel, (a) modélisation de l'avant-seuil sur le spectre brut ; (b) modélisation du seuil d'absorption ; (c) spectre XANES normalisé.....</i>	<i>81</i>
<i>Fig. II.14 – Normalisation d'un pré-seuil au seuil K du nickel, (a) modélisation de la ligne de base du pré-seuil brut ; (b) modélisation numérique du pré-seuil normalisé.....</i>	<i>82</i>
<i>Fig. II.15 – (a) Détermination empirique du seuil d'absorption E_0 correspondant à l'élément excité (seuil K du nickel) et conversion en énergie relative ; (b) conversion du spectre EXAFS en vecteur d'onde.....</i>	<i>83</i>
<i>Fig. II.16 – (a) Extraction de la ligne de base du spectre EXAFS pondéré par k^3 ; (b) spectre EXAFS normalisé.....</i>	<i>84</i>
<i>Fig. II.17 – (a) Spectre EXAFS pondéré par k^3, et convolué par la fonction de Kaiser-Bessel ; (b) partie imaginaire, partie réelle et magnitude de la transformée de Fourier du spectre EXAFS.....</i>	<i>85</i>
<i>Fig. II.18 – (a) Fenêtrage du spectre de la TF localisé sur le pic correspondant aux atomes premiers voisins ; (b) reconstruction du signal EXAFS filtré par transformée de Fourier inverse.....</i>	<i>86</i>
<i>Fig. II.19 – (a) Spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel pour NiO, et modélisation de la contribution liée aux atomes d'oxygène premiers voisins ; (b) Modélisation à deux couches du spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel pour un verre de composition $Na_2Si_3O_7$ (Ni-0,2 p.%).....</i>	<i>87</i>
<i>Fig. II.20 – Comparaison de spectres XAFS expérimentaux et théoriques, au seuil K du nickel, pour un cristal de bunsénite (NiO), (a) spectres XANES ; (b) spectres EXAFS.....</i>	<i>89</i>

Fig. II.21 – (a) Spectre EXAFS expérimental de la bunsénite, pondéré par k^3 et enregistré au seuil K du nickel ; (b) magnitude de la TF ; (c) module de la CCWT ; (d) phase de la CCWT.....	94
Fig. II.22 – (a) Visualisation 3D du module de la CCWT ; (b) visualisation 3D du spectre EXAFS total décomposé dans l'espace (k, R')	95
Fig. II.23 – (a) Module 2D de la CCWT pour le spectre EXAFS théorique de NiO au seuil K du nickel (Fig. II.20a) ; (b) comparaison des différentes contributions extraites du calcul théorique et de l'analyse par CCWT.	96
Fig. II.24 – (a) Spectre EXAFS théorique (seuil K de Ni) du cluster NiO ₆ ; (b) analyse par CCWT (module) ; (c) arête extraite du module ; (d) reconstruction de la phase basée sur l'arête.	98
Fig. II.25 – (a) Spectre EXAFS théorique calculé au seuil K du nickel pour un cluster de type NiO ₅ distordu ; (b) analyse par CCWT (module).....	99
Fig. II.26 – (a) Arête de référence « NiO ₆ » modélisée linéairement (voir Fig. II.24c) et « NiO ₅ », extraite du module de la CCWT (Fig. II.25b), modélisée par un polynôme du second degré ; (b) phases correspondantes reconstruites, et modélisées selon l'Équation II.24.	100
Fig. III.1 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des composés de référence cristallisés contenant du nickel en coordinence 6, 5 et 4.....	104
Fig. III.2 – (a) Pré-seuils normalisés, enregistrés pour des composés de référence contenant du nickel en coordinence 6, 5 et 4 ; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.	105
Fig. III.3 – (a) Spectres XANES théoriques, calculés ab initio pour des clusters de type NiO ₆ , NiO ₅ et NiO ₄ extraits, respectivement, des structures cristallines Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , KNiPO ₄ et NiCr ₂ O ₄ ; (b) variation de la coordinence du nickel en fonction de la position en énergie de l'oscillation C.	106
Fig. III.4 – Spectres XANES théoriques, calculés ab initio pour des clusters de types NiO ₆ et NiO ₆ Ni ₁₂ basés sur la structure de la bunsénite (NiO).....	107
Fig. III.5 – Spectres EXAFS calculés au seuil K du nickel pour les clusters, (a) NiO ₆ Ni ₆ ; (b) NiO ₆ Si ₆	109
Fig. III.6 – Analyse par CCWT (modules) pour les spectres EXAFS (Fig. III.5) correspondant aux clusters, (a) NiO ₆ Ni ₆ ; (b) NiO ₆ Si ₆	109
Fig. III.7 – Contributions EXAFS « seconds voisins » (6 Ni et 6 Si), (a) théoriques « brutes » ; (b) filtrées par CCWT.....	110
Fig. III.8 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des verres nickélicifères de types « feldspaths » contenant différents modificateurs de réseau : calcium, sodium et potassium ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS (voir Fig. III.3b).....	111
Fig. III.9 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour des verres présentant différents degrés de polymérisation : NS2, NS3, NS4 et ALB ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS.....	112
Fig. III.10 – (a) Pré-seuils normalisés, enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB ; (b) localisation du maximum des pré-seuils normalisés sur le diagramme hauteur/énergie de référence.....	113
Fig. III.11 – Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel pour le composé de référence :KNiPO ₄ , ainsi que pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB contenant chacun 2000 ppm de nickel.	114

<i>Fig. III.12 – Modules des analyses par CCWT des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour les composés (a) NS4 ; (b) NS3 ; (c) NS2 ; (d) ALB.....</i>	<i>115</i>
<i>Fig. III.13 – Analyse du signal correspondant aux atomes d’oxygène premiers voisins pour les composés KNiPO₄, NS4, NS3, NS2 et ALB ; (a) arêtes extraites des modules de CCWT ; (b) EXAFS filtrés par CCWT.</i>	<i>117</i>
<i>Fig. III.14 – (a) Termes de phase, et modélisations pour les spectres EXAFS présentés en Figure III.13b ; (b) différences des termes de phase, et modélisations.</i>	<i>118</i>
<i>Fig. III.15 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des concentrations en nickel variant d’environ 40 ppm à 2 p.% dans des verres de types : (a) NS3 ; (b) ALB.....</i>	<i>121</i>
<i>Fig. III.16 – Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K de Ni, et analyses par CCWT, pour des verres de type NS3 contenant (a) 2000 ppm de nickel ; (b) 2,0 p.% de nickel.....</i>	<i>122</i>
<i>Fig. III.17 – (a) Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.16), pour les contributions d’atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.....</i>	<i>123</i>
<i>Fig. III.18 – Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.16), pour les contributions d’atomes seconds voisins.....</i>	<i>124</i>
<i>Fig. III.19 – Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K de Ni, et analyses par CCWT, pour des verres de type ALB contenant (a) 2000 ppm de nickel ; (b) 2,0 p.% de nickel.</i>	<i>125</i>
<i>Fig. III.20 – (a) Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.19), pour les contributions d’atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.....</i>	<i>125</i>
<i>Fig. III.21 – Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.19), pour les contributions d’atomes seconds voisins.....</i>	<i>126</i>
<i>Fig. III.22 – (a) Combinaisons linéaires entre deux spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel, pour un composé de nickel métallique (Ni⁰) et pour un verre d’albite contenant 2,0 p.% de Ni²⁺ ; (b) zoom sur la région pré-seuil.</i>	<i>127</i>
<i>Fig. III.23 – Photographie d’un verre d’albite hydraté contenant 0,2 p.% de nickel, ayant subi une trempe estimée à environ 400 °C/s en périphérie de l’échantillon (ALB_{Hydr_RQ}).</i>	<i>128</i>
<i>Fig. III.24 – Spectres Raman enregistrés pour les verres ALB_{Hydr_RQ} (bord et centre) et ALB_{Hydr}, (a) entre 200 et 1400 cm⁻¹ ; (b) entre 2800 et 3800 cm⁻¹.....</i>	<i>129</i>
<i>Fig. III.25 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour l’échantillon présenté sur la Figure III.23 (bord et centre), ainsi que pour un verre d’albite hydraté ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS.....</i>	<i>130</i>
<i>Fig. III.26 – (a) Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K du nickel pour le verre ALB_{Hydr_RQ}, au bord et au centre de l’échantillon (voir Fig. III.23) ; (b) analyse par TF des spectres EXAFS.</i>	<i>131</i>
<i>Fig. III.27 – Analyse par CCWT des spectres EXAFS présentés sur la Figure III.26a, (a) bord de l’échantillon ; (b) centre de l’échantillon.</i>	<i>132</i>
<i>Fig. III.28 – (a) Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.27), pour les contributions d’atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.....</i>	<i>132</i>
<i>Fig. III.29 – Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.27), pour les contributions d’atomes seconds voisins.....</i>	<i>133</i>
<i>Fig. III.30 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour, (a) NiO entre 25 et 1520 °C ; (b) Ni₂SiO₄ entre 25 et 1545 °C.....</i>	<i>135</i>

Fig. III.31 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour, (a) NiCr_2O_4 entre 25 et 1425 °C ; (b) $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ entre 25 et 910 °C.....	136
Fig. III.32 – (a) Représentation 3D de l'évolution des pré-seuils en fonction de la température pour le composé $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.	137
Fig. III.33 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le composé KNiPO_4 entre 25 et 1090 °C : (a) représentation à 2D ; (b) représentation à 3D.....	137
Fig. III.34 – (a) Représentation 3D de l'évolution des pré-seuils, pour le composé KNiPO_4 (Fig. III.33), en fonction de la température ; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.....	138
Fig. III.35 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le verre $\text{K}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ entre 25 et 630 °C.	139
Fig. III.36 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le verre $\text{Na}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ entre 25 et 630 °C.	140
Fig. III.37 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le verre $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ entre 25 et 630 °C.....	140
Fig. III.38 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour les compositions (a) NS2 (2000 ppm de nickel) entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB (2000 ppm de nickel) entre 25 et 1100 °C.	142
Fig. III.39 – Pré-seuils « bruts », (a) entre 25 et 390 °C pour le verre NS2 ; (b) entre 25 et 450 °C pour le verre ALB.....	143
Fig. III.40 – Représentation à 3D des pré-seuils normalisés pour les verres, (a) NS2 entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB entre 25 et 1100 °C.....	144
Fig. III.41 – Positions du maximum des pré-seuils correspondant aux verres (a) NS2 entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB entre 25 et 1100 °C.....	144
Fig. III.42 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel, à haute température pour un verre hydraté de type NS3 (2 p.% Ni, 8 p.% H_2O) ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de l'oscillation C.....	146
Fig. III.43 – Photographie d'un chargement constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice d'eau distillée.	148
Fig. III.44 – Images par microscopie optique et par transmission des rayons X à travers une cellule à enclumes diamants, pour un échantillon constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice aqueuse.....	149
Fig. III.45 – (a) Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamants, au seuil K du nickel, pour un échantillon constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice aqueuse ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur l'oscillation C des spectres XANES.	150
Fig. III.46 – Images obtenues en cellule à enclumes diamants, après cyclage à HT/HP, pour un échantillon initial constitué de fragments de verre (NS3 ; 2,0 p.% de Ni) et d'une matrice d'eau distillée.....	152
Fig. III.47 – Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamants, au seuil K du nickel, pour un échantillon constitué de poudre de verre (NS3), d'un grain de bunsénite (NiO) et d'une matrice aqueuse.....	153
Fig. III.48 – (a) Modélisation des pré-seuils normalisés présentés sur la Figure III.47 ; (b) positions des maximums des pré-seuils, reportées sur le digramme hauteur/énergie de référence.....	154
Fig. III.49 – Cyclage en cellule à enclumes diamants, jusqu'à 880 °C et 1,15 GPa, d'un verre d'albite contenant environ 4 p.% d'eau, dans une solution aqueuse chlorée contenant 0,35 M de nickel.	156
Fig. III.50 – Photographies par microscopie électronique à balayage de divers globules silicatés obtenus après cyclage en cellule à enclumes diamants (voir Fig. III.49).....	157

<i>Fig. III.51 – Spectres SXRF pour la solution aqueuse à 25 °C / 0,1 MPa, avant et après le cyclage en température.</i>	158
<i>Fig. III.52 – (a) Cartographie PIXE réalisée sur un globule de silicate vitreux (voir Fig. III.49h) ; (b) spectre PIXE obtenu pour les évènements de fluorescence X localisés sur la surface totale du globule.</i>	159
<i>Fig. III.53 – Dispositif expérimental, (gauche) photographie ; (droite) représentation schématique.</i>	160
<i>Fig. III.54 – Cyclage en cellule à enclumes diamants, jusqu'à 780 °C et 520 MPa, d'un verre d'haplorhyolite sursaturé en eau dans une solution aqueuse contenant 0,35 M de nickel.</i>	162
<i>Fig. III.55 – Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage pour divers globules silicatés, après cyclage en cellule à enclumes diamants (voir Fig. III.54).</i>	163
<i>Fig. III.56 – (a) Spectres XANES normalisés, enregistrés au seuil K du nickel pour l'échantillon décrit sur la Figure III.54 dans les conditions ambiantes ainsi qu'à haute température et haute pression ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur l'oscillation C des spectres XANES.</i>	163
<i>Fig. III.57 – Photographie optique de l'échantillon à 780 °C et 520 MPa ; chaque globule de silicate fondu pris en compte pour le calcul de volume est indexé.</i>	165
<i>Fig. III.58 – Détermination des sauts d'absorption par modélisation en « arctangente » des spectres XANES bruts, enregistrés au seuil K du nickel pour la solution aqueuse à 25 °C / 0,1 MPa et 780 °C / 520 MPa.</i>	167
<i>Fig. III.59 – Spectres SXRF pour la solution aqueuse à 25 °C / 0,1 MPa et à 780 °C / 520 MPa ; l'énergie du faisceau incident est de 8450 eV.</i>	168
<i>Fig. III.60 – (a) Cartographie PIXE réalisée sur un globule de silicate vitreux (voir Fig. III.57) ; (b) spectre PIXE obtenu pour les évènements de fluorescence X correspondant à la partie centrale du globule (zone sombre de la cartographie).</i>	170
<i>Fig. III.61 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour la phase silicatée à 780 °C / 520 MPa et à 25 °C / 0,1 MPa (trempe).</i>	172
<i>Fig. IV.1 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du zirconium pour des verres de type NS3, ALB et AOQ contenant 2000 ppm de Zr.</i>	179
<i>Fig. IV.2 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type NS3, ALB et AOQ ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.</i>	180
<i>Fig. IV.3 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres NS3, ALB et AOQ ; (b) modélisations des termes de phase.</i>	181
<i>Fig. IV.4 – Spectres Raman pour des verres de type albite (2000 ppm de Zr) contenant 0, 4 et 8 p.% d'eau, entre (a) 200 et 1400 cm^{-1} ; (b) 2800 et 3800 cm^{-1}.</i>	182
<i>Fig. IV.5 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du zirconium pour les verres de type albite (2000 ppm de Zr) contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau.</i>	183
<i>Fig. IV.6 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type albite contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.</i>	184
<i>Fig. IV.7 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres ALB contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau ; (b) modélisations des termes de phase.</i>	184
<i>Fig. IV.8 – Spectres Raman pour des verres d'albite (2000 ppm de Zr) contenant 0, 4 et 8 p.% d'eau, entre (a) 200 et 1400 cm^{-1} ; (b) 2800 et 3800 cm^{-1}.</i>	185

<i>Fig. IV.9 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du zirconium pour les verres de type haplorhyolite (2000 ppm de Zr) contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau.</i>	186
<i>Fig. IV.10 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type haplorhyolite contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.</i>	187
<i>Fig. IV.11 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres AOQ contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau ; (b) modélisations des termes de phase.</i>	187
<i>Fig. IV.12 – Spectres XANES normalisés, enregistrés au seuil K du zirconium pour un verre de type NS3 (~ 0,5 p.% de Zr) entre 0,1 MPa et 5 GPa, et entre 25 et 1200 °C ; (a) spectres « bruts » ; (b) spectres filtrés des « hautes fréquences » (bruit statistique).</i>	189
<i>Fig. IV.13 – Caractérisation de l'interface « capsule/échantillon », après cyclage in situ, par microscopie électronique à balayage.</i>	191
<i>Fig. IV.14 – Caractérisation de l'interface « capsule/échantillon », après cyclage in situ, par microsonde ionique ; (gauche) bore et silicium ; (droite) bore et sodium.</i>	191
<i>Fig. V.1 – Spectres XANES calculés ab initio, (a) au seuil K de Ga pour des structures de type $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ et $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$; (b) au seuil K de Ge pour une structure de type $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$.</i>	198
<i>Fig. V.2 – Spectres XANES enregistrés pour un verre de type albite $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$, (a) au seuil K du gallium ; (b) au seuil K du germanium.</i>	199
<i>Fig. V.3 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du germanium pour un verre de type $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$, (a) entre 25 et 910 °C à pression ambiante ; (b) entre 25 et 855 °C à 2,2 GPa.</i>	200
<i>Fig. V.4 – Spectres XANES enregistrés pour un verre de type $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$ à des pressions inférieures à 500 MPa, (a) au seuil K du gallium, entre 25 et 650 °C ; (b) au seuil K du germanium entre 25 et 884 °C.</i>	202
<i>Fig. VI.1 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des verres de type, (a) NS3 ou albite (Ni-2000 ppm) ; (b) albite (Ni-2 p.%).</i>	210
<i>Fig. VI.2 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des verres hydratés de type, (a) NS3 ; (b) albite.</i>	213
<i>Fig. VI.3 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des liquides silicatés à haute température, basés sur la présence d'atomes seconds voisins de silicium (a), ou d'aluminium (b).</i>	215
<i>Fig. VI.4 – Modèle structural selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des liquides silicatés hydratés de type NS3 ou haplorhyolite à haute pression et haute température.</i>	218
<i>Fig. VII.1 – Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamant pour un verre de type haplorhyolite (Fe-1,0 p.%) et pour une solution aqueuse chlorée (Fe-0,3 M).</i>	230

Liste des annexes

<i>Annexe 1 – Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals, glasses, and melts.....</i>	<i>253</i>
<i>Annexe 2 – Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses.....</i>	<i>255</i>
<i>Annexe 3 – Analyse chimique des verres synthétisés</i>	<i>257</i>
<i>Annexe 4 – Titration du nickel par l'EDTA.....</i>	<i>259</i>

Introduction générale

1. Contexte géologique

Les diverses manifestations du volcanisme comptent parmi les processus géologiques majeurs de notre planète. Les basaltes, au sens large du terme, sont les constituants principaux des fonds océaniques et représentent près des deux tiers de la surface du globe. Ils constituent en outre de vastes plateaux continentaux, au Brésil, au Dekkan, dans le nord-ouest des États-Unis, en Sibérie ou encore en Afrique orientale. Par ailleurs, les manifestations sub-aériennes du volcanisme représentent, à ce jour, environ 600 volcans en activité, dont une centaine, identifiés à haut risque par l'UNESCO, est localisée sur la « Ceinture de Feu » du Pacifique, principalement dans des pays à forte densité de population. Ainsi, l'ensemble des roches basaltiques et des roches volcaniques « acides », particulièrement abondantes dans les arcs insulaires et dans diverses cordillères, recouvrent près des trois quarts de l'écorce terrestre. Si à cette importance quantitative on ajoute le rôle primordial que le volcanisme a joué et joue encore au niveau de la dynamique de la lithosphère, de la formation de gîtes métallifères ou encore de la composition de l'atmosphère, on conçoit que son étude, de même que celle de ses produits, représente un enjeu de premier ordre.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons en particulier au volcanisme d'arc (Cordillère des Andes, Indonésie, Japon, etc.) ; ce type de volcanisme étant associé à des zones de subduction (voir Fig. 1). Dans ce type de contexte géologique, les magmas sont souvent très riches en composés volatils et notamment en eau (Taran *et al.* 2001). Ils proviennent généralement d'une fusion partielle entre des sédiments hydratés entraînés dans la fosse de subduction, des matériaux basaltiques hydratés provenant de la partie supérieure de la croûte océanique, et des matériaux ultrabasiques provenant du manteau supérieur (Staudacher et Allègre 1988 ; Liu *et al.* 1996 ; Furukawa et Tatsumi 1999 ; Prouteau *et al.* 1999 ; Prouteau *et al.* 2001 ; Scambelluri et Philippot 2001).

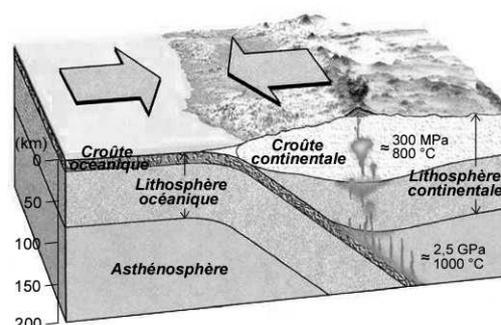


Fig. 1 – Représentation schématique d'une zone de subduction et du volcanisme associé.

La forte teneur en eau des matériaux mis en jeu au niveau du plan de Wadati-Benioff (basaltes, sédiments), abaisse significativement les températures de fusions. En effet, une quantité mineure d'eau peut abaisser de plusieurs dizaines, voire centaines de degrés la température de fusion d'un système silicaté (Dingwell 1998). Ainsi, malgré les faibles gradients géothermiques caractéristiques des zones de subduction, les magmas se forment à des profondeurs relativement faibles de l'ordre de quelques centaines de kilomètres, ce qui correspond typiquement à des pressions d'environ 2 GPa pour des températures avoisinant 1000 °C (Bullard 1984).

Les magmas silicatés hydratés ainsi formés sont relativement peu denses du fait, notamment, de leurs teneurs en eau (environ 2,2 g/cm³, d'après Ochs and Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). Ils remontent alors vers la surface par différence de densité à travers la croûte continentale ; cette dernière présentant une densité moyenne de 2,8 g/cm³. Au cours de leur ascension à travers les failles et fractures de la croûte continentale, les magmas sont plus ou moins contaminés par les roches encaissantes (Bernard-Griffiths *et al.* 1997 ; Wallace et Carmichael 1999). Leurs compositions chimiques évoluent alors progressivement pour devenir généralement acides, calco-alcalines, et de type andésitiques, dacitiques ou encore rhyolitiques (Bullard 1984). Selon différents paramètres comme la composition, la pression ou la température, les teneurs en eau des magmas calco-alcalins sont actuellement estimées entre 2 et 8 p.% environ (Holtz et Johannes 1994 ; Holtz *et al.* 2001).

Lors de l'ascension magmatique, la limite de saturation en eau du magma diminue progressivement avec la pression. Lorsque le seuil critique (niveau d'exsolution) est atteint, l'eau dissoute est expulsée du liquide silicaté, faisant ainsi apparaître deux phases distinctes : une phase aqueuse et une phase silicatée. La densité apparente du magma diminue alors brutalement alors que sa viscosité augmente considérablement (Dingwell *et al.* 1996). De telles modifications des propriétés physiques et mécaniques des magmas sont à l'origine de processus éruptifs généralement très violents (Massol et Jaupart 1999). Ces derniers se traduisent le plus souvent par une expulsion brutale de nuages de matière incandescente et de gaz pouvant atteindre la stratosphère, alors que des coulées pyroclastiques déferlent à plusieurs centaines de kilomètres par heure sur les flancs des volcans. Certaines éruptions majeures récentes peuvent en témoigner, comme celle du Mont St Helens (USA) en 1981, ou encore du Mont Galunggung (Java, Indonésie) en 1982.

2. Aspect géochimique

De nombreux éléments de transition sont présents en plus ou moins grande quantité, généralement à l'état de traces, dans les magmas calco-alkalins (Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Au, etc.). En particulier, le fer représente l'élément de transition largement majoritaire dans ce type de magma, avec des teneurs de l'ordre de 5 à 10 p.% (Monzier *et al.* 1997). Ces différents éléments peuvent jouer un rôle important au niveau des propriétés physiques et structurales des systèmes magmatiques (voir entre autres Dumas *et al.* 1985 ; Hess 1991 ; Navrotsky 1993 ; Dingwell *et al.* 1994 ; Liebske *et al.* 2003). Par ailleurs, en fonction de leurs propriétés atomiques (rayons ioniques, structures électroniques, etc.), ces éléments peuvent en effet adopter différents comportements au sein des magmas (coefficients de partage « liquide silicaté – cristaux » par exemple ; voir entre autres Takahashi 1978 ; Tsang *et al.* 1978 ; Mahood et Hildreth 1983 ; Dostal *et al.* 1983 ; Nash et Crecraft 1985). Plus particulièrement, de nombreuses études ont montré, pour ce type de système magmatique, que les libérations de vapeur d'eau et de gaz (CO₂, H₂S, HCl, HF, etc.) peuvent mobiliser différents éléments comme Cr, Ni, Co, Cu, Zn, ou encore As, Se, Cd, Sn, Hg, Pb, etc. (Symonds *et al.* 1987 ; Taran *et al.* 1995 ; Nho *et al.* 1996 ; Allen *et al.* 2000). Il est alors possible de déterminer des coefficients de partage entre les liquides silicatés et les solutions aqueuses exsolvées (Webster *et al.* 1989 ; Ayers et Eggler 1995 ; Kogiso *et al.* 1997 ; Schafer *et al.* 1999 ; Bai et Koster van Groos 1999 ; Bureau *et al.* 2000) ; de telles informations étant essentielles, notamment pour la compréhension des mécanismes géochimiques liés à la formation de gisements métallifères en conditions hydrothermales (Fe, Cu, Pb, Zn, mais aussi W, Mo, Bi, Sn, Au, Ag, etc. ; Bernard 1985 ; Symonds et Reed 1993 ; Hedenquist et Lowenstern 1994 ; Taran *et al.* 2001).

Toutefois, les interactions entre l'eau et les éléments de transition au sein du liquide silicaté à haute température et haute pression restent à ce jour mal connues, et les nombreuses études *in situ* réalisées dans ce domaine consistent principalement à la caractérisation physique et structurale de systèmes anhydres. Certaines études récentes ont cependant permis de mettre en évidence divers effets de la teneur en eau sur l'environnement structural d'éléments de transition dans des verres silicatés en conditions ambiantes (entre autres, Ti : Farges et Brown 1997 ; Co et Ni : Nowak et Keppler 1998 ; Fe : Wilke *et al.* 1999). Nous pouvons noter en particulier un changement radical de la structure locale autour du nickel en fonction de la teneur en eau dans différents verres silicatés (voir Chapitre 1 ci-après) ; cet

élément de transition présentant un comportement fortement compatible au cours de phénomènes de cristallisation fractionnée. En revanche, dans le cas du zirconium (élément de transition incompatible), aucun effet majeur dû à la teneur en eau n'a pu être observé sur son environnement structural local (Farges et Rossano 2000).

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons donc en particulier au comportement de ces deux éléments modificateurs de réseau, le nickel et le zirconium, dans différents types de systèmes silicatés. En particulier, nous aborderons des systèmes anhydres puis hydratés dans les conditions ambiantes de température et de pression, avant de caractériser ces mêmes systèmes hydratés dans des conditions dites *in situ*, à haute température et haute pression. Une telle approche expérimentale permettra, entre autres, de mieux caractériser le comportement structural de ces métaux de transition dans des conditions proches des conditions naturelles, mais aussi de mieux caractériser les effets de trempe pour ce type de système magmatique.

Par ailleurs, l'étude du nickel présente de nombreux intérêts. Tout d'abord, ce métal présente un caractère « stratégique » majeur du point de vue des exploitations minières, du fait de son importante hétérogénéité de répartition à l'échelle du globe et de son importance économique, tant pour des produits de grande consommation que pour des produits de haute technologie. Ensuite d'un point de vue géochimique, le nickel présente des caractéristiques (rayon ionique et structure électronique) suffisamment proche de celles du fer (II) pour permettre une première approximation « raisonnable » (Burns 1993). Il est donc possible d'envisager, par l'étude du nickel, une meilleure compréhension du rôle structural majeur du fer dans les magmas hydratés ; l'étude de ce dernier présentant de nombreuses difficultés expérimentales, liées entre autres à sa forte tendance à l'oxydation.

3. Aspect géophysique

La viscosité et la teneur en composés volatils des magmas représentent les facteurs les plus importants contrôlant le caractère « explosif » des éruptions volcaniques (Blake 1984 ; Tait *et al.* 1989 ; Papale *et al.* 1998 ; Neri *et al.* 1998 ; Papale *et al.* 1999 ; Papale et Polacci 1999). Pour les magmas visqueux et riches en eau, caractéristiques du volcanisme d'arc, les modèles actuels d'ascension magmatiques sont principalement basés sur deux régimes distincts (voir Fig. 2 ; Melnik 2000 ; Simakin et Botcharnikov 2001).

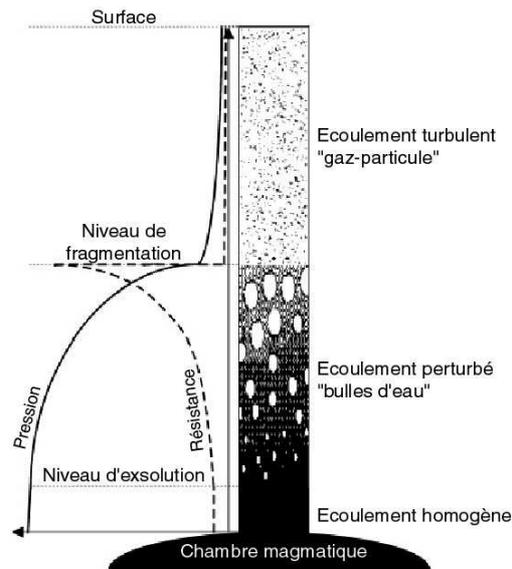


Fig. 2 – Modèle d'écoulement de magmas visqueux hydratés montrant l'évolution de la pression et de la résistance du matériau en fonction de la profondeur pour une ascension magmatique de type « explosive » ; d'après Melnik 2000.

Le premier régime correspond à une diminution progressive de la pression, alors que la viscosité, et donc la résistance du matériau, augmente. Ces paramètres évoluent de façon continue jusqu'à un niveau de fragmentation, correspondant à la rupture du magma visqueux sous l'effet de la poussée verticale des bulles d'eau exsolvées. Le deuxième régime correspond alors à l'écoulement turbulent, jusqu'à la surface, d'un mélange « gaz-particule » pour des conditions de pression et de résistance quasi-totalement relaxées.

Ce type de modèle permet de justifier le caractère « explosif » de certaines éruptions. Cependant, l'évolution du magma en profondeur reste encore mal connue. En effet, il est possible de considérer la première phase d'ascension en deux sous-régimes distincts (écoulement homogène et écoulement perturbé) séparés par un niveau d'exsolution de l'eau (voir Fig. 2) ; la nature de cette transition n'étant pas clairement caractérisée à ce jour. Une approche structurale des magmas silicatés hydratés à haute température et haute pression peut alors présenter un intérêt fondamental au niveau de la compréhension des processus d'hydratation des magmas ainsi que de mécanismes de formation de l'eau moléculaire à l'échelle nanométrique (Toramaru 1995). Nous aborderons dans ces travaux l'aspect structural des magmas hydratés, localisé au voisinage d'éléments de transition. Nous nous intéressons tout particulièrement au nickel, considéré comme analogue du fer, et donc présentant un intérêt fondamental de part sa forte concentration dans les systèmes magmatiques. Par ailleurs, nous aborderons l'étude de deux éléments majeurs présents dans

les magmas volcaniques : le silicium et l'aluminium. La caractérisation structurale autour de ces éléments est effectuée de manière indirecte par l'étude d'éléments dits « analogues » : le germanium et le gallium, respectivement. Dans ce cas, l'utilisation d'éléments analogues est essentiellement liée à des difficultés expérimentales (trop faibles énergies d'excitation des seuils K de Si et Al par rapport aux dispositifs expérimentaux utilisés ; voir ci-après).

Une meilleure compréhension des interactions entre l'eau et les éléments majeurs permettra alors de mieux contraindre les propriétés physiques des magmas en régime d'écoulement homogène. En particulier, une telle étude peut permettre de tenter de répondre à une question encore très discutée à ce jour : L'eau sous forme moléculaire ou hydroxyle, a-t-elle, ou non, un effet dépolymérisateur au sein de la structure des magmas volcaniques ?

4. Démarche expérimentale

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer les systèmes chimiques d'intérêts par rapport aux magmas volcaniques typiques des zones de subduction. Nous étudierons en particulier des matrices de compositions chimiques simplifiées (ou analogues) présentant différents degrés de polymérisation dans le système binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Ensuite, nous étudierons des systèmes plus complexes, fortement polymérisés, constitués du mélange ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (type « albite ») ou encore quaternaire $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (type « haplorhyolite ») en proportions variables. Ces différents systèmes chimiques seront « dopés » en éléments en traces pour des concentrations d'environ 2000 ppm à quelques pourcents. L'étude sera particulièrement focalisée sur le comportement du nickel, cependant d'autres éléments, comme le zirconium, le gallium et le germanium seront abordés. Enfin, des teneurs en eau pouvant aller jusqu'à la saturation du système chimique seront prises en considération.

Après avoir caractérisé les différents systèmes chimiques dans les conditions ambiantes, des dispositifs expérimentaux seront mis en œuvre de façon à reproduire les conditions *in situ* de température et de pression présentes dans les chambres magmatiques. Pour cela, nous utiliserons tout d'abord un système de four à « fil chauffant » en platine (Richet *et al.* 1993) permettant de porter les échantillons jusqu'à des températures d'environ 1400 °C. Ensuite, le système de presse « Paris-Edinburgh » (Klotz *et al.* 1994) sera utilisé dans le but de coupler les effets de température et de pression (environ 1000 °C pour quelques GPa). Finalement, nous utiliserons un système de cellule à enclumes diamants (Bassett *et al.*

1993) permettant de coupler les effets de température et de pression, mais aussi de contenir l'échantillon hydraté dans un milieu confiné et étanche.

La caractérisation de l'environnement structural local autour d'un élément particulier, présent en faible concentration dans des géomatériaux de type « amorphe » comme les verres ou les magmas, n'est envisageable que par l'utilisation de certaines méthodes spectroscopiques. Pour cette étude, nous utiliserons principalement la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS ; X-ray Absorption Fine Structure). En effet, cette technique d'analyse est sélective chimiquement et s'avère particulièrement adaptée pour la caractérisation structurale locale autour d'un élément donné, quel que soit le degré de cristallinité du matériau étudié (Brown *et al.* 1988 ; Brown *et al.* 1995 ; Henderson *et al.* 1995). Elle permet, en outre, d'identifier le nombre de coordinence, les distances interatomiques et le degré de désordre autour d'un type d'atome particulier (Teo 1986). De plus, le développement récent de l'analyse du signal EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) par transformation continue en ondelettes (Muñoz *et al.* 2003) permet une identification directe des différentes contributions, et ainsi des différents types d'atomes présents dans chaque « sphère » de coordinence.

L'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X couplée à des dispositifs expérimentaux tels que les cellules à enclumes diamants pose de nombreux problèmes expérimentaux. En effet, en fonction de l'énergie requise pour le faisceau incident de rayons X, ce dernier est plus au moins fortement absorbé par les diamants, introduisant ainsi un bruit statistique et parfois même des distorsions du signal expérimental. Les énergies d'excitation des seuils *K* du silicium, de l'aluminium et du fer sont relativement faibles et ne permettent généralement pas des analyses dans de telles conditions expérimentales ; justifiant ainsi l'utilisation d'éléments analogues. Nous nous intéresserons, pour les divers éléments étudiés, à l'environnement structural à courte distance grâce, notamment, à l'enregistrement de spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cependant, nous tenterons aussi de caractériser l'environnement structural à moyenne distance par l'utilisation de spectres EXAFS. Enfin, nous utiliserons une propriété particulière de la partie XANES des spectres d'absorption (relative au saut d'absorption des spectres) afin d'effectuer des mesures *in situ* des concentrations en nickel dans les phases aqueuses et silicatées, ainsi que de la densité des échantillons « magmatiques » analysés.

Chapitre I :
Systemes chimiques et dispositifs
experimentaux

1. Compositions analogues

1.1. Généralités

D'un point de vue thermodynamique, un verre silicaté est défini par une variation caractéristique de volume (V) ou d'enthalpie (H) que subit un liquide à haute température lorsqu'il est progressivement refroidi (voir Fig. I.1).

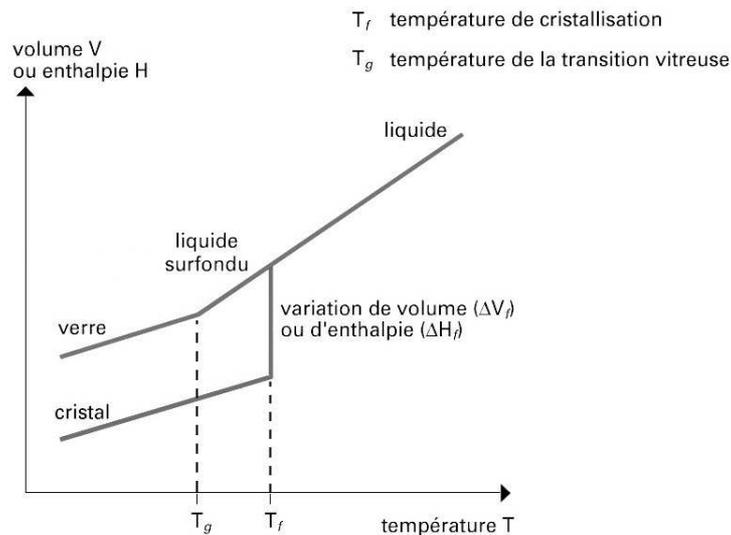


Fig. I.1 – Variation de volume ou d'enthalpie en fonction de la température au cours du refroidissement d'un liquide silicaté.

Généralement, lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, le liquide silicaté cristallise à une température T_f caractéristique d'une composition chimique donnée. La cristallisation correspond alors à une diminution brutale du volume, ainsi que de l'enthalpie du système. Cependant, si la diminution de température est suffisamment rapide, il apparaît une compétition entre la cinétique de cristallisation et la cinétique de refroidissement, de sorte qu'au-delà d'une certaine vitesse de refroidissement (vitesse de trempe), la cristallisation ne puisse s'établir. Un état de « liquide surfondu » se maintient alors dans un certain domaine de température (voir Fig. I.1). Puis, à une température T_g , se produit un changement dans la variation du volume (et d'enthalpie) en fonction de la température. Ce changement correspond au passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux ; il correspond à la transition vitreuse (Richet et Bottinga 1984). La température de transition vitreuse n'est pas constante. En effet, pour un même composé, elle dépend largement de la vitesse de trempe, et est d'autant plus élevée que cette vitesse est plus grande. La température de transition vitreuse

traduit donc « l'histoire thermique » d'un verre, et à une importance capitale en ce qui concerne ses propriétés physiques (Richet et Bottinga 1986).

À la température de transition vitreuse, la structure du liquide surfondu est « figée ». Le verre conserve donc une organisation structurale correspondant à une température relativement élevée. L'entropie du système est alors supérieure à celle du produit cristallisé. En effet, une entropie excédentaire correspondant au désordre configurationnel, dite « entropie configurationnelle » (Richet 1984), a été bloquée à T_g , au moment de la formation du verre. Par ailleurs, l'énergie libre du verre est aussi supérieure à celle du solide cristallisé à la même température. Par conséquent, bien qu'étant souvent très stable d'un point de vue structural, le verre ne se trouve pas dans un état d'équilibre thermodynamique, mais correspond à un système hors équilibre.

Au cours d'une montée en température, la température de transition vitreuse correspond au début de la « relaxation structurale » du verre, cette dernière étant essentiellement fonction du temps à une température donnée et pour une composition chimique donnée (Moynihan 1995 ; Bottinga et Richet 1996 ; Webb et Knoche 1996 ; Webb 1997). Lors de la relaxation structurale, des liaisons atomiques et/ou moléculaires sont continûment brisées et reformées au sein du matériau. Pour des conditions données de température et de pression, la structure moyenne du liquide est alors constante au cours du temps. Cependant, cette structure correspond à un état d'équilibre dynamique, où les structures locales sont continûment modifiées ; ce réarrangement continu des liaisons interatomiques étant en grande partie responsable du caractère fluide des liquides.

D'un point de vue structural, un verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire ne possédant pas d'organisation atomique à grande distance ($> 5 \text{ \AA}$). Toutefois, les verres sont constitués d'unités structurales « rigides » à courte distance ($< 3 \text{ \AA}$). En particulier, les verres d'oxyde silicatés sont constitués d'unités structurales de type SiO_4 plus ou moins distordues ; chaque atome de silicium étant situé au sein d'un polyèdre de coordination tétraédrique constitué d'atomes d'oxygène. Dès 1932, William Zachariasen a formulé un ensemble de règles permettant de contraindre la structure interne des verres. Notons en particulier que dans ce type de matériau, les unités structurales ne peuvent mettre en commun que des sommets, mais jamais d'arêtes ni de faces.

La composition chimique la plus simple pour un verre silicaté est celle de la silice pure (SiO_2). Dans une telle structure, chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. La principale différence par rapport à l'état cristallin consiste en une plus grande possibilité de variation au niveau des angles entre les différents tétraèdres. La Figure I.2 représente schématiquement l'agencement des tétraèdres SiO_4 au sein d'une structure vitreuse de type SiO_2 .

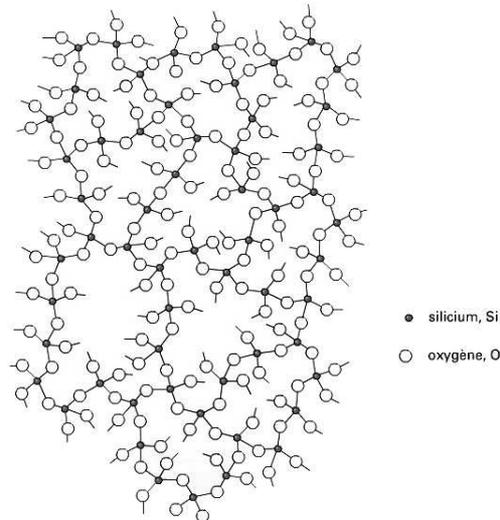


Fig. I.2 – Représentation schématique (coupe à 2D) de la structure d'un verre de silice (SiO_2).

L'absence de périodicité qui caractérise les verres les rend peu compacts. Ils présentent donc des espaces vides ou lacunes permettant d'accueillir divers cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.). Certains atomes d'oxygène restent alors communs à deux polyèdres de coordination de type SiO_4 , ils sont dits « pontants ». D'autres n'appartiennent qu'à un seul polyèdre et sont appelés oxygènes « non-pontants » (voir Fig. I.3).

La proportion d'oxygènes pontants par rapport aux oxygènes non-pontants permet de déterminer un degré de polymérisation pour le verre, sachant que lorsque tous les oxygènes sont pontants, le verre est 100 % polymérisé. L'état de polymérisation d'un verre d'oxyde dépend d'une part des types de cations présents dans la structure, et d'autre part de leurs quantités. En effet, en fonction de leurs tailles et de leurs structures électroniques, certains cations ont un rôle de « formateur de réseau » (FR) et tendent à polymériser la structure, alors que d'autres sont des « modificateurs de réseau » (MR) et tendent à la dépolymériser. La catégorie d'un atome, pour une paire cation-oxygène donnée, est déterminée en fonction de la « force de liaison » (s), définie par Brown et Altermatt (1985) de la façon suivante :

$s = \exp[(R_0 - R)/0,37]$; où R est la distance interatomique, et R_0 une valeur tabulée pour chaque type de liaison. Les atomes formateurs de réseau sont caractérisés par une force de liaison comprise entre $3/4$ et $5/4$, alors que les modificateurs de réseau ont des forces de liaison inférieures à $3/4$. Par ailleurs, nous pouvons distinguer une autre catégorie d'éléments dits « modificateurs intermédiaires », pouvant intervenir, parfois dans le même matériau, à la fois comme formateurs et comme modificateurs. Le degré de polymérisation d'un réseau vitreux est alors déterminé par le « nombre d'oxygène non-pontant par tétraèdre » (NBO/T ; Non-Bridging Oxygen per Tetrahedron). Connaissant la composition chimique du verre étudié, le paramètre NBO/T peut être calculé de la façon suivante (Mysen 1988) : $NBO/T = 2(\sum O/\sum FR) - 4$. Les différentes unités structurales (clusters) SiO_4 sont alors notées Q_n , où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre ($n = 4 - NBO/T$).

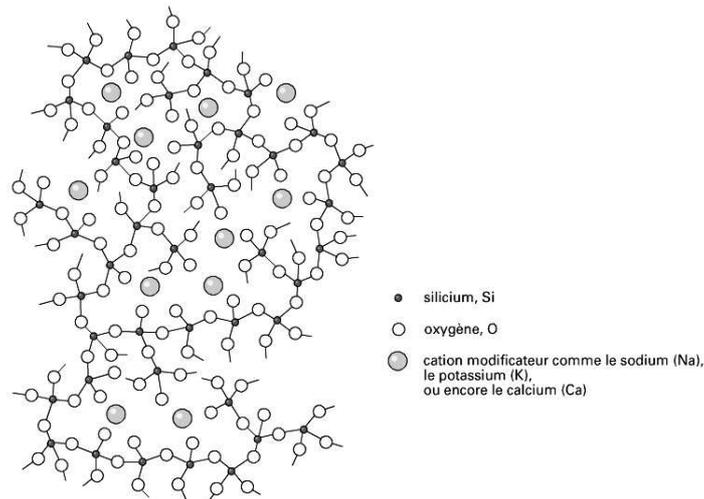


Fig. I.3 – Représentation schématique à 2D de la structure d'un verre de type SiO_2 contenant des atomes modificateurs de réseau (Na, K, Ca, etc.).

Notons que dans la silice amorphe (SiO_2), tous les tétraèdres SiO_4 sont reliés entre eux pour former des anneaux de différentes tailles, composés de 3, 4, 5 ou 6 tétraèdres (Mysen 1988 ; Zotov et Keppler 1998a). Ces différents types d'agencement représentent l'ordre à moyenne distance de la structure. Par ailleurs, l'ajout de cations modificateurs de réseau (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.) tend à dépolymériser le réseau vitreux et ainsi à diminuer significativement la taille de ces domaines (Greaves *et al.* 1981 ; Mysen 1988 ; Maekawa *et al.* 1991a ; Chemarin et Champagnon 1999).

Généralement, les différents types de verres sont nommés en utilisant une nomenclature abrégée. Par exemple, l'oxyde de sodium (Na_2O) s'écrit simplement « N »,

l'oxyde de silicium (SiO_2) s'écrit « S », l'oxyde de calcium (CaO) s'écrit « C », etc. Un verre de composition NS4 signifie donc $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_4$.

1.2. Verres silicatés

1.2.1. Aspects structuraux

Les silicates de sodium sont souvent utilisés comme une première approximation, fortement simplifiée, des magmas naturels. Leurs structures sont majoritairement constituées d'espèces Q_4 et Q_3 (Mysen 1988 ; Maekawa *et al.* 1991a, 1991b ; Zotov et Keppler 1998a). En particulier, depuis une structure très polymérisée (de type NS9) vers une structure fortement dépolymérisée (de type NS2), le rapport Q_4/Q_3 décroît, respectivement, d'environ 2,33 à 0,12 (Maekawa *et al.* 1991a) ; traduisant une nette augmentation des espèces Q_3 dans les verres faiblement polymérisés. Dans ce type de verre, les atomes de sodium se trouvent essentiellement en coordinence 6 (voir Greaves *et al.* 1981 ; Calas *et al.* 1987 ; Stebbins 1995).

Lorsqu'on ajoute de l'aluminium à la structure, ce dernier se localise essentiellement en site tétraédrique (McKeown *et al.* 1984 ; Kirkpatrick *et al.* 1986 ; Calas *et al.* 1987) et présente un comportement de formateur de réseau. Par ailleurs, les cations Al^{3+} permettent de compenser les charges des cations Na^+ , et ainsi de polymériser la structure. Par conséquent, un verre de type « albite » ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), contenant la même proportion de sodium et d'aluminium, est complètement polymérisé. Cependant, une faible proportion d'oxygènes non-pontants a pu être observé pour des verres de composition de type anorthite, et n'est pas exclue pour les verres albitiques (Stebbins *et al.* 2001). Dans ce type de verre, les tétraèdres AlO_4 sont préférentiellement inclus dans des anneaux composés de 3 clusters (Henderson *et al.* 1985) et sont exclusivement reliés à des tétraèdres SiO_4 (Stebbins *et al.* 2001).

Afin de se rapprocher davantage des compositions naturelles de verres volcaniques, du potassium peut être ajouté à la structure. Généralement, des mélanges d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), d'orthose (KAlSi_3O_8) et de quartz (SiO_2) sont réalisés en proportions variables afin d'obtenir des verres de type « haplorhyolite » très fortement polymérisés (le préfixe « haplo » traduit ici l'absence de fer dans l'échantillon). D'un point de vue structural, le potassium joue un rôle similaire au sodium. Cependant dans le cas du potassium, le rapport de la valence sur le rayon ionique augmente légèrement, ce qui tend à favoriser sensiblement les espèces Q_4 par rapport aux Q_3 (Mysen 1988 ; Maekawa *et al.* 1991a).

1.2.2. Effets de l'eau

L'ajout d'eau au sein de la structure affecte de façon importante les propriétés physiques des verres silicatés. Notamment, la très faible masse atomique de l'hydrogène tend à abaisser significativement la densité des verres au-delà d'une certaine quantité d'eau (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). D'une façon générale, l'eau est systématiquement présente sous deux formes distinctes dans les verres silicatés : des groupements hydroxyles (OH), et des molécules H₂O (Stolper 1982). Plus particulièrement, l'espèce OH est dominante en dessous d'une quantité totale d'eau de 2 p.% environ (Schmidt *et al.* 2001). En revanche au-delà de cette valeur, l'eau sous forme moléculaire (H₂O) devient largement majoritaire ; la quantité de OH ne dépassant pas les 2 à 4 p.% selon les différents types de compositions (Maekawa *et al.* 1998 ; Schmidt *et al.* 2001). La Figure I.4 présente l'évolution des teneurs en groupements OH et H₂O en fonction de la teneur totale en eau au sein d'un verre de type albite.

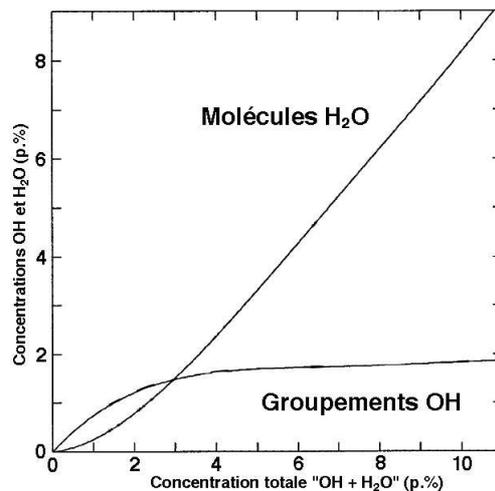


Fig. I.4 – Spéciation de l'eau en fonction de la teneur totale en eau pour des verres de type albite ; d'après Schmidt *et al.* 2001.

L'hydratation d'un verre légèrement dépolymérisé entraîne une dépolymérisation accrue de la structure vitreuse, indépendamment de la teneur en aluminium (Robert *et al.* 2001). La dépolymérisation s'effectue alors selon deux régimes distincts. En dessous d'environ 5 p.% d'eau, les liaisons Q₄-O-Q₄ sont cassées préférentiellement pour former des Q₄-O-Q₃ et des groupements silanols (Si-OH). En revanche au-delà de cette valeur, ce sont surtout les groupements Q₄-O-Q₃, et plus modérément les Q₃-O-Q₃, qui sont brisés préférentiellement, formant ainsi des espèces Q₂ (Kümmerlen *et al.* 1992 ; Zotov et Keppler

1998b). Dans ce type de verre, la teneur en eau affecte sensiblement l'environnement du sodium qui tend vers une sphère de coordination plus régulière (Zotov *et al.* 1996).

Les mécanismes d'hydratation de compositions vitreuses de type albite ou haplorhyolite présentent une légère différence au niveau des teneurs relatives en OH et H₂O, mais restent globalement très similaires (voir Withers et Behrens 1999). Cependant, pour ces types de verres fortement polymérisés, deux théories s'opposent. En effet, selon Kohn *et al.* (1998), l'hydratation d'un verre complètement polymérisé ne semble pas dépolymériser le réseau vitreux, mais tend au contraire à ordonner la structure. Les liaisons T–O–T (T pour tétraèdre et O pour oxygène) ne sont donc pas brisées pour former des liaisons T–OH comme dans le cas des verres dépolymérisés. Cependant, l'environnement proche des atomes de sodium évolue régulièrement avec la teneur en eau, suggérant une association directe de type Na–OH et Na–H₂O (Kohn *et al.* 1998). En revanche, cette théorie est contestée par différents auteurs, proposant une dépolymérisation du réseau vitreux qui tendrait à favoriser les liaisons de type Al–OH, et éventuellement Si–OH (voir McMillan 1994).

1.3. Liquides silicatés

1.3.1. Propriétés

De nombreuses études ont permis de déterminer la viscosité des liquides silicatés en fonction de la composition (entre autres, Bottinga et Weill 1972 ; Richet 1984 ; Dingwell et Webb 1989 ; Bottinga *et al.* 1995 ; Hess *et al.* 1996, Hess *et al.* 2001). Notamment, ces différents auteurs ont montré que l'augmentation de la teneur en silice, de même que l'augmentation de la teneur en potassium par rapport au sodium, tend à augmenter la viscosité des liquides. Par ailleurs, en fonction de la composition du système, la pression peut affecter de différentes manières la viscosité des silicates fondus (Kushiro *et al.* 1976 ; Scarfe *et al.* 1979). Plus particulièrement, la pression affecte de manière différente la viscosité selon le degré de polymérisation du système. Pour des systèmes ayant une valeur de NBO/T > 2, une augmentation de la pression entraîne une diminution sensible de la viscosité, alors que pour des valeurs de NBO/T < 2, l'augmentation de la pression tend à augmenter sensiblement la viscosité (Bottinga et Richet 1995). De plus, dans des systèmes fortement polymérisés, la pression a un effet plus important sur les compositions hydratées que sur les compositions anhydres (Liebske *et al.* 2003). Enfin d'une manière plus générale, la densité des liquides silicatés augmente régulièrement avec la pression (Knoche et Luth 1996).

1.3.2. Aspects structuraux

Dans les systèmes de type silicates de sodium, l'environnement à courte distance autour des atomes majeurs Si et Na ne présente quasiment aucun changement lors de la transition entre verre et liquide surfondu (Zotov *et al.* 1998). Cependant, la relaxation structurale affecte très fortement l'ensemble du réseau vitreux ; la quantité d'espèces Q_3 diminuant à l'avantage des espèces Q_2 et Q_4 selon la réaction : $2Q_3 \rightarrow Q_2 + Q_4$ (Maekawa et Yokokawa 1997 ; Farnan 1998 ; Mysen 1999). En particulier, pour les compositions fortement polymérisées cette réaction s'intensifie lorsque la teneur en aluminium augmente (Mysen 1996 ; Mysen 1999). Par ailleurs lors de la relaxation structurale, la coordinence moyenne des atomes de sodium reste à peu près constante à des valeurs de 6 à 7 pour des faibles degrés de polymérisation (Stebbins 1995), alors que pour des forts degrés de polymérisation, elle augmente sensiblement jusqu'à des valeurs de 7 à 8 (Stebbins *et al.* 1995 ; Maekawa *et al.* 1997).

1.3.3. Effets de l'eau

L'eau affecte de façon importante les propriétés physiques des liquides silicatés. Divers paramètres comme la composition chimique, la température et la pression modifient sa solubilité (Moore *et al.* 1998 ; Webster *et al.* 1999 ; Mysen et Acton 1999 ; Holtz *et al.* 2000 ; Behrens et Jantos 2001) qui, d'une façon générale, augmente avec la pression, la température, et lorsque la teneur en silicium diminue (McMillan 1994). La teneur en eau d'un verre silicaté affecte en particulier sa température de transition vitreuse, qui diminue selon une allure en logarithme négatif pour des teneurs en eau croissantes (Dingwell 1998). D'autre part, assumant le fait que la cinétique d'exsolution de l'eau soit particulièrement lente aux alentours de T_g (Richet *et al.* 1996), de nombreuses études ont montré que la teneur en eau abaisse considérablement la viscosité des liquides silicatés (Dingwell *et al.* 1996 ; Davis 1998 ; Romano *et al.* 2001 ; Whittington *et al.* 2001). D'une façon générale, lorsque la température augmente, la quantité de groupements hydroxyles augmente au détriment de l'eau moléculaire selon la réaction : $H_2O + O \rightarrow 2OH$ (Nowak et Behrens 1995 ; Holtz *et al.* 1996 ; Ihinger *et al.* 1999).

Le développement d'une cellule à enclumes de diamants pour des études en conditions hydrothermales (Hydrothermal Diamond Anvil Cell ; HDAC ; Bassett *et al.* 1993) a permis une nouvelle approche expérimentale des magmas silicatés hydratés (Shen et Keppler 1997). Cette technique, originellement conçue pour l'étude de fluides hydrothermaux en milieu

confiné (environ 400 °C pour quelques centaines de MPa), permet une utilisation jusqu'à des conditions maximales de 800 à 1000 °C pour des pressions d'environ 2 GPa. Il est alors possible d'étudier des échantillons de verre silicaté en équilibre avec une phase aqueuse, au-delà des zones de transition vitreuse. Grâce à un accès visuel direct de l'échantillon, ce type d'expérience a permis de mettre en évidence l'existence d'une troisième phase correspondant à la miscibilité complète à haute température et haute pression entre la phase fluide et la phase silicatée (Shen et Keppler 1997 ; Bureau et Keppler 1999). De plus, il est possible d'observer l'apparition et la croissance des bulles d'eau dans le liquide silicaté lors d'une diminution de la température et de la pression (Martel et Bureau 2001). D'autres études ont porté sur la spéciation de la silice dissoute dans l'eau à haute pression et haute température (Zotov et Keppler 2000 ; Zotov et Keppler 2002). Finalement, l'application de différentes méthodes spectroscopiques (notamment la spectroscopie infrarouge) a permis de caractériser la spéciation de l'eau *in situ*, confirmant ainsi la réaction : $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ dans les magmas hydratés (Shen et Keppler 1995 ; Sowerby et Keppler 1999).

2. Éléments de transition

2.1. Généralités

Les éléments chimiques dits de transition comportent tous, soit à l'état d'élément simple, soit dans un état oxydé stable, une sous-couche électronique d partiellement remplie. Ils se caractérisent par une participation des orbitales d à la liaison chimique. Du fait de leur configuration électronique particulière, les éléments de transition perdent facilement leurs électrons périphériques ns . L'ionisation se poursuit généralement par départ d'électrons d pour s'arrêter, selon les cas, aux configurations stables $(n-1)d^0$ ou $(n-1)d^5$. Il en découle que le degré d'oxydation (2+) est souvent très stable, surtout pour les éléments de la première série de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Cependant, plusieurs degrés d'oxydation sont possibles et peuvent coexister au sein d'une même phase, par exemple les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la magnétite (Fe_3O_4).

La majeure partie des propriétés des éléments de transition s'explique à l'aide de la théorie du champ des ligands, qui considère la force des liaisons covalentes entre un atome (ou un ion) de transition « A » et un groupe de x ligands « B » en fonction de la symétrie du complexe « AB_x » formé (Burns 1993). La dégénérescence des cinq orbitales d de A est alors levée d'une énergie Δ_c . En champ octaédrique, les trois orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) sont stabilisées au détriment des deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). En revanche, en champ tétraédrique, les orbitales e sont stabilisées au détriment des orbitales t_2 (voir Fig. I.5).

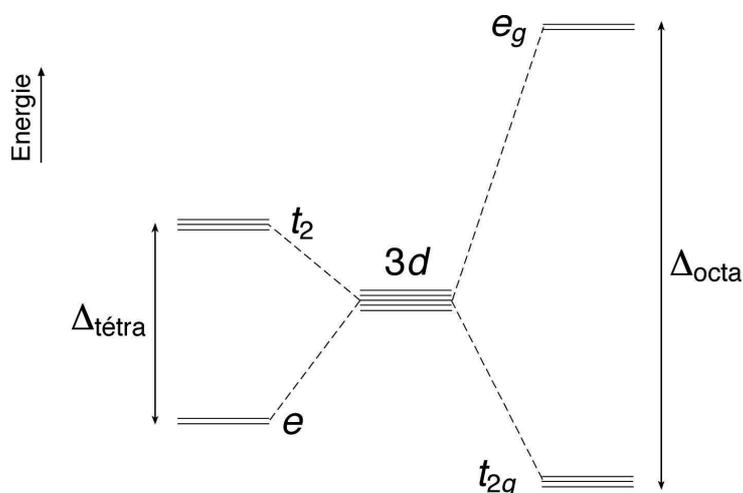


Fig. I.5 – Éclatement des niveaux d'énergies d'une orbitale $3d$ d'un ion de transition sous l'effet du champ électrostatique créé par les ligands en symétrie tétraédrique et octaédrique.

Pour un atome ou un ion A donné, l'éclatement Δ_c dépend de la nature du ligand, et augmente avec la charge de l'ion. Cependant pour un ligand donné, l'énergie Δ_c augmente par passage de la couche 3d à la couche 4d, et dépend en outre de la symétrie de l'édifice, puisque, par exemple, $\Delta_{tétra} = (4/9)\Delta_{octa}$. En présence d'un champ magnétique H , chacun des deux niveaux éclate. Un sous-niveau α peuplé d'électrons de spin « + 1/2 » est stabilisé d'une énergie d'échange Δ_{ex} par rapport au sous-niveau β , peuplé d'électrons de spin « - 1/2 » (voir Fig. I.6).

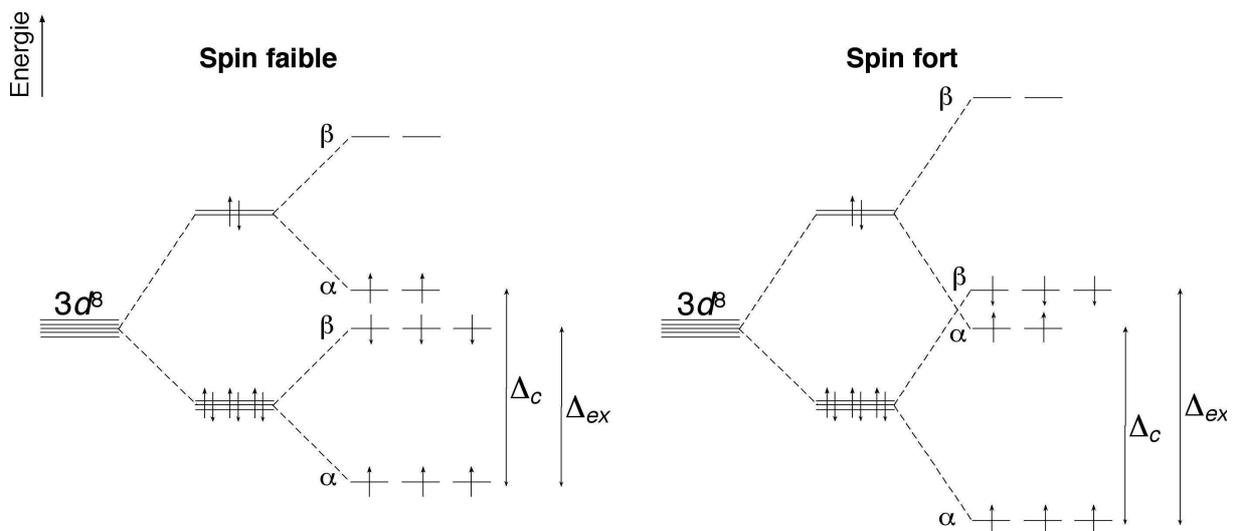


Fig. I.6 – Éclatement des niveaux d'énergies d'une orbitale 3d (exemple de l'ion Ni^{2+}) sous l'effet d'un champ magnétique ; mode « spin faible » et mode « spin fort ».

Selon les valeurs respectives de Δ_c et de Δ_{ex} , la répartition des électrons d'une configuration d^n ($0 < n < 10$) conduit à des valeurs de spin différentes. Lorsque le spin résultant est maximal, le système est dit à « spin fort ». Dans le cas contraire, le spin est minimal et le système comporte un état à « spin faible ». Cependant dans les oxydes, les cations divalents sont essentiellement à spin fort (cas du nickel), alors que les tétravalents sont essentiellement à spin faible (cas du zirconium).

2.2. Spéciation des éléments en « traces »

2.2.1. Cas du nickel

De nombreuses études montrent que dans les verres alcalins, le nickel (II) se trouve essentiellement en coordinence 5, en site distordu de type « bipyramide trigonale » (Gaskell *et al.* 1992 ; Galois et Calas 1993a, 1993b). Cependant, le nombre moyen de coordinence du nickel tend à diminuer sensiblement dans les compositions potassiques, et à augmenter dans

les verres calciques ; ces variations étant relativement peu dépendantes de la concentration en nickel ou encore du degré de polymérisation des verres (Galoisy *et al.* 2001 ; Annexe 1). De plus, les études de Cormier *et al.* (1999) et Galoisy *et al.* (2000) montrent que, indépendamment de sa concentration, le nickel est réparti de façon hétérogène dans les structures vitreuses, formant ainsi des nanodomains « ordonnés » à moyenne distance.

La teneur en eau des verres silicatés modifie considérablement l'environnement structural direct du nickel. Notamment, les verres d'albite présentent un changement brutal de la coordinence du nickel qui passe de 5 vers 6 lorsque la teneur en eau dépasse 4 à 5 p.% (voir Annexe 2). En se basant sur une étude par spectroscopie d'absorption électronique, Nowak et Keppler (1998) observent de larges similitudes entre le spectre enregistré pour le verre d'albite fortement hydraté (> 5 p.%) et le spectre enregistré pour une solutions aqueuse (NiCl₂) dans laquelle le nickel est entouré par des molécules d'eau pour former des complexes du type [Ni(H₂O)₆]²⁺. Cette ressemblance leur suggère alors une complexation du même type au sein des verres silicatés hydratés. Cependant, une étude de l'environnement structural du nickel à moyenne distance, par spectroscopie d'absorption des rayons X, permet de mettre en évidence la présence mixte d'atomes de silicium et de nickel second voisins autour des atomes de nickel, suggérant une localisation du nickel dans un environnement de nanocristallites de type népouite (⁶Ni₃Si₂O₅(OH)₄), talc nickélicifère (⁶Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂) ou autre silicate de nickel hydraté (Annexe 2). Cette nanocristallisation est interprétée comme étant étroitement liée à un effet de trempé, en accord avec le caractère fortement compatible du nickel dans les magmas volcaniques. Dans un verre moins polymérisé de type Na₂Si₃O₇, les vitesses de trempé liées aux conditions de synthèses (environ 200 °C/s) sont suffisamment rapides pour éviter la nanocristallisation du nickel jusqu'à des teneurs en eau de plus de 8 p.% (Annexe 2). Comme dans le cas du verre d'albite, le nickel est en coordinence 6 dans le produit trempé. Cependant une étude de l'arrangement à moyenne distance met en évidence une structure caractéristique d'un environnement structural amorphe (Annexe 2). Ces résultats signifient que les octaèdres NiO₆ sont connectés au réseau tétraédrique, n'excluant pas la possibilité d'oxygènes non-pontants formant des groupements hydroxyles, voire des liaisons faibles avec des molécules d'eau.

Dans les silicates fondus anhydres, le nickel présente une tendance à passer en coordinence 4 dans des compositions faiblement polymérisées comme Na₂Si₂O₅ (Farges *et al.* 1994 ; Calas *et al.* 1995 ; Annexe 1), mais aussi dans des compositions fortement

polymérisées de type haplorhyolite (Keppler et Bagdassarov 1999). Ces résultats mettent en évidence un réarrangement important de la structure locale du nickel au-delà de la température de transition vitreuse, suggérant ainsi que, du point de vue du nickel, l'état vitreux ne soit pas une structure représentative du liquide silicaté. Par ailleurs, aucune information relative à la structure locale du nickel dans des silicates fondus hydratés, n'est actuellement disponible.

2.2.2. Cas du zirconium

Le zirconium (IV) se trouve en coordinence 6 dans la majorité des verres silicatés, indépendamment de la composition ou du degré de polymérisation du verre (Farges *et al.* 1991 ; Farges 1996). Cependant, des clusters de type ZrO_7 et ZrO_8 peuvent coexister en faible proportion avec les ZrO_6 dans des verres fortement polymérisés de type albite ou encore dans des verres naturels (Farges *et al.* 1991 ; Farges et Rossano 2000). De plus, l'étude de l'organisation à moyenne distance autour des atomes de zirconium met en évidence la présence d'atomes de silicium, ainsi que d'aluminium second voisins (Farges et Rossano 2000). Aucune évidence de distribution hétérogène du zirconium dans les verres n'est donc directement observée.

Par ailleurs, l'introduction d'eau dans la structure n'affecte pas de façon évidente l'environnement local du zirconium dans des structures de type albite ou trisilicate de sodium (Farges et Rossano 2000). Le zirconium ne semble donc pas être complexé par des groupements hydroxyles ou molécules d'eau. De même, la relaxation thermique n'affecte pas l'environnement structural direct des atomes de zirconium, qui restent majoritairement en coordinence 6 dans un silicate fondu de composition $Na_2Si_3O_7$ (Brown *et al.* 1995). Cependant, aucune information concernant le comportement *in situ* du zirconium dans les magmas silicatés hydratés n'est à ce jour disponible.

3. Échantillons

3.1. Synthèses

Différents échantillons de verres silicatés ont été synthétisés afin de caractériser l'effet de certains éléments ou encore du degré de polymérisation du réseau sur les propriétés structurales des éléments traces. Plus particulièrement, nous avons abordé l'étude de trois systèmes chimiques mettant en jeu les mélanges d'oxydes suivants : $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Parmi ces différents types de mélanges, nous avons synthétisé des verres de compositions suivantes :

- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ou « NS2 »), $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (ou « NS3 ») et $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (ou « NS4 ») pour les compositions binaires,
- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (verre de type « albite », notés « ALB ») pour le mélange ternaire,
- $\text{Ab}_{47}\text{Or}_{21}\text{QZ}_{32}$ et $\text{Ab}_{21}\text{Or}_{16}\text{QZ}_{63}$ (verres de type « haplorhyolite », notés respectivement AOQ_1 et AOQ_2) pour les mélanges quaternaires ; ou « Ab » signifie albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), « Or » signifie orthose (KAlSi_3O_8) et « Qz » signifie quartz (SiO_2).

Pour la plupart des échantillons synthétisés, des teneurs d'environ 2000 ppm à quelques p.% ont été rajoutées sous forme d'oxydes de nickel (NiO) ou de zirconium (ZrO_2). Enfin, deux protocoles expérimentaux distincts ont été utilisés pour les synthèses de verres anhydres d'une part, et pour les synthèses de verres hydratés d'autre part ; ces derniers pouvant contenir jusqu'à 8 p.% d'eau environ.

3.1.1. Verres anhydres

Les synthèses de verres anhydres consistent en un mélange initial de poudres d'oxydes, dans les proportions voulues, réalisé dans un mortier en agate. Ce mélange est alors placé dans un creuset en platine, lui-même placé dans un four à atmosphère ambiante. Les compositions les plus riches en silicium (haplorhyolites, albite, NS4) sont chauffées à 1600 °C alors que les compositions moins visqueuses comme NS2 et NS3 ne sont chauffées qu'à 1300 °C. Ces mélanges fondent rapidement à de telles températures, cependant, il est nécessaire de chauffer pendant environ 15 heures dans le premier cas, et seulement 2 heures

dans le second, afin d'obtenir une bonne homogénéisation. L'échantillon en fusion est alors trempé très rapidement (environ 400 °C/s) en plaçant la partie inférieure du creuset dans de l'eau à température ambiante.

3.1.2. Verres hydratés

Pour la synthèse de verres hydratés, la première étape de synthèse anhydre est nécessaire. Le verre anhydre synthétisé est alors broyé finement à l'aide d'un marteau-pilon, et deux tamis à 500 et 200 µm permettent de constituer un mélange de poudres à deux fractions. Par ailleurs, une capsule hermétique est réalisée à l'aide d'un tube de platine de 4 mm de diamètre intérieur, 4,4 mm de diamètre extérieur et 3 cm de longueur. Après avoir été aplatie, une des extrémités du tube est sellée grâce à une soudure à l'arc électrique. Une certaine quantité du mélange de poudres est alors déposée dans la capsule à l'aide d'un « entonnoir vibreur ». L'ensemble « capsule-poudre » est pesé précisément avant et après l'ajout d'une goutte d'eau distillée déversée à l'aide d'une microseringue. La partie inférieure (sellée) de la capsule est ensuite placée dans de l'eau à température ambiante afin d'éviter un échauffement, et donc l'évaporation de l'eau située à l'intérieur, lors de la soudure de la partie supérieure. Une nouvelle pesée est effectuée après la soudure, afin de vérifier que l'eau ne s'est pas évaporée. Enfin pour s'assurer de l'étanchéité de la capsule, cette dernière est placée dans une étuve à 100 ou 200 °C pendant quelques dizaines minutes, avant d'effectuer une ultime pesée de contrôle.

La capsule ainsi préparée est placée dans un autoclave à chauffage interne (Internally Heated Pressure Vessel ; IHPV) à haute pression et haute température (voir par exemple Schulze *et al.* 1999). L'échantillon est alors porté à une température de 1200 °C pour une pression de 500 MPa pendant 48 heures. La capsule est maintenue dans la partie chauffante de l'autoclave par un fil de platine ; le milieu transmetteur de pression étant un gaz (Ar). Ainsi, un dispositif électrique permet de rompre ce fil de platine et de faire chuter instantanément la capsule dans une zone refroidie. L'échantillon subit alors une trempe isobarique à un taux d'environ 100 °C/s.

3.2. Caractérisations

Après la synthèse, il est nécessaire de vérifier la composition chimique du verre, ainsi que sa structure générale. Pour cela nous utilisons deux techniques de caractérisations : la microsonde électronique et la spectrométrie Raman.

3.2.1. Microsonde électronique

L'analyse par microsonde électronique permet une caractérisation chimique pour des teneurs minimales de quelques centaines de ppm. Avant chaque analyse, les échantillons sont enrobés dans une résine puis polis progressivement jusqu'à une fraction de 1 μm . Les surfaces sont ensuite métallisées afin d'évacuer les excédants de charges électriques dues à l'impact du faisceau d'électron lors de l'analyse. Pour la plupart des échantillons, les analyses sont faites en avec un faisceau incident légèrement défocalisé, et en bougeant sensiblement l'échantillon de façon à limiter la volatilisation des alcalins. Selon les cas, quatre à dix analyses sont effectuées sur les échantillons afin d'obtenir une statistique de comptage satisfaisante. L'Annexe 3 présente les résultats des analyses chimiques effectuées pour les différents verres utilisés lors de cette étude.

3.2.2. Spectroscopie Raman

3.2.2.1. Principe

Le principe de la spectroscopie Raman repose essentiellement sur un phénomène d'excitation de la matière par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 , généralement situé dans le visible et produit par une source laser. Ce phénomène met en jeu différents modes vibratoires des liaisons moléculaires (Long 1977). La lumière est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace. Lors de la collision entre le photon incident et une molécule, le processus le plus probable est celui d'une diffusion élastique, appelée diffusion de Rayleigh. Dans ce cas, la liaison excitée retourne à son état de vibration initial. La fréquence du rayonnement diffusé correspond donc à celle du faisceau incident (ν_0). Il existe cependant une probabilité plus faible de diffusion inélastique. La fréquence du rayonnement diffusée est alors différente de celle du faisceau incident ; ce phénomène est appelé diffusion Raman. Dans ce cas, le système excité ne revient pas à son état initial. Il y a alors émission de lumière à deux fréquences caractéristiques appelées « Raman Stokes » et « Raman anti-Stokes », correspondant respectivement à $\nu_{\text{rs}} = \nu_0 - \nu_v$ et $\nu_{\text{ras}} = \nu_0 + \nu_v$; la fréquence ν_v représentant la transition entre les différents niveaux d'énergie de vibration. Un spectre Raman présente donc différentes bandes caractéristiques de la liaison chimique excitée, situées symétriquement de part et d'autre de la longueur d'onde excitatrice. Généralement, l'exploitation d'un spectre se fait dans la partie « anti-Stokes ». De plus, les intensités « expérimentales » des spectres, I_{exp} , sont corrigées des effets de température selon la relation suivante (Long 1977) :

$$I = I_{\text{exp}} \times \nu_0^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \times \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4} \quad (\text{I.1})$$

où ν_0 et ν sont, respectivement, les fréquences du rayonnement incident et du rayonnement diffusé (en cm^{-1}) ; h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière, k la constante de Boltzmann, et T la température (en K). Dans le cadre de cette étude, la longueur d'onde « excitatrice » utilisée pour l'acquisition de spectres est $514,32 \text{ nm}$; correspondant à l'émission dans le visible d'un rayonnement vert.

3.2.2.2. Applications

La spectroscopie Raman permet une caractérisation de la structure générale des matériaux. Cette technique est particulièrement sensible à la présence des éléments « majeurs » ; la caractérisation de l'environnement structural des éléments traces restant encore difficile dans les conditions techniques actuelles. Elle permet notamment d'estimer le degré de cristallinité d'un matériau, mais aussi d'identifier des composés amorphes de compositions chimiques différentes (Fig. I.7).

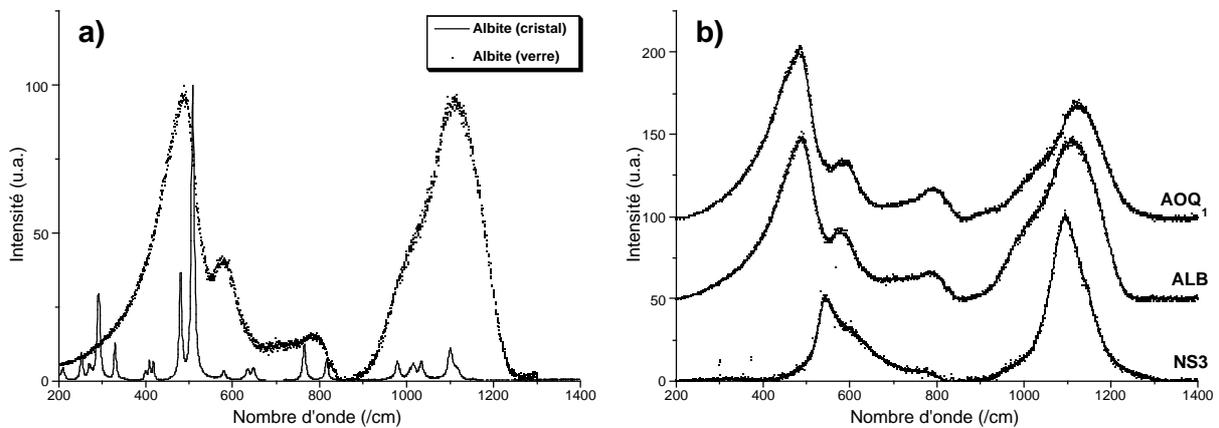


Fig. I.7 – (a) Comparaison entre les spectres Raman d'une albite cristallisée et vitreuse ; (b) signatures spectrales de différents verres synthétisés (NS3, albite et haplorhyolite).

Dans certains cas, les origines de certaines bandes Raman ont été identifiées de façon empirique. Par exemple dans le cas des verres silicatés, la déconvolution spectrale de la bande située entre 900 et 1300 cm^{-1} (Fig. I.7b), en quatre bandes de fonctions gaussiennes, permet de déterminer le degré de polymérisation du verre. En effet, l'aire de chaque bande est proportionnelle à la quantité d'espèce Q_2 , Q_3 ou encore Q_4 présente au sein de la charpente silicatée (voir entre autres, Zotov et Keppler 1998a ; Mysen 1999).

Cette technique permet en outre de déterminer la teneur en eau (OH + H₂O) de verres silicatés hydratés. En effet, la bande située entre 2800 et 3800 cm⁻¹ provient des phénomènes de vibration des liaisons de type OH et H₂O. L'intensité (ainsi que l'aire) de cette bande est donc directement corrélée à la teneur en eau de l'échantillon (Thomas 2000). Cependant, les hauteurs de pics des spectres Raman sont fortement dépendantes des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire, pour la caractérisation d'un échantillon de teneur en eau « inconnue », de baser la mesure sur le spectre d'un composé de référence (dont la teneur en eau est connue), enregistré systématiquement dans les mêmes conditions expérimentales. La Figure I.8 présente des exemples de spectres Raman enregistrés entre 2800 et 3800 cm⁻¹ pour une série de verres d'albite hydratés contenant, en valeurs nominales, 2, 4 et 8 p.% d'eau. Par ailleurs, le spectre d'un verre d'albite hydraté contenant précisément 4,1 p.% d'eau (mesure effectuée par titration « Karl Fischer » ; Annexe 2) est utilisé comme référence (représenté en gris ; Fig. I.8).

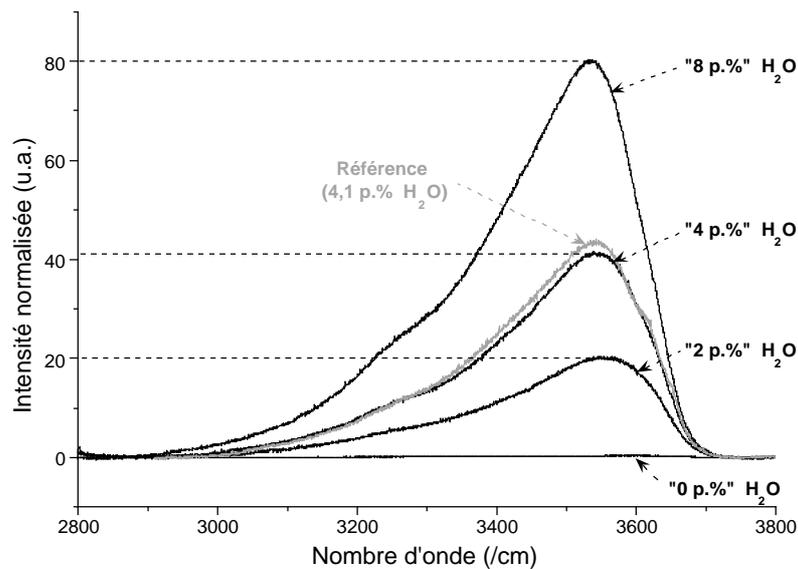


Fig. I.8 – Spectres Raman normalisés enregistrés entre 2800 et 3800 cm⁻¹ pour différents verres d'albites contenant nominativement 0, 2, 4 et 8 p.% d'eau.

La Figure I.8 montre que l'intensité des bandes situées entre 2800 et 3800 cm⁻¹ évolue de façon linéaire avec la teneur en eau. Cependant, selon la spéciation de l'eau (OH/H₂O) dans l'échantillon, la géométrie de cette bande varie sensiblement. Il est donc préférable de baser la mesure de la teneur en eau sur l'aire intégrée de chaque bande spectrale normalisée (voir Fig. I.9). Ainsi, le spectre Raman correspondant au verre dit à « 0 p.% d'eau » présente une bande spectrale dont l'aire intégrée est égale à 131 (voir Fig. I.9a), signifiant qu'une très faible proportion d'eau est présente dans l'échantillon. Cependant, en se basant sur le

composé de référence (voir Fig. I.8) dont l'aire intégrée vaut 12475, nous obtenons une teneur en eau réelle de 0,0 p.% pour cet échantillon ; l'erreur étant estimée à $\pm 0,2$ p.% sur ce type de mesure. Parallèlement, les aires intégrées obtenues pour les échantillons dits à « 2, 4 et 8 p.% d'eau » sont, respectivement, 6015, 11879 et 23227. Ces différentes valeurs traduisent donc des teneurs réelles en eau de $2,0 \pm 0,2$, $4,0 \pm 0,2$ et $7,8 \pm 0,2$ p.%, respectivement (voir Fig. I.9b, c et d)

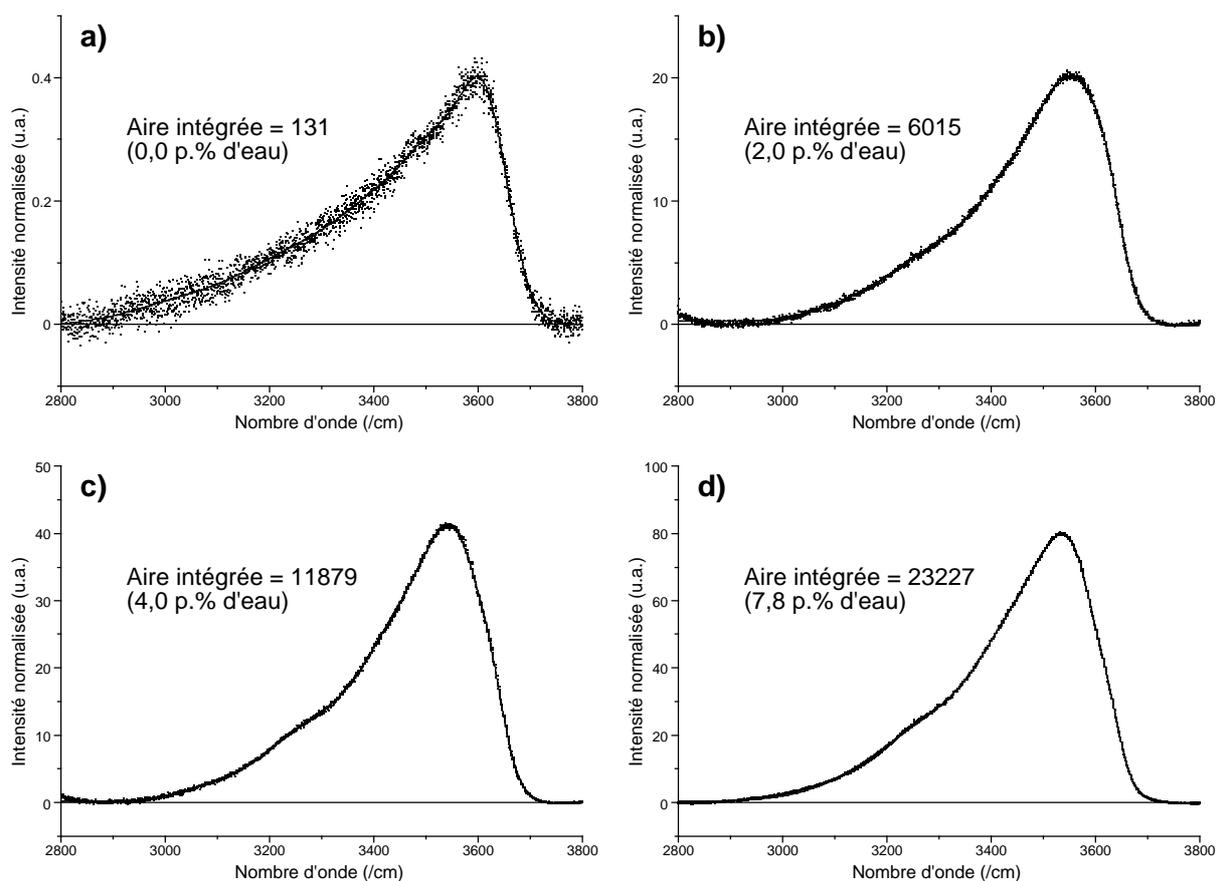


Fig. I.9 – Détermination de l'aire intégrée de spectres Raman normalisés, enregistrés entre 2800 et 3800 cm^{-1} pour des verres d'albite hydratés contenant nominativement, (a) 0 p.% d'eau ; (b) 2 p.% d'eau ; (c) 4 p.% d'eau ; (d) 8 p.% d'eau.

L'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'analyse de la teneur en eau d'un échantillon présente l'avantage d'une grande résolution spatiale (quelques microns). De plus, cette méthode ne nécessite pas d'importante préparation de l'échantillon (par exemple un double polissage pour la spectroscopie infrarouge). Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude d'échantillons très petits de type inclusions vitreuses, ou encore « globules silicatés » présentant une distribution hétérogène de l'eau (eau dissoute avec bulles d'eau exsolvées ; Martel et Bureau 2001 ; Kamenetsky *et al.* 2002).

3.3. Conditionnements

Le conditionnement des échantillons est une étape essentielle, qui permet une étude dans des conditions proches des conditions naturelles (*in situ*) des magmas volcaniques. L'étude de ce type de matériaux présente trois difficultés principales. Tout d'abord, les échantillons doivent être portés à haute température pour permettre la fusion du verre silicaté. Ensuite, ils doivent être confinés jusqu'à des pressions similaires aux pressions réelles auxquelles sont soumis les magmas naturels depuis leur formation en profondeur jusqu'à leur arrivée en surface. Enfin, il est nécessaire de contenir les échantillons en milieu étanche afin de maintenir une certaine quantité d'eau au sein de la structure à haute température et haute pression. Pour ces différentes raisons, nous avons choisi d'utiliser trois types de dispositifs expérimentaux afin d'estimer, par une approche progressive, l'effet de ces différents paramètres sur des échantillons analogues ; chacun des dispositifs mis en œuvre offrant la possibilité d'une utilisation du rayonnement synchrotron pour des expériences *in situ* d'absorption des rayons X. Dans un premier temps, nous avons utilisé un système de four à fil chauffant (Richet *et al.* 1993) permettant de caractériser l'effet de la température. Dans un second temps, nous avons utilisé une presse de type « Paris-Edinburgh » (Klotz *et al.* 1994) afin de caractériser l'effet de la pression seule, mais aussi l'effet couplé pression-température. Finalement, nous avons utilisé un système de cellule à enclumes diamant (Bassett *et al.* 1993) permettant, d'une part, de confiner les échantillons à haute température et à haute pression, et d'autre part de maintenir une quantité d'eau donnée dans une enceinte isochore étanche.

3.3.1. Four à fil chauffant

Le principe du four à fil chauffant repose sur l'utilisation d'un fil métallique de forte résistivité, auquel on applique un courant électrique adapté afin de créer de la chaleur par effet Joule. Les fils chauffants utilisés sont des fils de platine de 1 mm de section, pour environ 7 cm de longueur. Ce système nécessite l'utilisation d'une alimentation électrique stabilisée en courant continu de caractéristiques (10 V ; 100 A). Il permet d'atteindre des températures d'environ 1400 °C. Selon le type de mesure mis en œuvre, deux systèmes de fours peuvent être utilisés. L'un est optimisé pour des mesures en transmission (Fig. I.10), alors que l'autre est optimisé pour des mesures en fluorescences (Fig. I.11). Dans les deux cas, la température est déterminée en effectuant, avant et après les différents cycles de chauffage, des calibrations à l'aide de plusieurs composés à points de fusion connus. L'intensité du courant est mesurée

précisément en effectuant un shunt, qui consiste à mesurer un voltage aux bornes d'une résistance connue ($0,001 \Omega$) intégrée au circuit. Le voltage est mesuré directement aux bornes du fil chauffant. Par ailleurs, le four à design « fluorescence » (Fig. I.11) permet d'utiliser un thermocouple de type S, placé directement au contact de l'échantillon ou à l'intérieur de celui-ci lorsqu'il a été préalablement fondu. Pour ces différentes méthodes, la précision des mesures de température est estimée à $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ensemble du four à design « transmission » (Fig. I.10) repose sur un socle isolant en Téflon. Il présente un fil de platine linéaire, dont la partie centrale est aplatie (section d'environ $0,5 \text{ mm}$) et découpée de façon à diminuer la quantité de matière par rapport au reste du fil. De plus, la partie centrale du fil présente un trou d'environ $0,5 \text{ mm}$ de diamètre, permettant de contenir l'échantillon sous forme de poudre homogène. La section de platine est donc fortement réduite au niveau de l'échantillon. Par conséquent, cette partie du fil est plus résistante et chauffe davantage que le reste. Afin de réaliser des expériences sous atmosphère contrôlée, il est possible de disposer un tube en silice autour du fil de platine, permettant ainsi une circulation de gaz. Ce tube en silice est percé au niveau de l'échantillon afin d'éviter l'absorption du faisceau utilisé pour la caractérisation de l'échantillon.

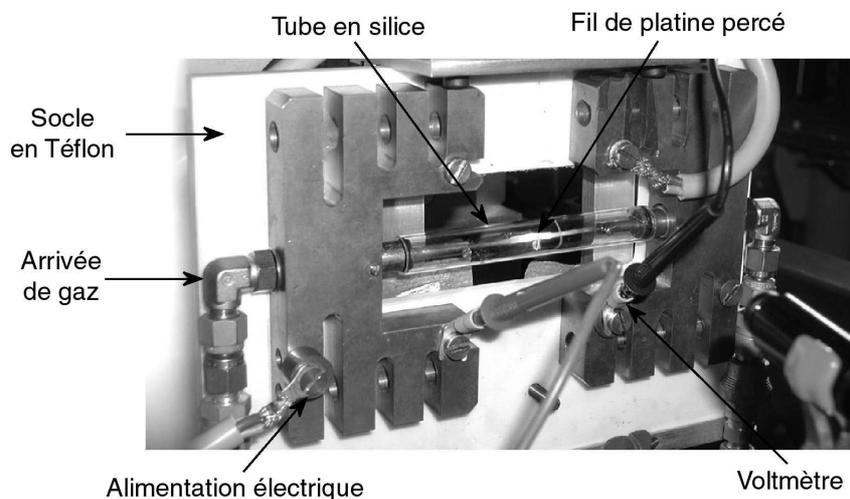


Fig. I.10 – Système de four à fil chauffant optimisé pour des mesures en transmission.

Le four à design « fluorescence » est principalement constitué de deux parties : une tourelle et un boîtier support (voir Fig. I.11). La tourelle dispose d'une circulation interne d'eau permettant de refroidir l'ensemble pendant l'expérience. Elle présente deux plots en titane, isolés du reste de la tourelle par deux gaines en Téflon. Ces plots permettent de transmettre le courant électrique au fil de platine. Comme précédemment, le fil chauffant

présente une section aplatie « résistante » en son centre. Cependant pour ce dispositif, le fil présente une boucle permettant de contenir l'échantillon. La tourelle est alors placée sur son boîtier. Ce dernier présente différentes ouvertures permettant une circulation interne de gaz, le positionnement de détecteurs de fluorescences, et le passage du faisceau jusqu'à l'échantillon.

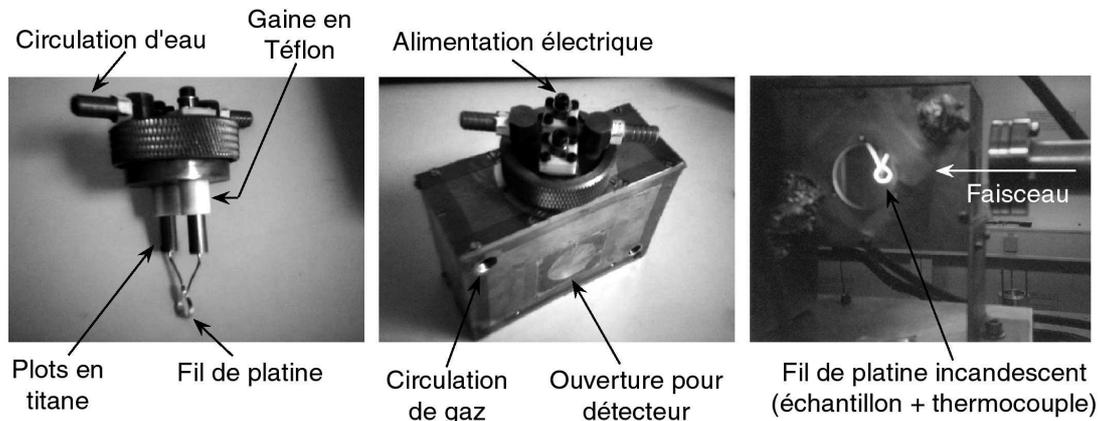


Fig. I.11 – Système de four à fil chauffant optimisé pour des mesures en fluorescence.

3.3.2. Presse « Paris-Edinburgh »

La presse « Paris-Edinburgh » est une presse à compression hydraulique, permettant d'atteindre des pressions d'environ 10 GPa. L'échantillon est disposé, sous forme de poudre, dans un cylindre de nitrure de bore hexagonal (h-BN), lui-même entouré d'un four cylindrique en graphite. L'échantillon cylindrique fait environ 0,8 mm de diamètre sur 2,5 mm de hauteur. L'ensemble est moulé dans un joint en époxy de 7 mm de largeur, et recouvert de deux pastilles de MgO (voir Figure I.12).

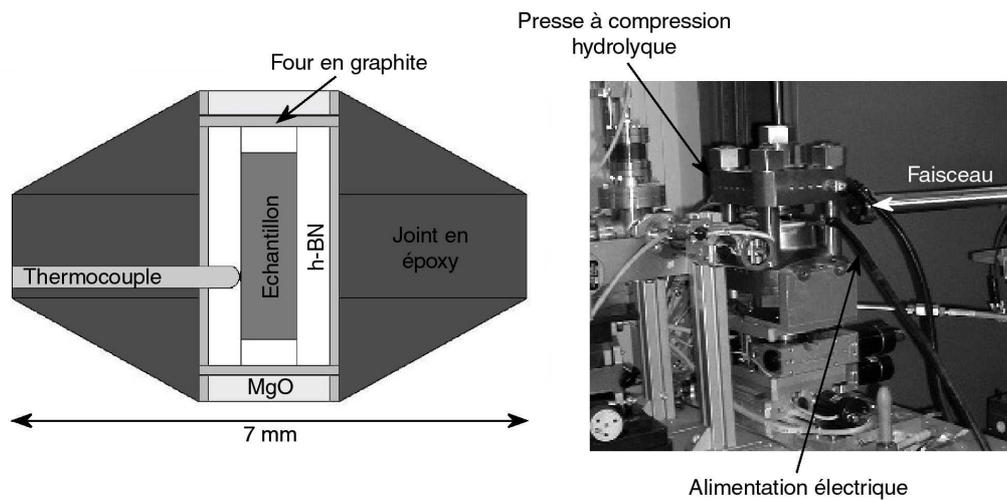


Fig. I.12 – (gauche) Représentation schématique d'une capsule de confinement pour la presse « Paris-Edinburgh » ; (droite) photographie d'une presse « Paris-Edinburgh ».

La montée en température est obtenue par circulation d'un courant de forte intensité à travers le four en graphite très résistant. Pour cela, on utilise une alimentation électrique stabilisée en courant continu ayant les caractéristiques (10 V ; 100 A). Les températures sont généralement mesurées à l'aide d'un thermocouple de type K placé directement en contact avec l'échantillon. Cependant, lorsque les systèmes chimiques étudiés sont trop réactifs, il est possible d'utiliser des courbes de calibrations empiriques préétablies pour une pression donnée. Ce système de chauffe permet d'atteindre des températures supérieures à 1000 °C ; l'incertitude sur les températures ne dépassant pas 10 °C.

4.3.3. Cellule à enclumes diamant type « Bassett »

La cellule à enclumes diamant de type « Bassett » (Fig. I.13a) est une cellule hydrothermale à chauffage externe. Son principe repose sur l'utilisation de deux diamants taillés, de 1,5 mm de hauteur, ayant des tablettes de 1 mm de diamètre. Ces diamants sont disposés selon le schéma de la Figure I.13b.

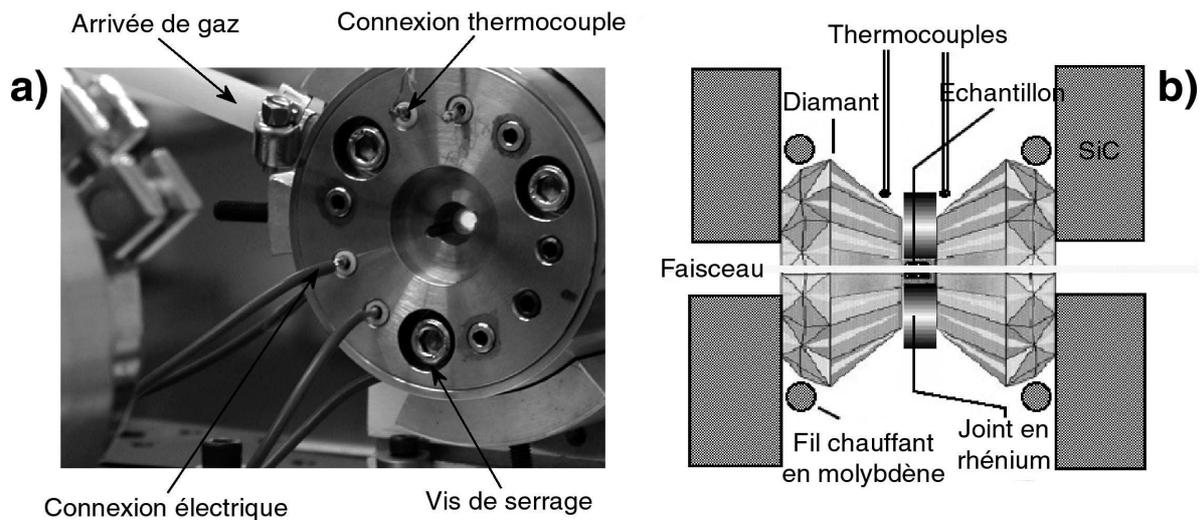


Fig. I.13 – (a) Photographie d'une cellule à enclumes diamant de type « Bassett » ; (b) représentation schématique d'une cellule à enclumes diamant.

L'alignement des diamants est possible grâce à deux supports en pyrophyllite permettant un mouvement, l'un par translation et l'autre par rotation (Fig. I.14). De plus, Le chauffage est obtenu à l'aide de fils chauffants en molybdène, enroulés autour des supports de diamants constitués de carbure de silicium (SiC). Les ensembles, « diamant – support SiC – four Mo », sont maintenus sur les socles en pyrophyllite à l'aide d'un ciment d'alumine. Chacun des fils chauffant est alimenté par un générateur stabilisé en courant continu indépendant, de caractéristique (20 V ; 20 A). Les températures au sein de l'échantillon

peuvent atteindre environ 1000 °C. Deux thermocouples de type K, placés au contact des diamants et à proximité de l'échantillon, permettent d'ajuster la température de chacun des fours en cours de chauffe. Cependant, une calibration en température est faite systématiquement avant et après les cycles de chauffage à l'aide de plusieurs composés ayant des températures de fusion connues. En effet, ces calibrations permettent de s'affranchir des gradients thermiques présents entre l'échantillon et les points de mesure des thermocouples. De plus au cours de la chauffe, une circulation de gaz réducteur est nécessaire afin d'éviter l'oxydation des fils chauffants, des thermocouples et des diamants. Généralement, un mélange d'argon et d'hydrogène est utilisé. Cependant, afin de limiter l'absorption des rayonnements X en cours d'expérience, nous avons utilisé un mélange d'azote hydrogéné (N_2 -96 % ; H_2 -4 %). Afin de maintenir un flux constant de gaz à l'intérieur, des fenêtres en Kapton sont disposées de part et d'autre de la cellule (voir Figure I.14) ; de petites sorties de gaz étant directement intégrées à la cellule.

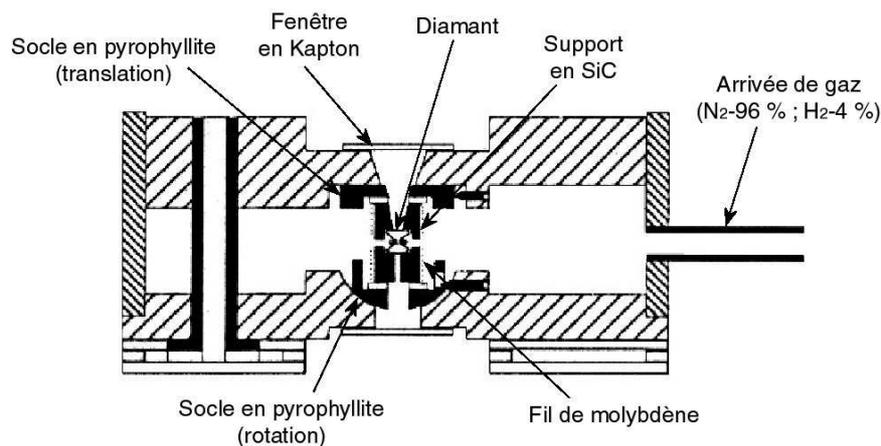


Fig. I.14 – Schéma technique d'une cellule hydrothermale à enclumes diamants, par W.A. Bassett.

Un joint en rhénium de 100 à 250 μm d'épaisseur est situé entre les deux diamants (Fig. I.13b). Ce joint est percé de façon à contenir l'échantillon dans un cylindre de 300 à 500 μm de diamètre. Avant de charger l'échantillon, il est nécessaire de « stabiliser » le joint en rhénium de façon à obtenir une « chambre à échantillon » parfaitement étanche à haute température et haute pression. Cette stabilisation est généralement effectuée en chargeant le joint avec de l'eau pure et une petite bulle d'air. La cellule est alors fermée à l'aide de trois vis de serrage (Fig. I.13a), puis le système est soumis à plusieurs cycles de chauffage jusqu'à environ 600 °C, de façon à obtenir la même température d'homogénéisation de l'air en début et en fin de cyclage (voir Figure I.15). Lorsque le joint est stabilisé (étanche et à volume constant), il est possible, en connaissant la température d'homogénéisation de l'air et la

température expérimentale, de déterminer la pression à l'aide de l'équation d'état de l'eau ou de la solution utilisée. Généralement, la pression est calculée à l'aide du programme Loner14 (Bakker 2002), sur la base de l'équation d'état de l'eau (Haar *et al.* 1984). Le joint stabilisé peut alors être utilisé pour le cyclage d'un échantillon en milieu aqueux. La Figure I.16 présente l'exemple d'un cyclage, jusqu'à 965 °C / 1,11 GPa, d'un verre d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) contenant initialement 8 p.% d'eau.

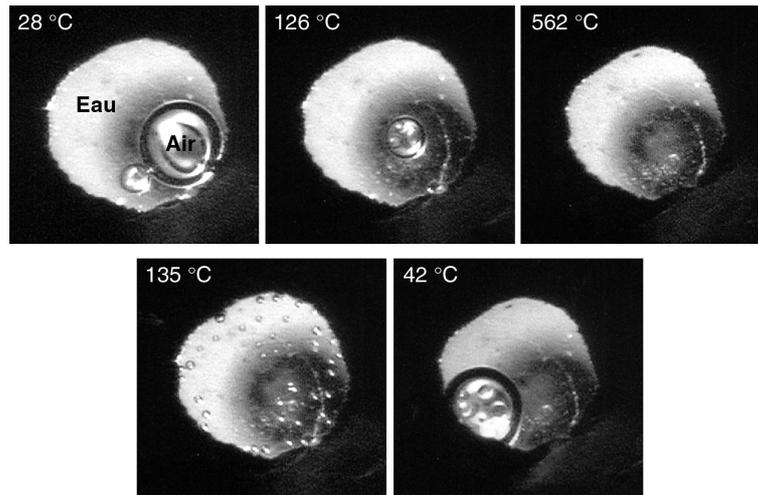


Fig. I.15 – Cyclage, jusqu'à 562 °C, d'un joint en rhénium contenant de l'eau pure et une bulle d'air ; l'air disparaît vers 130 °C et réapparaît à 135 °C.

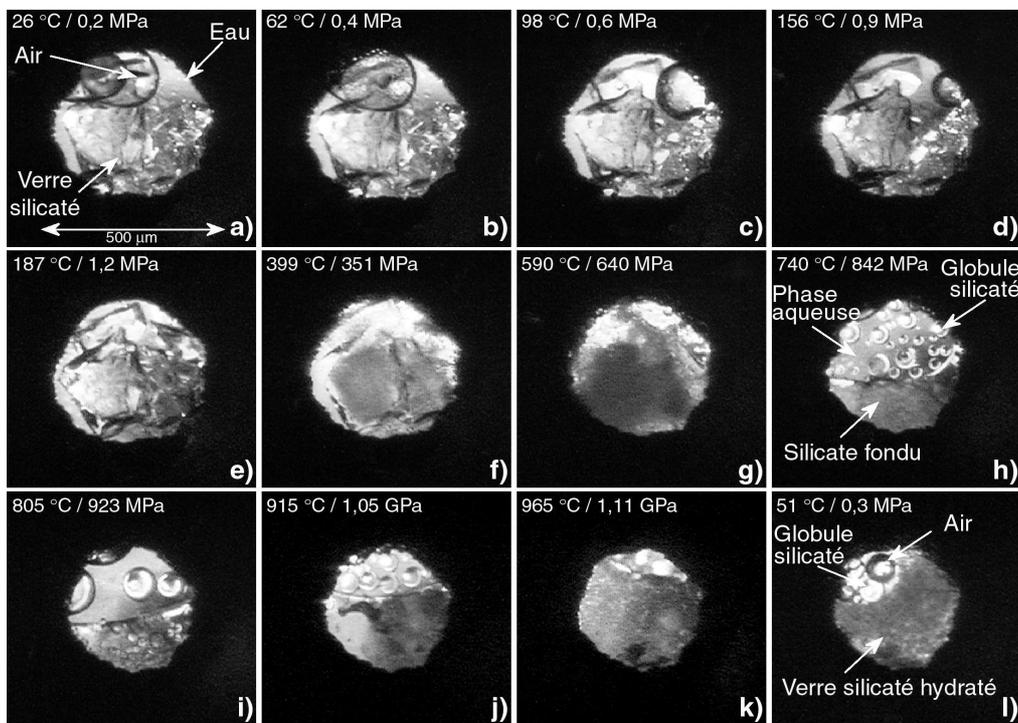


Fig. I.16 – Cyclage, jusqu'à 965 °C et 1,11 GPa, d'un verre d'albite contenant 8 p.% d'eau dans une matrice d'eau ; une bulle d'air est ajoutée afin de permettre le calcul des pressions expérimentales.

Le chargement de départ est effectué dans un joint stabilisé, et comprend un fragment de verre, une matrice aqueuse et une bulle d'air (Fig. I.16a). Le volume de la bulle d'air diminue progressivement (Fig. I.16b, c et d) jusqu'à l'homogénéisation qui s'opère à 187 °C (Fig. I.16e), correspondant à une pression de 1,2 MPa pour une densité du liquide de 0,87 g/cm³. Au niveau de la température de transition vitreuse, l'eau dissoute dans la matrice silicatée est exsolvée, opacifiant ainsi l'échantillon (voir Figures I.16f et g). Au-delà de T_g, le verre fond et se présente sous la forme de globules de liquide silicaté en équilibre avec la phase aqueuse (Fig. I.16h et i). La phase aqueuse se dissout alors progressivement dans la phase silicatée qui occupe un volume de plus en plus important (Fig. I.16j et k). L'ensemble est alors trempé brutalement, en faisant apparaître une phase majoritaire de verre silicaté hydraté et une phase aqueuse de faible volume contenant une bulle d'air et quelques petits globules de verre silicaté isolés (Fig. I.16i).

Chapitre II :

Spectroscopie d'absorption des rayons X

1. Principe

1.1. Interaction rayonnement-matière

La théorie moderne « électronique » de la spectroscopie d'absorption des rayons X a été introduite par Sayers *et al.* (1970). Elle met en jeu un phénomène d'interaction entre un rayonnement X monochromatique et la matière. Plus précisément, le principe repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde (*K*, *L*, etc.) de l'atome absorbeur vers le continuum interatomique (photo-ionisation ; voir Fig. II.1). L'atome absorbeur est alors excité, et différents mécanismes vont permettre de le « relaxer », comme l'émission d'un rayonnement de fluorescence X, d'électrons Auger ou encore d'électrons secondaires. En particulier, le phénomène de fluorescence a lieu lorsqu'un électron de plus grande énergie redescend vers un état d'énergie plus faible, émettant ainsi un photon X caractéristique de l'atome « photoabsorbeur » (Fig. II.1) ; les aspects ondulatoire et corpusculaire d'un rayonnement électromagnétique étant définis par la relation d'Einstein :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.1})$$

où E est l'énergie du rayonnement en eV, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ν et λ , respectivement, la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement.

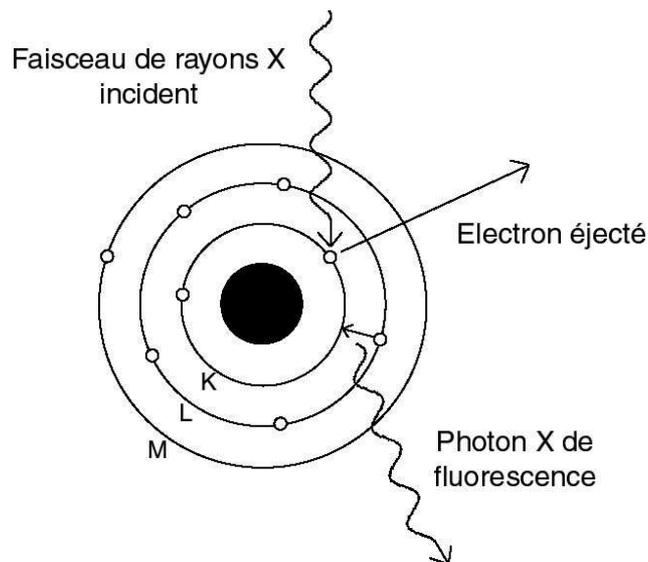


Fig. II.1 – Représentation schématique de l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron de couche profonde.

1.2. Spectre d'absorption des rayons X

Un spectre d'absorption des rayons X (XAFS ; X-ray Absorption Fine Structure) est défini par une fonction de l'énergie $\mu(E)$, appelée coefficient d'absorption linéaire. D'un point de vue expérimental, ce coefficient est proportionnel à l'intensité du rayonnement X incident (I_0), ainsi qu'aux intensités des rayonnements transmis (I_t) ou émis par fluorescence (I_f) selon le mode de détection choisi. Pour un échantillon homogène d'épaisseur x , la loi de Beer-Lambert permet de déterminer le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) de la façon suivante :

$$\mu(E) \cdot x = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)} \right) \quad (\text{II.2})$$

Lorsque l'échantillon homogène est supposé infiniment épais, le coefficient d'absorption linéaire peut aussi être obtenu à partir de l'intensité de fluorescence :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \quad (\text{II.3})$$

La fonction $\mu(E)$ ainsi obtenue présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités, appelées seuils d'absorptions, sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide ou vers le continuum interatomique.

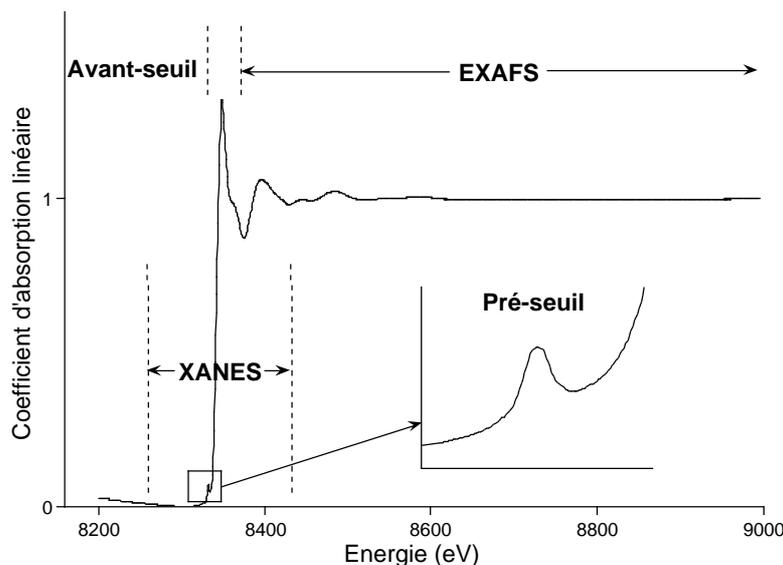


Fig. II.2 – Allure d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Mise en évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l'EXAFS.

La Figure II.2 présente l'allure d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage du seuil K d'absorption du nickel, pour un composé silicaté. Comme le montre cette figure, un spectre XAFS est composé de trois régions d'intérêt (pré-seuil, XANES et EXAFS), associées à différents phénomènes physiques.

1.2.1. Pré-seuil

L'absorption des rayons X « avant-seuil » (voir « pré-seuil » ; Fig. II.2) correspond à un phénomène de photoexcitation qui met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des niveaux complètement, ou partiellement vides du bas de la bande de conduction (généralement $1s \rightarrow 3d$ pour les seuils K des métaux de transition). La résolution spectrale de ce type de transition est en grande partie dépendante des caractéristiques expérimentales liées au spectromètre utilisé (voir Partie 2 ci-après). Cependant, elle est essentiellement imposée par la largeur intrinsèque du niveau de cœur liée à la durée de vie du trou créé au cours du processus d'absorption ; la « largeur du trou profond » étant dépendante de l'élément absorbant ainsi que de la nature du seuil d'absorption. Notamment, les raies d'excitations de type « pré-seuil » sont particulièrement difficiles à résoudre dans le cas des niveaux profonds des atomes lourds.

Étant donné la nature locale du phénomène, dans une approche monoélectrique, le moment de transition est gouverné par les règles de sélection atomiques. En spectroscopie atomique, pour une transition dipolaire électrique, les transitions autorisées suivent les règles de sélection : $\Delta s = 0$, $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = 0, \pm 1$; où Δs représente la variation d'état de spin de l'atome absorbant durant la transition ; Δl représente la variation de moment orbital et Δj celle du moment total. Au seuil K , un électron s ($l = 0$) n'est donc excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p ($\Delta l = +1$). Par ailleurs, les transitions vers les états d sont théoriquement interdites ($\Delta l = +2$). Cependant, des transitions quadripolaires sont autorisées pour les sites centrosymétriques de type octaèdre, plan carré, etc. (Heumann *et al.* 1997 ; Sibr *et al.* 2001). De plus, pour les sites non-centrosymétriques, une combinaison partielle des orbitales p et d est possible. La transition dipolaire devient donc partiellement autorisée. La transition électrique est alors mixte « dipolaire-quadripolaire », ce qui implique une intensité du pré-seuil plus importante.

Dans une molécule, les orbitales atomiques de l'absorbeur construisent avec celles des atomes de son environnement chimique les orbitales moléculaires. L'énergie et l'intensité des

transitions se trouvent alors modifiées par le changement de symétrie lié à la présence des atomes voisins. Dans le cas particulier du nickel, les levées de dégénérescence associées aux contributions quadripolaires impliquent que pour un site centrosymétrique, le pré-seuil est relativement peu intense et localisé vers les hautes énergies. Réciproquement, pour un site non-centrosymétrique, le pré-seuil est intense et décalé vers les faibles énergies. Les décalages en énergie proviennent du fait que la troisième orbitale du nickel est pratiquement remplie ($3d^8$), contraignant ainsi les transitions à des énergies différentes selon l'éclatement du champs cristallin (voir Heumann *et al.* 1997 ; Farges *et al.* 2001a). Par ailleurs, l'augmentation de la densité d'états vides des niveaux d ($d^{10} \rightarrow d^0$) traduit une augmentation générale de l'intensité des pré-seuils (toutes proportions gardées vis-à-vis des différentes symétries des sites). Par exemple, les pré-seuils au seuil K du nickel seront toujours beaucoup moins intenses que les pré-seuils au seuil K du titane.

Le pré-seuil renseigne donc sur la structure locale à courte distance ($< 3 \text{ \AA}$) de l'atome excité. De plus, en se basant sur des composés de références dont la coordinence de l'atome sondé est connue, il est souvent possible de corrélérer directement le degré de centrosymétrie du site à une coordinence moyenne dans une structure donnée (voir par exemple, Calas et Petiau 1983 ; Galois et Calas 1993 ; Farges *et al.* 2001a). La Figure II.3 met en évidence la relation entre les positions/hauteurs des pré-seuils (seuil K du Ni) et les différents types de coordinences du nickel dans des cristaux de références présentant des sites de type NiO_4 , NiO_5 et NiO_6 (tétraèdre, bipyramide trigonale et octaèdre, respectivement).

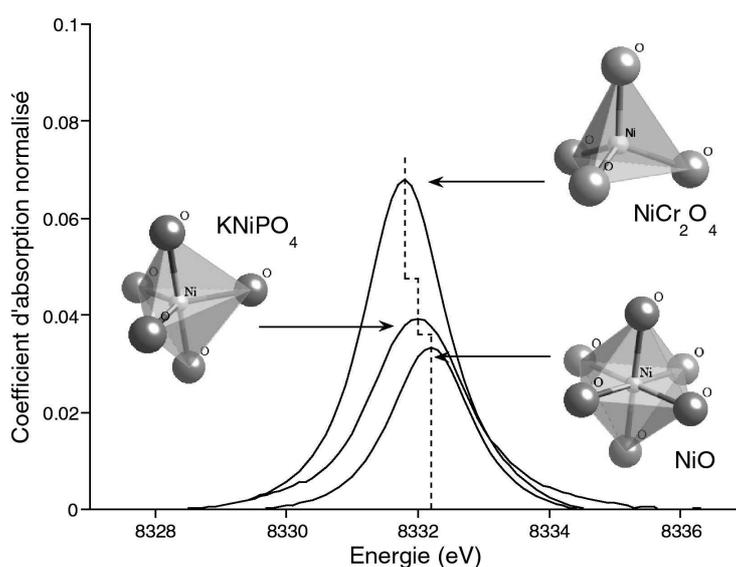


Fig. II.3 – Corrélation entre les pré-seuils normalisés enregistrés au seuil K du nickel pour différents cristaux, et la coordinence du nickel.

1.2.2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

Le spectre XANES correspond à la partie du spectre XAFS située de part et d'autre du seuil d'absorption, et s'étend environ jusqu'à 50 eV après le seuil (Fig. II.2). Le seuil d'absorption correspond au phénomène de photo-ionisation, où un électron d'une couche profonde est éjecté vers le continuum interatomique. La discontinuité K d'un seuil d'absorption correspond à l'ionisation de la couche $n = 1$ (électron $1s$). Il existe trois discontinuités d'absorption L , notées L_I , L_{II} , L_{III} , qui correspondent à l'ionisation des sous-couches caractérisées par $n = 2$, $l = 0$ et 1 , et $j = l \pm 1/2$, soit $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Il y a de même cinq discontinuités M , notées M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} et M_V , qui correspondent à l'ionisation des sous-couches $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$. Les discontinuités K , L , M , N , etc. d'un élément de numéro atomique Z , sont situées dans des domaines d'énergie bien distincts. De plus, le potentiel d'ionisation d'un électron de cœur varie avec le numéro atomique de l'atome excité. Il varie aussi de quelques électron-volts en fonction de sa charge électrique. La position du seuil d'absorption d'un spectre XANES renseigne donc sur la nature du photoabsorbeur, mais aussi sur son degré d'oxydoréduction au sein du matériau sondé (voir Fig. II.4).

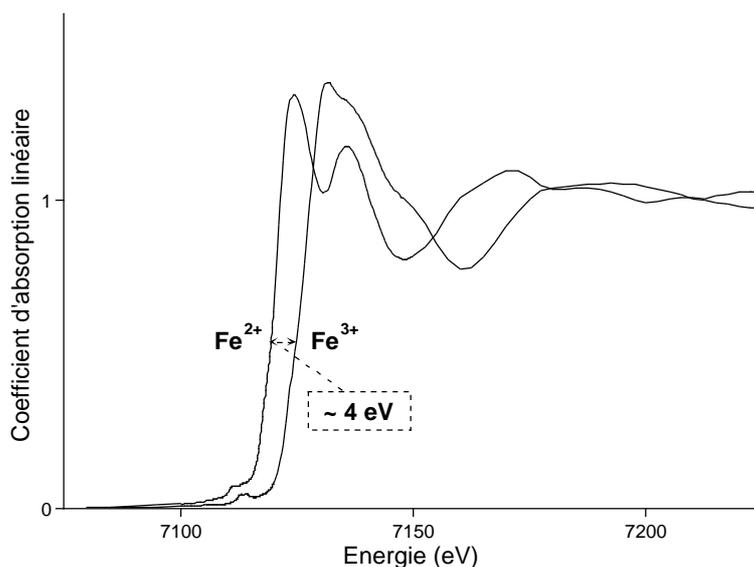


Fig. II.4 – Variation de la position du seuil d'absorption en fonction du degré d'oxydoréduction du photoabsorbeur. Exemple de spectres XANES enregistrés au seuil K du fer pour les composés $FeCO_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$, contenant Fe^{2+} et Fe^{3+} , respectivement.

La région du spectre XANES située après-seuil correspond au maximum du libre parcours moyen du photoélectron. Cette région est donc particulièrement sensible à l'environnement atomique des atomes premiers voisins (nombre de coordinence), mais aussi à l'environnement atomique de moyenne distance (de 3 à 15 Å environ). Les oscillations

présentes dans cette région du spectre sont essentiellement dues à des phénomènes d'interférences en « diffusion simple » couplés à des phénomènes dits de « diffusions multiples ». Les phénomènes d'interférences en diffusion simple se produisent entre l'onde émise associée à l'électron éjecté de son nuage électronique, et l'onde correspondante directement rétrodiffusée par les atomes voisins. Le chemin parcouru par l'onde est donc un simple aller-retour entre l'atome excité et les atomes voisins ; on parle de chemin d'ordre 2 (voir Figure II.5). De la même façon, les phénomènes de diffusions multiples correspondent à des interférences plus complexes de l'onde, mettant en jeu des chemins d'ordre 3, 4, 5, 6, etc. (voir Figure II.5).

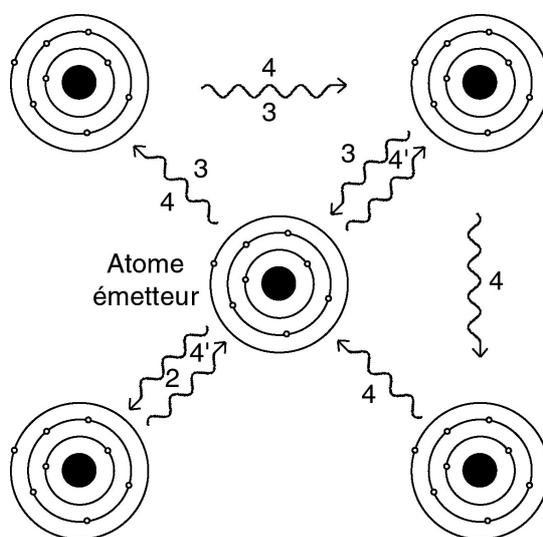


Fig. II.5 – Schéma 2D représentant des exemples de phénomènes d'interférence de l'onde associée à l'éjection d'un électron de cœur ; (2) mode de diffusion simple ; (3) mode de diffusion multiple d'ordre trois ; (4 et 4') modes de diffusion multiple d'ordre quatre.

Par conséquent, bien que très complexe, la région après-seuil du spectre XANES est extrêmement sensible à l'environnement structural local de courte et moyenne distance autour de l'atome excité. Elle fournit ainsi une « signature spectrale » particulièrement fine qui permet, grâce à une base suffisante de spectres XANES enregistrés pour des composés de références connus, d'identifier des phases structurales, cristallines ou non, pouvant avoir des dimensions inférieures au nanomètre.

La Figure II.6 présente des exemples de spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel pour différents composés cristallisés dans lesquels la coordinence du nickel est constante (coordinence 6).

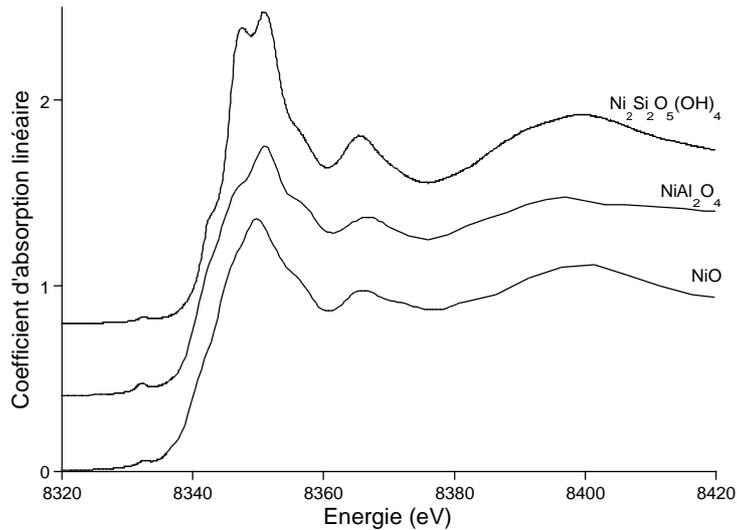


Fig. II.6 – Mise en évidence des signatures spectrales de spectres XANES au seuil K du nickel pour différents composés cristallisés contenant du nickel en coordination 6.

Dans certains cas, il est possible de résoudre théoriquement les spectres XANES pour une structure complexe à l'aide de codes de calcul *ab initio* (par exemple FEFF 8 ; Ankudinov *et al.* 1998). Cependant, cette approche reste encore relativement délicate et nécessite d'être un utilisateur avisé. Par ailleurs, l'étude de structures amorphes nécessite au préalable de générer des clusters appropriés à l'aide de méthodes souvent complexes comme, par exemple, la dynamique moléculaire.

Il est possible d'extraire deux types d'informations supplémentaires de la mesure d'un spectre XANES. En effet, le coefficient d'absorption linéaire μ est lié à la fraction massique g_j pour chaque élément j présent dans l'échantillon, ainsi qu'à la densité apparente ρ du matériau sondé par la relation suivante (Teo 1986) :

$$\frac{\mu(E)}{\rho} = \sum_j g_j \cdot \left[\frac{\mu}{\rho} \right]_j(E) \quad (\text{II.4})$$

où $[\mu/\rho]_j(E)$ représente le coefficient d'absorption massique de chaque élément j . Les valeurs de ces coefficients sont fonctions de l'énergie et sont tabulées. En outre, elles présentent des discontinuités au niveau des différents seuils d'absorption (K , L , M , etc.) des éléments considérés. La Figure II.7a met en évidence la discontinuité K du coefficient d'absorption massique du nickel (8333 eV) en fonction de l'énergie d'excitation. Parallèlement, la Figure II.7b met en évidence le saut d'absorption $\Delta\mu$ d'un spectre XANES enregistré au seuil K du nickel.

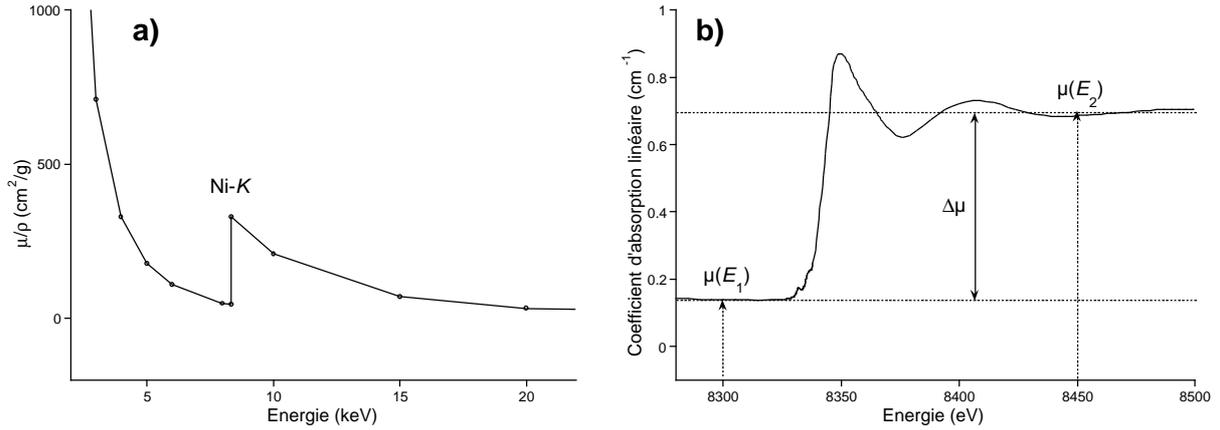


Fig. II.7 – (a) Coefficient d'absorption massique du nickel, mise en évidence de la discontinuité K ; (b) détermination du saut d'absorption $\Delta\mu$ pour un spectre XANES enregistré au seuil K du nickel.

Il est donc possible d'exprimer l'Équation II.4 sous la forme d'une différence pour deux valeurs d'énergies choisies de part et d'autre du seuil d'absorption K du nickel (par exemple à 8300 et 8450 eV ; Fig. II.7b). De cette façon, l'élément excité présente deux valeurs très différentes pour les coefficients d'absorption massique, alors que les autres termes $g_j \cdot [\mu/\rho]_j(E)$ sont quasiment identiques et s'annulent. L'Équation II.4 permet alors d'écrire la relation suivante :

$$\rho \cdot g_{Ni} \approx \frac{\Delta\mu}{\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{Ni}(E_2) - \left[\frac{\mu}{\rho}\right]_{Ni}(E_1)} \quad (\text{II.5})$$

Par conséquent à partir d'un spectre XANES, il est possible d'extraire la densité ou la fraction massique de l'élément excité pour un échantillon donné (à condition de connaître l'un de ces deux paramètres par ailleurs).

1.2.3. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Le spectre EXAFS correspond à la région du spectre XAFS située entre quelques dizaines d'électron-volts et environ 1000 eV après le seuil d'absorption (Fig. II.2). La fonction d'interférence $\chi(E)$ du spectre EXAFS, est définie comme la partie oscillatoire normalisée de la fonction $\mu(E)$. Elle est donnée par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (\text{II.4})$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire au niveau du seuil d'absorption de l'élément d'intérêt dans l'échantillon, et $\mu_0(E)$ représente la partie lissée de la fonction $\mu(E)$, et correspond, d'un point de vue physique, au coefficient d'absorption linéaire ce même élément au sein d'un système isolé (sans atome voisin). Afin d'extraire les paramètres structuraux de la fonction $\chi(E)$, le spectre EXAFS est conventionnellement décrit dans l'espace k , où k représente le vecteur d'onde associé à l'énergie E du photoélectron par la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (\text{II.5})$$

avec E_0 l'énergie du seuil d'excitation, m_e la masse d'un électron, et \hbar la constante de Planck. Le spectre EXAFS est alors défini par la fonction $\chi(k)$.

D'un point de vue théorique, l'excitation d'un atome peut être traitée d'une manière semi-classique, en associant le photon à un champ électromagnétique, et en traitant le comportement de l'électron par la mécanique quantique. En assumant le fait que la longueur d'onde du rayonnement soit toujours grande par rapport aux dimensions des niveaux de cœur excités, l'approximation dipolaire peut être faite. Dans cette approximation, pour la transition d'un électron, causée par un photon, depuis l'état initial $|\psi_{fond}\rangle$ jusqu'à l'état final $\langle\psi_{exc}|$, le coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$, est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\mu(E) \propto \left| \langle\psi_{exc}| \varepsilon \cdot r |\psi_{fond}\rangle \right|^2 \cdot N_{exc}(E) \cdot \delta(E_{fond} + h\nu - E_{exc}) \quad (\text{II.6})$$

où, respectivement, ψ_{fond} et ψ_{exc} sont les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité, et E_{fond} et E_{exc} sont les énergies de l'état fondamental et de l'état excité ; $\varepsilon \cdot r$ représente l'opérateur de transition dipolaire, avec ε le vecteur polarisation et r la variable d'espace ; $N_{exc}(E)$ représente les densités d'états vacants en fonction de l'énergie ; δ représente la distribution de Dirac traduisant la conservation d'énergie ; $h\nu$ représente l'énergie du photon, avec \hbar la constante de Planck et ν la fréquence du rayonnement.

Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane, la partie oscillante du coefficient d'absorption linéaire aux seuils K est alors donnée par la relation suivante (Sayers *et al.* 1970 ; Lee et Pendry 1975) :

$$\chi(k) \approx \frac{|f(k, \pi)|}{k} \int_0^{\infty} g(r) e^{-2r/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr + \sum \phi(k))}{r^2} dr \quad (\text{II.7})$$

où $g(r)$ représente la fonction de distribution radiale, traduisant le paysage atomique local autour de l'atome sondé projeté à une dimension ; $|f(k, \pi)|$ représente l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde ; $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron ; et $\sum \phi(k)$ est la somme des déphasages du photoélectron introduits par l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs.

Dans l'approximation harmonique, la fonction $g(r)$ peut être considérée comme une distribution gaussienne des distances interatomiques. Cependant, dans les systèmes désordonnés, d'autres modèles de type anharmonique peuvent être utilisés (voir Teo 1986 ; Mustre de Leon *et al.* 1991). Dans ce cas, la fonction de distribution radiale inclut les différents effets de désordre statique et thermique. La formulation continue de l'EXAFS (Éq. II.7), pour un atome absorbeur i , présente alors une écriture discrète de la forme (Sayers *et al.* 1970 ; Lee et Pendry 1975 ; Teo 1986) :

$$\chi(k) \approx \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin(2kR_j + \phi_i(k) + \phi_j(k) + \phi_{anh}(k)) \quad (\text{II.8})$$

où $S_i(k)$ est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques. De plus, pour chaque couche j d'atomes rétrodiffuseurs identiques, N_j est le nombre de coordinence, R_j est la distance moyenne entre l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs, $|f_j(k, \pi)|$ est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde, σ_j^2 est le facteur de Debye-Waller, $\lambda_j(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron, $\phi_i(k)$ et $\phi_j(k)$ représentent les déphasages introduits par les potentiels atomiques de l'atome central et des atomes rétrodiffusés, respectivement, et $\phi_{anh}(k)$ représente les contributions anharmoniques de déphasage liées à l'état de désordre structural et/ou thermiques du matériau étudié (Stern et Heald 1983 ; Stern *et al.* 1991).

Dans l'Équation II.8, le terme $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ est un terme d'amortissement atténuant le signal pour les grandes valeurs de k . Il caractérise la dispersion des distances induite par le désordre structural et/ou thermique. De plus, le terme $e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$ est un terme d'amortissement surtout sensible aux faibles valeurs de k , provenant des pertes inélastiques dans le processus de

diffusion ; $\lambda_j(k)$ étant décrit comme $k/\Gamma_i(k)$, où $\Gamma_i(k)$ correspond à la constante du libre parcours moyen du photoélectron.

La résolution des spectres EXAFS consiste donc, en partie, à la détermination des divers paramètres structuraux comme les distances interatomiques (R) et le nombre d'atomes voisins (N), mais aussi le facteur de Debye-Waller (σ^2) ou encore la valeur du déphasage anharmonique ($\phi_{anh}(k)$), généralement exprimée à l'aide d'un cumulant d'ordre 3 : $(-4/3)c_3k^3$ (Tranquada et Ingalls 1983) ; où c_3 représente le paramètre anharmonique. Par ailleurs, l'information concernant la nature des atomes voisins est essentiellement contenue dans la fonction d'amplitude de rétrodiffusion ($|f_j(k, \pi)|$; Teo 1986). L'analyse qualitative des espèces atomiques voisines nécessite par conséquent une étude particulière des différents termes d'amplitude.

2. Dispositifs expérimentaux

2.1. Sources de rayonnement synchrotron

La réalisation d'expérience par absorption de rayons X nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense, générée à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés synchrotrons. À ce jour, il existe des synchrotrons de 1^e, 2^e et 3^e génération, présentant des caractéristiques techniques de plus en plus optimisées. Typiquement, un synchrotron de 3^e génération est composé de différentes parties (Fig. II.8) :

- Le « pré-injecteur » permet de générer un faisceau d'électrons ou de positrons à partir d'un tube cathodique, et de l'accélérer linéairement. L'énergie du faisceau généré peut atteindre 450 MeV avant d'être injecté dans le booster.
- Le « booster » est un premier anneau de stockage de quelques centaines de mètres de circonférence, destiné à accélérer le faisceau jusqu'à ce qu'il atteigne une énergie pouvant aller de 6 à 8 GeV, ce qui correspond approximativement à la vitesse de la lumière. Le faisceau d'électrons/positrons est alors injecté dans l'anneau de stockage.
- « L'anneau de stockage » fait environ un kilomètre de circonférence, et permet de maintenir le faisceau d'électrons entre 6 et 8 GeV pendant plusieurs heures (typiquement 8 heures). Cette partie du synchrotron présente plusieurs centaines « d'aimants de courbures » (électro-aimants) permettant de diriger et de focaliser le faisceau. Il existe des aimants de courbures de deux types, les « wigglers » (Fig. II.9a) et les « onduleurs » (Fig. II.9b). Dans les deux cas, ces éléments forcent le faisceau d'électrons à suivre une trajectoire quasi-sinusoidale, de façon à émettre un faisceau de rayons X polychromatique dans la direction tangente à la trajectoire du faisceau d'électrons. Cependant, les wigglers permettent de générer un faisceau de rayons X très stables mais relativement peu intenses, alors que les onduleurs permettent d'obtenir un faisceau beaucoup plus intense, qui perd généralement un peu en stabilité.
- Les « lignes de lumières » permettent la canalisation du rayonnement X produit (qualifié de « rayonnement synchrotron »). Chaque ligne de lumière présente une

« brillance » caractéristique, traduisant à la fois l'intensité et la focalisation du faisceau. De nombreuses applications peuvent alors être envisagées, comme des expériences d'absorption, mais aussi de diffraction, d'imagerie, etc.

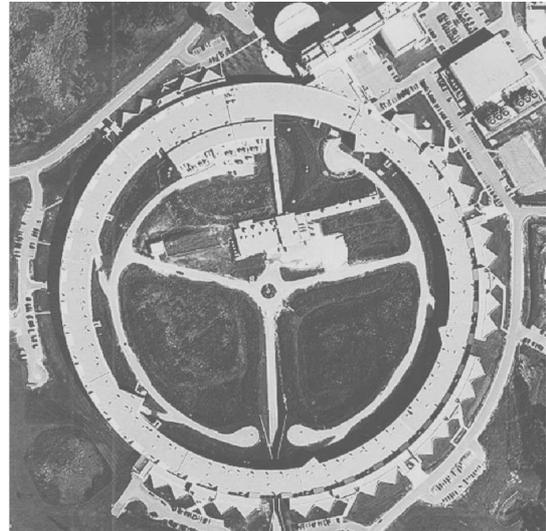
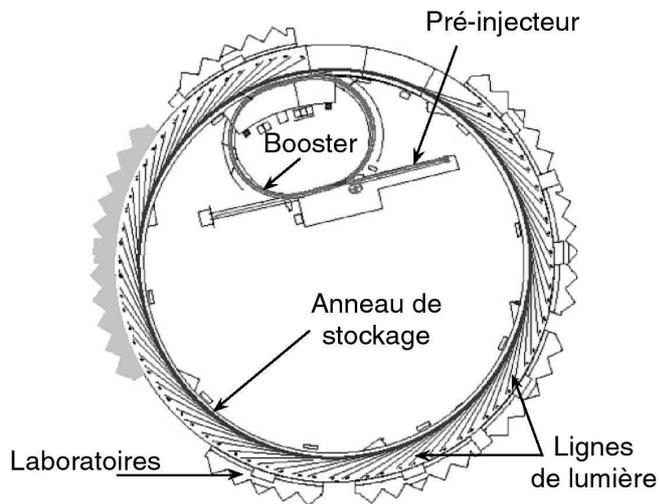


Fig. II.8 – (gauche) Représentation schématique des différents éléments constituant un synchrotron ; (droite) photographie aérienne du synchrotron APS, Chicago, USA.

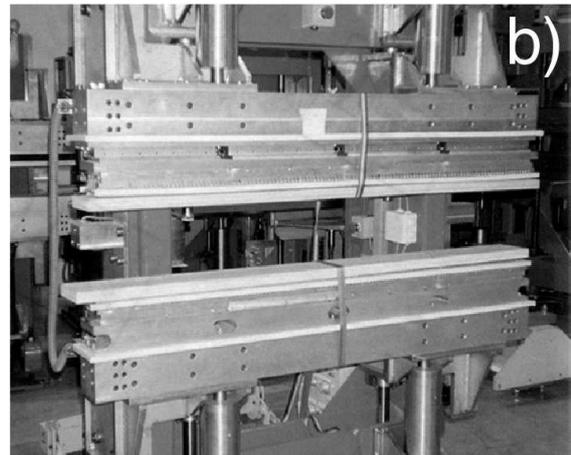


Fig. II.9 – Photographies de différents aimants de courbures du synchrotron ESRF, Grenoble, France : (a) wiggler ; (b) onduleur.

2.2. Spectromètres (lignes de lumière)

2.2.1. Canalisation du faisceau

La réalisation d'expérience par absorption de rayons X nécessite de sélectionner une gamme d'énergie particulière (voir explications précédentes). Il faut donc sélectionner une gamme de longueur d'onde particulière à partir du faisceau de rayons X « brut » polychromatique. Pour cela, les lignes expérimentales sont équipées de monochromateurs. Ces derniers sont généralement constitués de monocristaux de silicium, taillés dans des plans réticulaires bien définis comme le plan (111), (220) ou encore (311). L'utilisation du monocristal de « silicium (111) » permet d'optimiser le flux au détriment de la résolution énergétique du faisceau. En revanche, l'utilisation du monocristal de silicium (311) permet d'obtenir une très bonne résolution énergétique avec un flux moins intense ; le plan réticulaire (220) présentant des caractéristiques flux/résolutions intermédiaires. Il est alors possible de sélectionner précisément les longueurs d'ondes voulues en appliquant la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.9})$$

où λ est la longueur d'onde en Å, d est la distance inter-réticulaire en Å, θ est l'angle d'incidence, et n est un entier positif correspondant à l'ordre de la fréquence harmonique considérée. En fonction du type de monochromateur utilisé, il est possible de distinguer deux modes de fonctionnement :

- Le mode « monochromatique », dont le principe repose sur la combinaison de deux (parfois quatre) monocristaux plans et parallèles. Une double réflexion de Bragg permet alors d'optimiser la résolution énergétique correspondant à la longueur d'onde filtrée (Fig. II.10a). Un système de motorisation est ensuite utilisé pour modifier pas à pas l'angle d'incidence, et ainsi balayer la zone en énergie requise.
- Le mode « dispersif d'énergie », dont le principe repose sur l'utilisation d'un monocristal courbé. De cette façon, le faisceau polychromatique incident non-focalisé est réfléchi selon la loi de Bragg, en incluant une variation continue de l'angle θ (Éq. II.9) sur toute la largeur du faisceau. Le faisceau réfléchi présente alors simultanément une gamme d'énergie particulière qui varie selon sa

largeur. De plus, le faisceau converge vers un point de focalisation précis où est situé l'échantillon à étudier (Fig. II.10b).

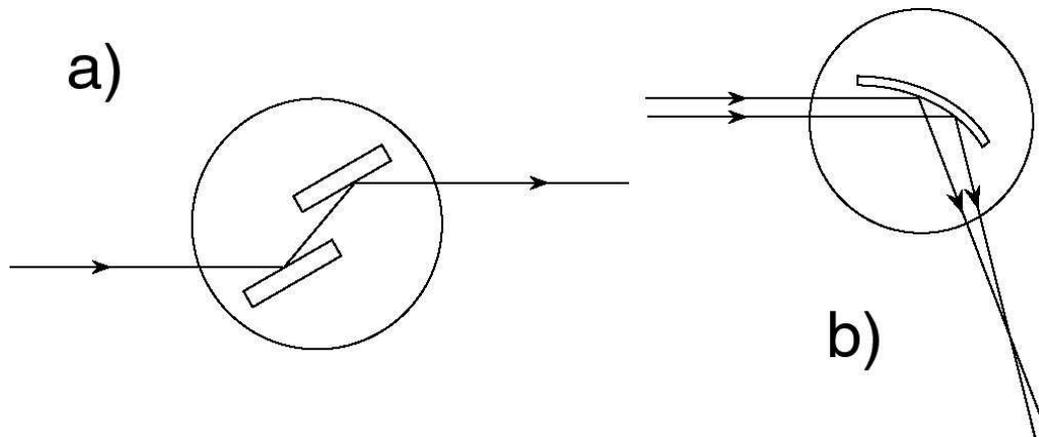


Fig. II.10 – Représentation schématique de monochromateurs, (a) à deux monocristaux, vue de côté ; (b) de type « dispersif d'énergie », vue de dessus.

Selon les cas, des miroirs à réflexion totale horizontaux et/ou verticaux sont placés de part et d'autre du monochromateur afin d'optimiser la géométrie du faisceau. Ils permettent une focalisation de l'ordre du centimètre jusqu'à quelques millimètres. De plus, d'autres miroirs placés après le monochromateur sont généralement utilisés de façon à éliminer les fréquences harmoniques, ou à sélectionner une fréquence harmonique particulière pour le faisceau. En l'absence de ce type de miroirs, une autre solution consiste à éliminer les fréquences harmoniques en « détuner » le monochromateur, c'est-à-dire en modifiant sensiblement le parallélisme entre les deux monocristaux.

Pour une meilleure focalisation du faisceau incident, des systèmes de fentes métalliques horizontales et verticales sont mis en place. L'utilisation de fentes verticales permet, notamment, de limiter la dispersion du rayonnement, et ainsi d'augmenter sa résolution énergétique. Il est aussi possible d'obtenir une micro-focalisation du faisceau en utilisant des miroirs de type « Kirckpatrick-Baez » (KB) situés juste avant l'échantillon.

Ces divers équipements peuvent s'étendre sur des longueurs importantes de plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètres selon les cas. Par conséquent, la majeure partie est placée sous ultra vide afin de minimiser l'absorption du rayonnement X due au trajet du faisceau dans l'air.

2.2.2. Systèmes de détection

Le principe de l'absorption des rayons X (voir paragraphes précédents) permet l'utilisation de différents modes de détection afin d'enregistrer le signal XAFS (pré-seuil, XANES ou EXAFS). En particulier, les Équations II.2 et II.3 montrent que les spectres d'absorption des rayons X sont obtenus à partir des mesures de l'intensité du faisceau avant l'échantillon (notée I_0), et des mesures de l'intensité du faisceau transmit (I_t) ou de fluorescence (I_f). Les mesures de I_0 et de I_t sont généralement faites en utilisant des « chambres à ionisation » contenant un gaz qui sera excité de façon plus ou moins intense lors du passage du faisceau. Cependant, il est possible d'utiliser différents types de diodes photoélectriques afin de réaliser ces mesures.

Les mesures de fluorescence sont effectuées à l'aide de différents types de détecteurs (diodes photoélectriques, détecteur « Lytle » ou encore détecteur « germanium » multiéléments), généralement positionnés à 90° du faisceau incident. Les détecteurs « germanium » ont l'avantage de sélectionner précisément, à l'aide de filtres électroniques passe-haut et passe-bas, la gamme d'énergie de fluorescence à enregistrer. Cependant, ce type de détecteur est assez volumineux et n'offre pas une grande souplesse d'utilisation, en particulier lorsque les « portes-échantillons » sont contraignant et les angles solides de détection restreints (cellules à enclumes diamant par exemple). Le détecteur « Lytle » présente un encombrement moindre. Il nécessite l'utilisation de filtres de fluorescence afin d'éliminer le rayonnement de diffusion élastique du faisceau direct. De plus, des fentes de Soller sont placées avant la chambre à ionisation de façon à éliminer la fluorescence du filtre utilisé. Les diodes photoélectriques sont beaucoup plus petites (quelques centimètres seulement) et présentent une grande souplesse d'utilisation, notamment pour l'utilisation de systèmes tels que les four à fils chauffant, les cellules à enclumes diamants, etc. Là encore, l'utilisation de filtres de fluorescence permet généralement d'améliorer la qualité du signal enregistré en limitant les effets de diffusion élastique.

Pour les détections par fluorescence, l'échantillon est généralement placé à 45° , à mi-chemin entre le faisceau incident et le détecteur, de façon à optimiser l'angle solide de détection. Cependant, lorsque l'élément excité est présent en forte concentration, l'échantillon doit être placé à 90° (face au faisceau incident) afin de réduire l'intensité de fluorescence et donc d'éviter la saturation des détecteurs. De plus, cet angle permet d'atténuer considérablement les effets d'auto-absorption des spectres XAFS (Zschech *et al.* 1992).

Dans le cas le plus favorable, l'acquisition d'un spectre d'absorption des rayons X peut être effectuée simultanément en mode de détection par fluorescence et par transmission. Il est aussi possible de placer un échantillon de référence ainsi qu'une troisième chambre à ionisation à l'arrière de la seconde chambre à ionisation (I_1) comme l'indique la Figure II.11. En enregistrant simultanément un spectre pour le composé inconnu et un spectre pour le composé de référence, ce procédé permet, pour chaque mesure effectuée, une calibration « interne » en énergie.

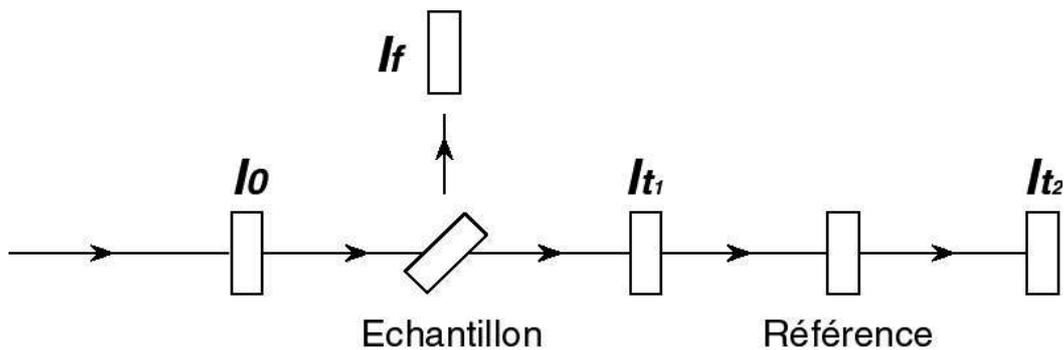


Fig. II.11 – Représentation schématique d'un système de détection en première transmission, en fluorescence et en seconde transmission.

2.2.3. Lignes expérimentales utilisées

Chaque spectromètre présente des caractéristiques propres et est, par conséquent, optimisé pour une gamme d'utilisation particulière. Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de plusieurs synchrotrons a permis l'enregistrement de différents types de spectres, dans différentes conditions expérimentales. En particulier, nous avons obtenu plusieurs accès aux synchrotrons suivants (Fig. II.12) :

- LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique), Orsay, France, sur la ligne D11 (dispersif).
- SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory), Stanford University, Californie, USA, sur les lignes 4-1, 4-3 et 11-2.
- ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, France, sur les lignes ID22 et ID26.
- APS (Advanced Photon Source), Chicago, Illinois, USA, sur la ligne PNC-CAT.

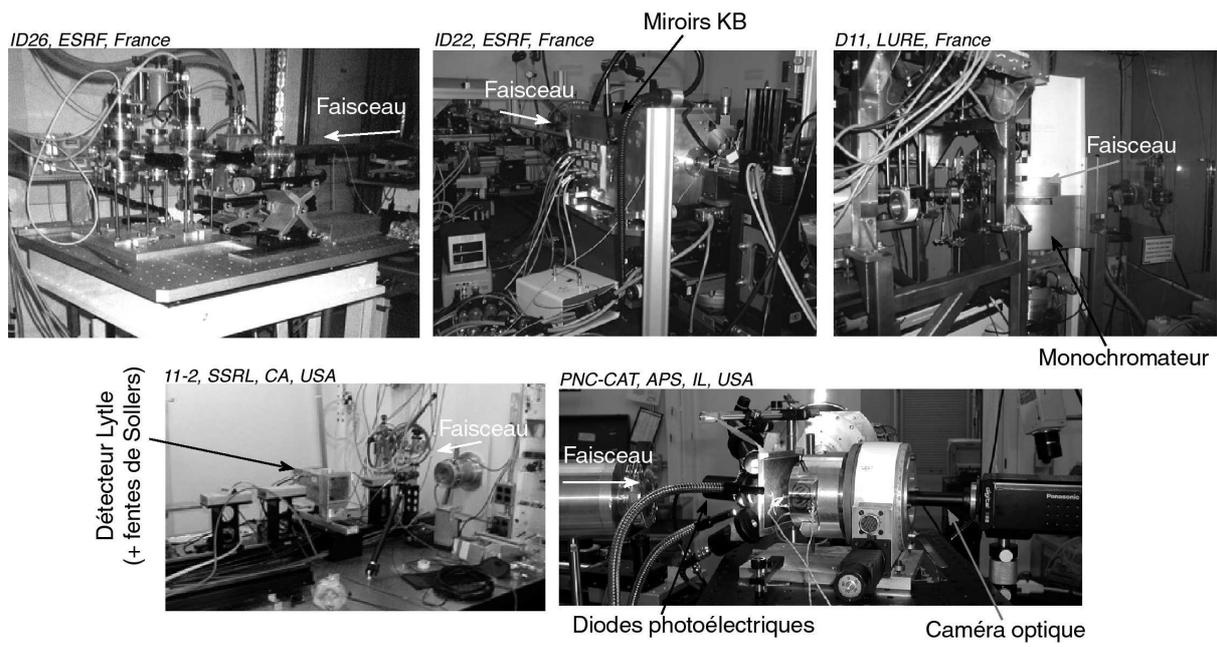


Fig. II.12 – Photographies des différentes lignes expérimentales utilisées.

3. Traitement des données « standard »

Les calculs théoriques de spectres peuvent servir de base pour l'interprétation des données XAFS. Cependant, l'interprétation repose en général très largement sur l'étude préliminaire de composés de références. Par exemple, pour la caractérisation structurale de matériaux amorphes comme des verres silicatés, il est nécessaire d'étudier au préalable une gamme suffisante de composés cristallisés de structure connue (diffraction des rayons X, microscopie électronique par transmission, etc.). Dans le cadre de cette étude, les normalisations de spectres ont été effectuées à l'aide du programme XAFS 2.9 (Winterer 1997).

3.1. Pré-seuil / XANES

Avant de pouvoir traiter l'information des pré-seuils, il est nécessaire de normaliser les spectres XANES. La normalisation se déroule en deux étapes. Il s'agit tout d'abord de modéliser la partie avant-seuil grâce à une fonction linéaire ou polynomiale du second degré (Fig. II.13a). Cette fonction est ensuite soustraite de façon à placer la zone avant-seuil à la valeur d'absorbance zéro et de redresser horizontalement le spectre. La deuxième étape consiste à modéliser la région du seuil d'absorption avec une fonction de type « arctangente », « fonction erreur », etc. (Fig. II.13b). Le spectre XANES est ensuite normalisé pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0 et 1 (Fig. II.13c).

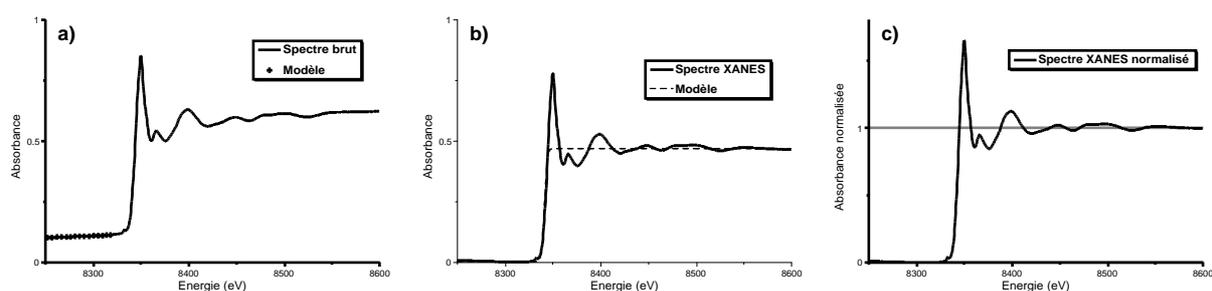


Fig. II.13 – Normalisation d'un spectre XANES au seuil K du nickel, (a) modélisation de l'avant-seuil sur le spectre brut ; (b) modélisation du seuil d'absorption ; (c) spectre XANES normalisé.

Une fois les spectres XANES normalisés, il est possible de procéder à l'extraction et à la normalisation des pré-seuils. Cette étape repose essentiellement sur le type de ligne de base utilisé. En effet, lorsque les données sont de bonne qualité, une simple interpolation de points de part et d'autre du pré-seuil convient (Fig. II.14a). Cependant, lorsque les données sont

légèrement bruiteuses, il est nécessaire d'utiliser des fonctions polynomiales. La ligne de base est alors soustraite pour obtenir la normalisation (voir Fig. II.14b). Notons que les pré-seuils sont généralement localisés très près du seuil d'absorption. Par conséquent, la ligne de base utilisée est fortement dépendante de la position du seuil, et donc du degré d'oxydoréduction de l'élément étudié. La comparaison de pré-seuils enregistrés pour un élément présentant différents degrés d'oxydoréduction nécessite donc une attention particulière afin de prendre en considération les variations de lignes de base.

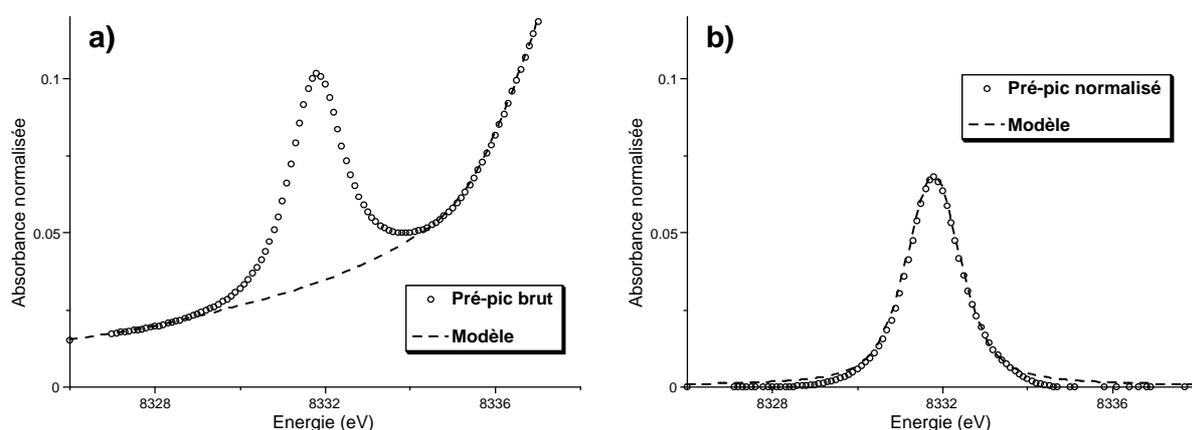


Fig. II.14 – Normalisation d'un pré-seuil au seuil K du nickel, (a) modélisation de la ligne de base du pré-seuil brut ; (b) modélisation numérique du pré-seuil normalisé.

Après la normalisation, les pré-seuils sont modélisés numériquement à l'aide du logiciel PeakFit 4.02, de façon à déterminer divers paramètres comme l'aire, la hauteur ou encore la position en énergie du centroïde (Fig. II.14b) ; le nombre de raies à utiliser pour la modélisation étant généralement déterminé en effectuant une analyse de la dérivée seconde des pré-seuils.

Sur les spectres expérimentaux, la résolution en énergie des pré-seuils est contrainte par deux phénomènes distincts : d'une part la résolution « expérimentale » liée aux caractéristiques du spectromètre utilisé, et d'autre part la résolution liée à la largeur du trou profond pour un seuil d'absorption donné (voir détails précédemment). Les pré-seuils sont donc convolués, respectivement, par des fonctions de type Gaussienne et Lorentzienne (voir par exemple Wilke *et al.* 2001). Par conséquent, la modélisation des pré-seuils est effectuée en utilisant une somme de fonction de type « Gaussienne + Lorentzienne » :

$$y = 2a_0 \left[\frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{1 - a_3}{\pi a_2 \left(1 + 4 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right)} \right] \quad (\text{II.10})$$

où a_0 représente l'aire du pic, a_1 le centre, a_2 la largeur à mi-hauteur et a_3 la « forme » du pic, c'est-à-dire le pourcentage de Gaussienne par rapport au pourcentage de Lorentzienne, nécessaire à une bonne convergence de l'ajustement (généralement proche de 0,5).

3.2. EXAFS

3.2.1. Normalisation

La normalisation du spectre EXAFS à pour objectif d'isoler la fonction oscillante $\chi(k)$ à partir de la fonction initiale $\mu(E)$. Pour cela différentes étapes de traitement du signal sont nécessaires afin de modéliser et d'extraire de façon empirique la fonction $\mu_0(E)$ selon l'Équation II.4. Cette contribution « lisse » de la fonction $\mu(E)$ est traitée en deux temps.

Dans un premier temps, le point d'inflexion de la fonction arctangente (lors de la normalisation du XANES) permet de fixer arbitrairement l'énergie correspondant au seuil d'excitation de l'élément étudié (E_0). Il est alors possible de convertir l'énergie absolue du spectre en énergie relative (Fig. II.15a). L'énergie relative est ensuite convertie en vecteur d'onde (k) selon l'Équation II.5, et l'absorbance est normalisée de façon à ce que le signal oscille de part et d'autre de la valeur zéro (Fig. II.15b).

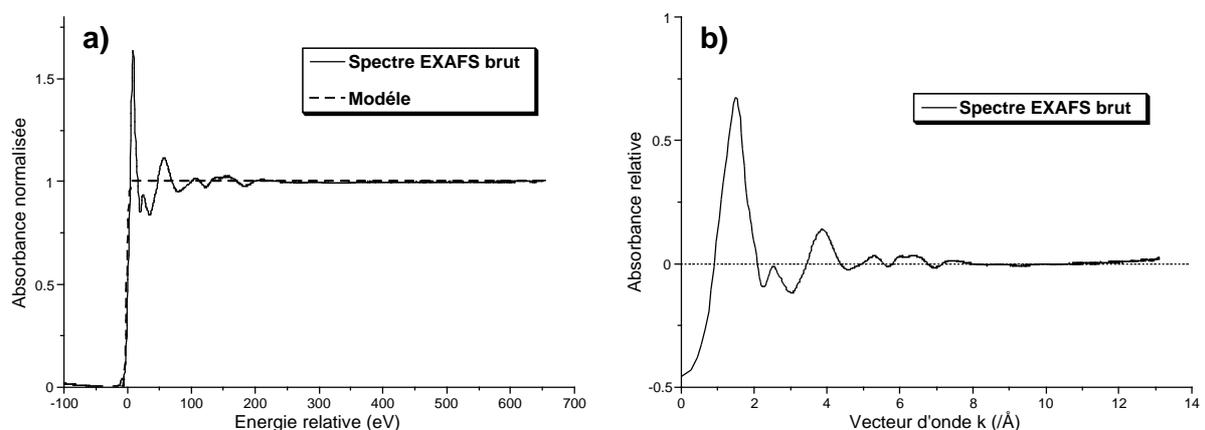


Fig. II.15 – (a) Détermination empirique du seuil d'absorption E_0 correspondant à l'élément excité (seuil K du nickel) et conversion en énergie relative ; (b) conversion du spectre EXAFS en vecteur d'onde.

Dans un second temps, une modélisation de la ligne de base du spectre (correspondant à des oscillations de très basses fréquences par rapport aux oscillations EXAFS) permet une approximation de $\mu_0(E)$. Une modélisation de type « spline cubique » est effectuée sur le spectre EXAFS pondéré par k^x (généralement, $x = 3$) (Fig. II.16a) ; le spectre étant divisé par ce même facteur après la modélisation. La soustraction de la ligne de base permet alors d'extraire la partie oscillante du spectre EXAFS correspondant à la fonction $\chi(k)$ (Fig. II.16b).

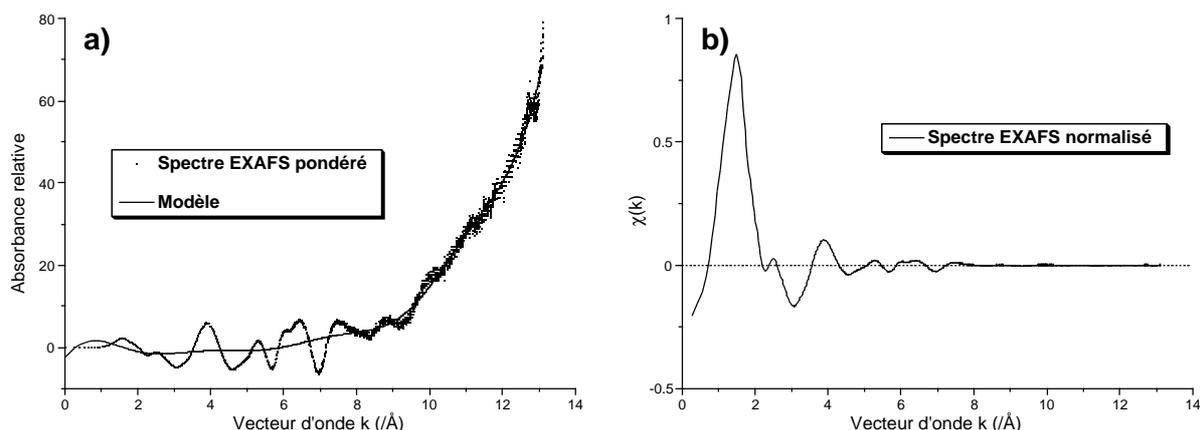


Fig. II.16 – (a) Extraction de la ligne de base du spectre EXAFS pondéré par k^3 ; (b) spectre EXAFS normalisé.

3.2.2. Analyse par transformée de Fourier

Afin d'extraire les informations qualitatives (nature des atomes voisins) et quantitatives (différents paramètres structuraux) des spectres EXAFS, une analyse fréquentielle du signal est réalisée par transformée de Fourier (TF). Pour cela, le spectre EXAFS est pondéré par k^x (généralement, $x = 3$) de façon à équilibrer les amplitudes en début et en fin de spectre. De plus, le spectre EXAFS pondéré est généralement convolué par une fonction d'apodisation $F(k)$, permettant de faire tendre les limites du spectre vers zéro d'une façon plus ou moins « amortie » (Fig. II.17a). Cette fonction d'apodisation a pour objectif de limiter les effets de « lobes » sur la magnitude de la transformée de Fourier mais tend, en contrepartie, à élargir sensiblement la largeur des pics. Il existe différents type de fonctions d'apodisation (ou fonction « fenêtre ») ; la fonction la moins amortie étant la fonction « rectangle » définie par la valeur 0 de part et d'autres du signal, et par la valeur 1 au niveau du signal. Dans le cadre de cette étude, la fonction utilisée est la fonction de « Kaiser-Bessel », avec une valeur de $\tau = 4$ pour le « paramètre de Kaiser-Bessel » (Bonnin *et al.* 1985). La transformée de Fourier du signal ainsi traité, est alors définie par la relation :

$$\hat{\chi}(R') = \int_0^{+\infty} k^x \chi(k) F(k) e^{-ikR'} dk \quad (\text{II.11})$$

où R' est la distance interatomique (en Å) non corrigée des déphasages (voir Éq. II.8), et i est le nombre complexe. La transformée de Fourier complexe est donc composée d'une partie imaginaire (Im) et d'une partie réelle (Re) permettant de définir la magnitude de la façon suivante : $\sqrt{\text{Im}^2 + \text{Re}^2}$ (Fig. II.17b).

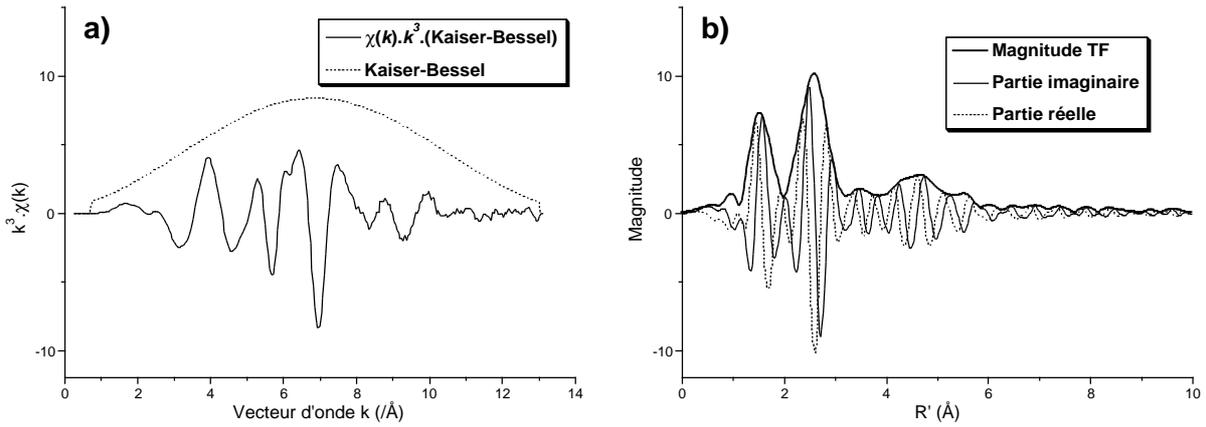


Fig. II.17 – (a) Spectre EXAFS pondéré par k^3 , et convolué par la fonction de Kaiser-Bessel ; (b) partie imaginaire, partie réelle et magnitude de la transformée de Fourier du spectre EXAFS.

La magnitude de la TF est alors similaire à la fonction de distribution radiale $g(r)$ (Éq. II.7). Elle représente le « paysage atomique » local (projeté à une dimension) autour de l'atome central excité situé en $R' = 0$. Les différents pics observés sur la TF correspondent donc aux différentes contributions des atomes voisins, localisés à des distances R' , non corrigées des déphasages. Ce type de représentation permet une première approche de l'interprétation de la structure. En particulier, elle permet d'estimer le degré de cristallinité à l'échelle nanométrique du matériau sondé en faisant apparaître une certaine quantité de couches d'atomes voisins.

Afin d'interpréter plus finement les informations contenues dans le signal EXAFS, des transformées de Fourier inverses (TF^{-1}) peuvent être calculées sur des zones particulières de la TF. Pour cela, il est nécessaire de filtrer un des « j » pics du spectre de TF grâce à un second « fenêtrage », $F_j(k)$, dont les bornes sont fixées de part et d'autre du pic d'intérêt (Fig. II.18a). Dans le cas présent, le type de fenêtrage utilisé est la fonction de Kaiser-Bessel avec un paramètre τ de 0 (équivalent à une fonction « rectangle »). La transformée de Fourier inverse est alors calculée selon la relation suivante :

$$\chi_j(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \hat{\chi}(R') F_j(k) e^{2iR'} dR' \quad (\text{II.12})$$

Ce calcul permet de déterminer le terme d'amplitude, $A_j(k)$, et le terme de phase, $P_j(k)$, correspondant à une enveloppe atomique j particulière. En se basant sur l'Équation II.8, il est alors possible de reconstruire le signal EXAFS filtré correspondant à cette couche de voisins (voir Fig. II.18b) selon l'équation suivante :

$$\chi_j(k) = A_j(k) \sin(P_j(k)) \quad (\text{II.13})$$

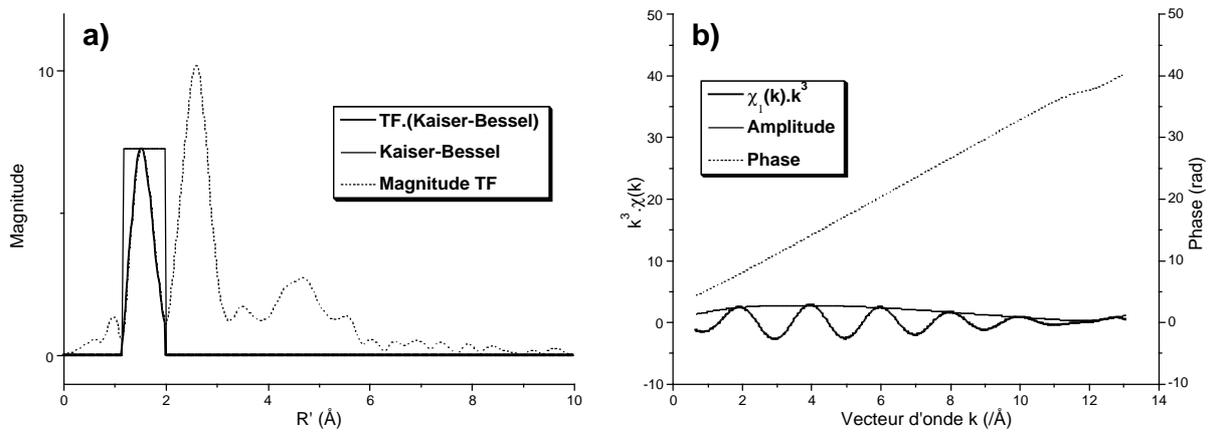


Fig. II.18 – (a) Fenêtrage du spectre de la TF localisé sur le pic correspondant aux atomes premiers voisins ; (b) reconstruction du signal EXAFS filtré par transformée de Fourier inverse.

D'un point de vue qualitatif, l'analyse comparative des termes d'amplitude, basée sur des spectres de références traités dans des conditions identiques, permet de déterminer le numéro atomique des atomes voisins avec une précision de $Z \pm 10$ (Teo 1986). En effet, plus les atomes sont « lourds », plus leurs amplitudes de rétrodiffusion ($|f_j(k, \pi)|$; Éq. II.8) sont importantes pour les grandes valeurs de k , et réciproquement (Teo 1986). En revanche, d'un point de vue quantitatif, la détermination des paramètres structuraux comme les distances interatomiques, le nombre de coordinence ou encore le facteur de Debye-Waller, est effectuée par une analyse couplée des termes d'amplitude et de phase. En particulier, la détermination des distances interatomiques est principalement basée sur le terme de phase $P_j(k)$, alors que le nombre de coordinence et le facteur de Debye-Waller sont extraits du terme d'amplitude $A_j(k)$.

3.2.3. Modélisations

L'extraction de paramètres structuraux à partir d'un spectre EXAFS repose principalement sur une analyse comparative basée sur un spectre EXAFS de référence ne faisant intervenir qu'une seule contribution. Pour le spectre de référence, les différents paramètres structuraux doivent être connus. De plus, ce spectre doit faire intervenir les mêmes types d'atomes (central et rétrodiffuseurs) que pour le spectre à modéliser, de façon à s'affranchir des paramètres « inconnus ». En effet, la détermination des distances interatomiques est directement dépendante des termes de déphasage de rétrodiffusion de l'atome central ($\phi_i(k)$) et des atomes voisins ($\phi_j(k)$), typiques d'une paire atomique donnée. Il en est de même pour la détermination du nombre de coordinence et du facteur de Debye-Waller ; de nombreux paramètres du terme d'amplitude n'étant pas directement accessibles (voir Éq. II.8).

Lorsque le spectre EXAFS à modéliser contient de nombreuses contributions (cas des structures cristallines par exemple), il peut s'avérer nécessaire de filtrer chaque contribution EXAFS individuellement. La Figure II.19a présente le spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel pour le cristal NiO, ainsi que la contribution liée aux atomes d'oxygène premiers voisins, extraite par TF/TF¹. Cette contribution est modélisée en se basant sur une contribution EXAFS « Ni-O » théorique, calculée au seuil K du nickel pour ce même composé (voir détails ci-après).

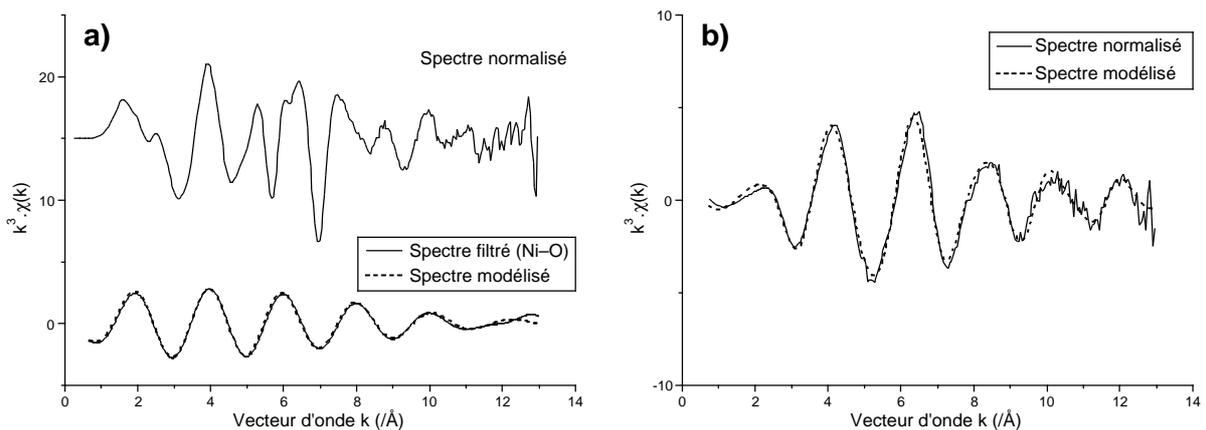


Fig. II.19 – (a) Spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel pour NiO, et modélisation de la contribution liée aux atomes d'oxygène premiers voisins ; (b) Modélisation à deux couches du spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel pour un verre de composition $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Ni-0,2 p.%).

Lorsque le spectre EXAFS n'est composé que d'un nombre relativement restreint de contributions (cas des composés amorphes généralement), il est possible d'effectuer une

modélisation sans passer par une étape de filtrage préalable. La Figure II.19b présente un exemple de ce type de modélisation appliquée à un spectre EXAFS normalisé, enregistré au seuil K du nickel, pour un système silicaté amorphe de composition $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Ni-0,2 p.%). La modélisation est effectuée à deux couches, en se basant sur des contributions théoriques mettant en jeu les paires atomiques Ni–O et Ni–Si (calculs basés sur la structure d'un spinelle $\gamma\text{-NiSiO}_4$; Yagi *et al.* 1974).

Pour ces deux types de modélisations, nous obtenons les paramètres de structure et de qualité de modèle listés dans le Tableau II.1.

	Atomes voisins	Paramètres structuraux				Paramètres de modélisation	
		N	R (Å)	$\Delta\sigma^2$ (Å ²)	Δc_3 ($\times 10^{-4}$ Å ³)	ΔE_0 (eV)	Qualité (%)
NiO	O	5,6 (1)	2,08 (1)	0,05 (5)	0,01	– 1,6 (8)	61
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	O	4,7 (6)	1,99 (1)	0,2 (1)	0,5 (3)	– 0,9 (5)	59
	Si	2 (1)	3,28 (3)	0,7 (2)	0,0 (1)	– 1,7 (9)	-

Tab. II.1 – Paramètres de structure et de modélisation, extraits des modélisations de spectres EXAFS présentées en Figure II.19.

3.3. Calculs *ab initio*

Les calculs théoriques *ab initio* de spectres XAFS permettent de générer des spectres de références en complément des spectres expérimentaux ou encore de valider un modèle structural donné. Ils sont particulièrement utiles en l'absence de raffinements de structures des composés de références. En effet, les paramètres structuraux sont introduits à la base du calcul et sont donc définis d'une manière absolue.

Différents programmes permettent d'effectuer ce type de calcul comme FEFF (Rehr *et al.* 1992), GNXAS (Filipponi *et al.* 1995 ; Filipponi et Di Cicco 1995) ou encore EXCURVE (Binsted et Hasnain 1996). Dans le cadre de cette étude, le code FEFF 7.02 est utilisé pour le calcul de spectres EXAFS, et le code FEFF 8.28 est utilisé pour le calcul de spectres XANES. Pour ces différents types de calculs, les potentiels de Hedin-Lundqvist sont utilisés, et les phénomènes de diffusion multiple sont pris en considération. Pour les calculs de spectres EXAFS, les facteurs de Debye-Waller sont ajustés en se basant sur des spectres expérimentaux. Par ailleurs, pour les calculs de spectres XANES, les distributions des charges sont effectuées de façon autocohérente.

La Figure II.20a présente une comparaison du spectre XANES théorique et de son équivalent expérimental, au seuil K du nickel, pour un cristal de bunsénite (NiO). Le calcul est effectué jusqu'à $5,2 \text{ \AA}$ en se basant sur le raffinement de structure de la bunsénite (Bobrovskii *et al.* 1973). Parallèlement, la Figure II.20b présente une comparaison des spectres EXAFS (théorique et expérimental) au seuil K du nickel pour ce même composé. Le calcul est effectué jusqu'à $8,5 \text{ \AA}$, en se basant sur le même raffinement de structure (Bobrovskii *et al.* 1973). Les spectres XANES sont présentés entre 8300 et 8500 eV et les spectres EXAFS sont présentés entre 0 et 14 \AA^{-1} . D'une manière générale, ces différentes comparaisons mettent en évidence un très bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques.

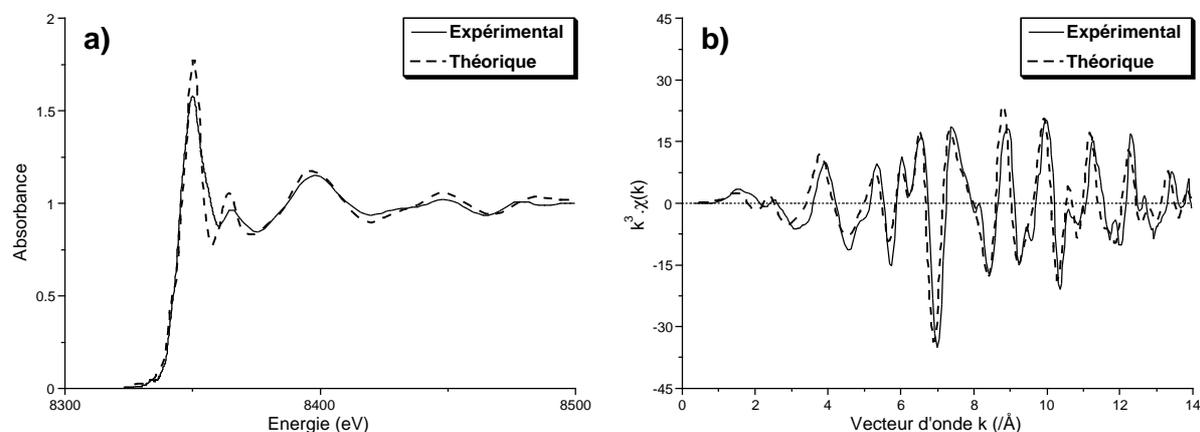


Fig. II.20 – Comparaison de spectres XAFS expérimentaux et théoriques, au seuil K du nickel, pour un cristal de bunsénite (NiO), (a) spectres XANES ; (b) spectres EXAFS.

4. Transformation continue en ondelettes de Cauchy

4.1. Principe

La transformation continue en ondelettes est une méthode analytique de traitement du signal, particulièrement adaptée pour l'analyse de signaux périodiques, modulés en fréquence et non-stationnaires (Louis *et al.* 1997, Torrèsani 1999). Le concept de l'analyse par ondelettes a connu ses premières applications dans le domaine de la géophysique pour l'analyse de signaux sismiques afin de localiser les réserves naturelles de pétroles (Morlet et Grossman 1984 ; Goupillaud *et al.* 1984). Aujourd'hui, cette technique analytique connaît des applications dans de nombreux domaines, notamment dans les domaines de compression de données audio et vidéo de type numériques (voir entre autres, Daubechies 1988). Dans le domaine de la spectroscopie d'absorption des rayons X, la théorie des ondelettes fut tout d'abord proposée par Shao *et al.* (1998) pour l'extraction de la ligne de base du spectre EXAFS, ainsi que par Yamaguchi *et al.* (1999) pour la reconstruction des fonctions de distributions radiales. Dans le cadre de cette étude, nous proposons l'utilisation de la transformation continue en ondelettes de Cauchy (Continuous Cauchy Wavelet Transform ; CCWT) pour l'analyse « temps-fréquence » de spectres EXAFS (Muñoz *et al.* 2003). En effet, le principe repose sur une analyse spectrale à trois dimensions (3D), permettant de décomposer le spectre EXAFS dans l'espace des « fréquences » (ou distances interatomiques non corrigées des déphasages), ainsi que dans l'espace du « temps » (ou vecteur d'onde k) ; la troisième dimension correspondant au module de la CCWT. Par conséquent, une telle propriété analytique présente un intérêt majeur pour l'interprétation de spectres EXAFS, ces derniers étant de nature non-stationnaire (superpositions de signaux purs ayant des termes d'amplitude différents) et présentant parfois des composantes anharmoniques (voir Éq. II.8).

4.2. Description numérique - Application au signal EXAFS

La transformation continue en ondelettes d'un signal modulé en fréquence $\chi(k)$ est définie par la relation suivante (Chui 1992 ; Torrèsani 1999) :

$$T_{\psi}[\chi](b, a) = \left\langle \chi(k), \psi_{(b, a)}(k) \right\rangle = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \bar{\psi}\left(\frac{k-b}{a}\right) dk \quad (\text{II.14})$$

où $\langle \chi(k), \psi_{(b,a)}(k) \rangle$ est le produit scalaire des fonctions $\chi(k)$ et $\psi_{(b,a)}(k)$; $\chi(k)$ représente le signal EXAFS normalisé « pré traité » (voir Fig. II.17a) ; $\psi_{(b,a)}(k)$ représente une famille d'ondelettes (série de fonctions caractérisées par une enveloppe constante et des tailles variables), avec $\bar{\psi}$ la fonction conjuguée de ψ ; les paramètres b et a sont liés à l'espace des k (vecteurs d'onde) et R' (distances non corrigées des déphasages), respectivement. La variable b correspond aux valeurs du vecteur k , alors que la variable a , appelé « paramètre d'échelle », est ici définie comme $n/2R'$; n étant un paramètre lié au type d'ondelette choisi (voir détails ci-après).

Le calcul numérique de la transformée en ondelettes continue est basé sur l'algorithme de la transformée de Fourier rapide (méthode de Cooley). D'après Argoul *et al.* (1998), l'Équation II.14 peut alors être écrite :

$$T_{\psi}[\chi](b,a) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \hat{\chi}(R') \bar{\psi}(2aR') e^{2ibR'} dR' \quad (\text{II.15})$$

avec i le nombre complexe, et $\hat{\chi}(R')$ la transformée de Fourier de $\chi(k)$ définie selon l'Équation II.11. Cette écriture (Éq. II.15) présente la transformée en ondelettes comme une série de transformées de Fourier inverses pour chaque valeur de a , où la fonction $\bar{\psi}(2aR')$ joue le rôle de fenêtre d'apodisation pour la transformée de Fourier $\hat{\chi}(R')$ (voir Éq. II.12). La fonction ψ est appelée « ondelette mère » ou « ondelette analysante » ; $\bar{\psi}$ étant le conjugué de la TF de ψ . Dans cette étude, la fonction ψ représente l'ondelette de Cauchy, qui est une ondelette complexe d'ordre n ($n \geq 1$). Les expressions de l'ondelette de Cauchy $\psi_n(k)$ et de sa transformée de Fourier $\hat{\psi}_n(R')$ sont respectivement définies de la façon suivante (Argoul et Le 2003a, 2003b) :

$$\psi_n(k) = \left(\frac{i}{k+i} \right)^{n+1} \quad \hat{\psi}_n(R') = 2\pi \frac{R'^n}{n!} e^{-R'} H(R') \quad (\text{II.16})$$

où $H(R')$ est la fonction de Heaviside et n le paramètre de Cauchy. Le choix de l'ondelette mère de Cauchy à été fait essentiellement pour deux raisons. Tout d'abord cette ondelette est dite « progressive », ce qui signifie que sa transformée de Fourier est nulle pour les valeurs de R' négatives. D'autre part, l'ondelette de Cauchy est « complexe » et présente, par

conséquent, une transformée de Fourier « réelle », simplifiant ainsi la programmation du code de calcul.

Dans les Équations II.16, le paramètre n (paramètre de Cauchy) contrôle les résolutions Δk et $\Delta R'$ de la CCWT dans l'espace des k et des R' , respectivement. La distribution des résolutions dans l'espace (k, R') est défini de la façon suivante (Argoul et Le 2003a, 2003b) :

$$[k - \Delta k, k + \Delta k] \times [R' + \Delta R'_1, R' + \Delta R'_2] \quad (\text{II.17})$$

avec une enveloppe symétrique dans l'espace des k (espace réciproque) :

$$\Delta k = \frac{1}{R'} \left(\frac{n}{2\sqrt{2n-1}} \right) \quad (\text{II.18})$$

et une enveloppe asymétrique dans l'espace des R' (espace réel) :

$$\Delta R'_1 = R' \left(\frac{1}{2n} - \frac{\sqrt{2n+1}}{2n} \right) \quad \Delta R'_2 = R' \left(\frac{1}{2n} + \frac{\sqrt{2n+1}}{2n} \right) \quad (\text{II.19})$$

Les Équations II.18 et II.19 montrent que Δk et $\Delta R'$ sont inversement proportionnels. De plus, ces grandeurs sont contraintes par l'inégalité d'Heisenberg : $\Delta k \cdot \Delta R' \geq 1/4$ (Chui 1992). Par conséquent, pour une valeur de n donnée, $\Delta R'$ est petit et Δk est grand pour les faibles valeurs de R' . Réciproquement, $\Delta R'$ est grand et Δk est petit pour les grandes valeurs de R' .

Lorsque le signal à analyser présente des propriétés asymptotiques, c'est-à-dire lorsque le terme de phase varie plus rapidement que le terme d'amplitude (Argoul *et al.* 1998), le module de la CCWT tend à concentrer toutes les informations liées aux différentes contributions du signal près d'une série de courbes appelées « arêtes » dans l'espace (k, R') (Carmona *et al.* 1997 ; Carmona *et al.* 1998). Généralement, le signal EXAFS pondéré par k^3 et convolué par une fonction d'apodisation présente ces propriétés d'asymptoticité. L'expression de la CCWT (Éq. II.15) peut alors être écrite sous cette forme (Carmona *et al.* 1998) :

$$T_{\psi_n}[\chi](b, a) \approx \frac{1}{2} \sum_j \hat{\psi}_n(a \cdot P'_j(b)) A_j(b) e^{i\Phi_j(b)} \quad (\text{II.20})$$

où $A_j(b)$ et $P_j(b)$ représentent, respectivement, les termes d'amplitude et de phase pour une contribution j du signal EXAFS (voir Éq. II.13) ; $P'_j(b)$ étant la dérivée de $P_j(b)$. De plus, dans l'espace (b,a) , chaque arête notée $a_j(b)$ est définie de la façon suivante (Carmona *et al.* 1997 ; Carmona *et al.* 1998) :

$$a_j(b) = \frac{n}{P'_j(b)} \quad (\text{II.21})$$

Par conséquent sur chaque arête de la CCWT, c'est-à-dire lorsque $a = a_j(b)$, le terme de phase de la CCWT correspond au terme de phase du signal EXAFS $P_j(b)$, alors que le module de la CCWT s'exprime de la façon suivante :

$$|T_{\psi_n}[\chi](b, a = a_j(b))| \approx \frac{1}{2} \hat{\psi}_n(n) A_j(b) \quad (\text{II.22})$$

L'Équation II.22 montre que pour chaque arête de rang j , le module de CCWT fournit le terme d'amplitude de la contribution EXAFS correspondante, à la constante $0,5 \times \hat{\psi}_n(n)$ près. À partir de la modélisation d'une arête, il est alors possible de reconstruire le signal EXAFS filtré de la façon suivante :

$$\chi_j(k) \approx \chi_j(b) = A_j(b) \sin(P_j(b)) \quad (\text{II.23})$$

4.3. Analyse de spectres EXAFS

4.3.1. Approche qualitative

Partant du principe que le module de la CCWT est très proche du terme d'amplitude du spectre EXAFS (Éq. II.22), l'analyse qualitative de spectres EXAFS est essentiellement basée sur une comparaison de la position des différents pics (ou maximum des arêtes) du module de la CCWT. En effet, l'amplitude de rétrodiffusion de chaque contribution du spectre EXAFS (Éq. II.8) est caractéristique du type d'atome mis en jeu, et permet une identification du numéro atomique à $Z \pm 10$ (Teo 1986). Pour ce type d'analyse « standard », les CCWT sont calculées avec un paramètre de Cauchy $n = 200$, et avec 400 valeurs pour le paramètre d'échelle a . Dans ces conditions, pour des valeurs de R' d'environ 2 \AA , les résolutions dans l'espace des k et des R' sont, respectivement, $\Delta k \approx \pm 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $\Delta R' \approx \pm 0,1 \text{ \AA}$, alors que pour des valeurs de R' d'environ 6 \AA , $\Delta k \approx \pm 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ et $\Delta R' \approx \pm 0,3 \text{ \AA}$.

4.3.1.1. Module / phase

L'analyse par CCWT du spectre EXAFS expérimental de la bunsénite (NiO), enregistré au seuil K du nickel, a été effectuée entre 0,2 et 6,0 Å. Le spectre expérimental ainsi que son analyse par TF et par CCWT (module et phase) sont présentés sur les Figures II.21a, b, c et d, respectivement.

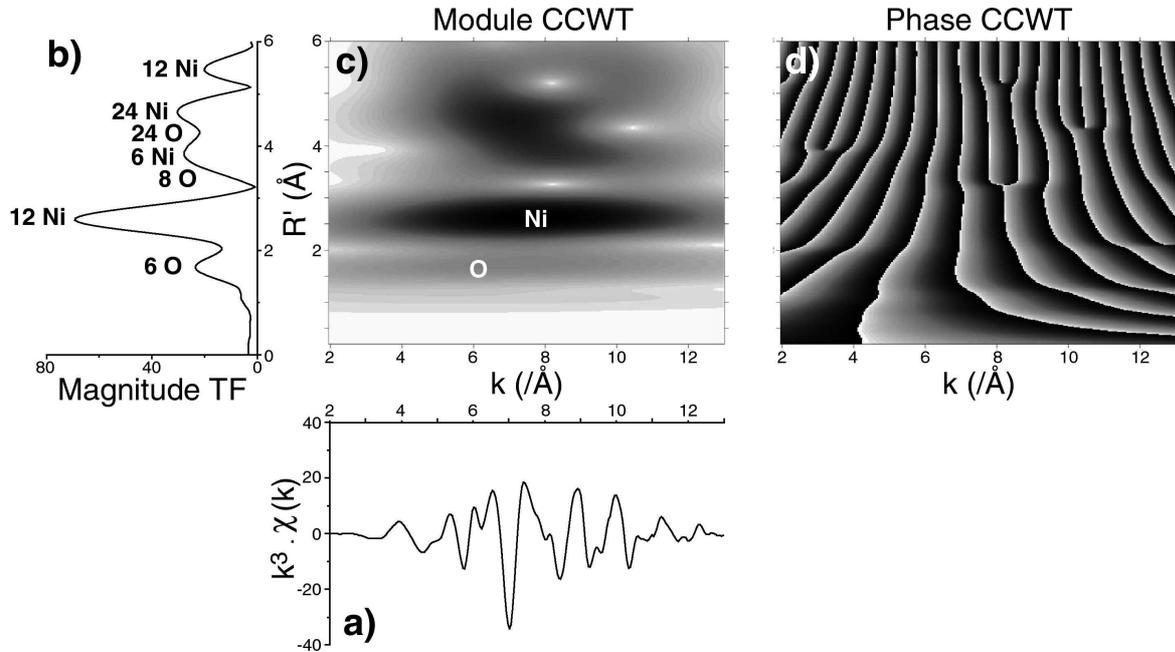


Fig. II.21 – (a) Spectre EXAFS expérimental de la bunsénite, pondéré par k^3 et enregistré au seuil K du nickel ; (b) magnitude de la TF ; (c) module de la CCWT ; (d) phase de la CCWT.

La Figure II.21 met en évidence les relations entre spectre EXAFS, module de la CCWT et magnitude de la TF. Sur la Figure II.21b, les différents pics ont été assignés en se basant sur le raffinement de structure de la bunsénite (Bobrovskii *et al.* 1973). Ainsi, il est possible d'identifier chaque arête du module de la CCWT à une contribution particulière du spectre EXAFS. L'arête située vers 1,5 Å sur l'axe des R' correspond à l'enveloppe des 6 atomes d'oxygène premiers voisins autour du nickel central ($d_{\text{Ni-O}} = 2,097$ Å). De plus, l'arête située vers 3 Å est liée à la présence des 12 atomes de nickel second voisins ($d_{\text{Ni-Ni}} = 2,967$ Å). Enfin, les arêtes localisées pour des valeurs de R' plus importantes correspondent aux différentes contributions Ni et O comme indiqué sur la Figure II.21b. Sur le module de la CCWT, nous pouvons remarquer que les maximums des termes d'amplitude sont décalés pour le nickel et pour l'oxygène. Le terme d'amplitude correspondant aux atomes d'oxygène est centré vers 6 Å⁻¹ environ, alors que pour les atomes de nickel, cette valeur est centrée vers 8 Å⁻¹ ; ces différences au niveau des amplitudes de rétrodiffusion étant

directement liées aux nuages électroniques, et donc aux numéros atomiques (Teo 1986). En utilisant cette propriété, il est donc possible d'identifier la nature des atomes environnant pour un spectre EXAFS donné, directement sur le module de la CCWT.

Une visualisation à trois dimensions (3D) du module de la CCWT (Figure II.22a) est généralement complémentaire de la visualisation à deux dimensions (2D). Elle permet notamment de mieux apprécier les variations d'enveloppes et de positions concernant chaque contribution EXAFS. Par ailleurs, selon l'Équation II.23, en multipliant le module de la CCWT par le sinus du terme de phase (Fig. II.21d), il est possible d'obtenir une visualisation à 3D du spectre EXAFS total ; ce dernier étant décomposé de façon continue dans l'espace (k, R') (voir Figure II.22b).

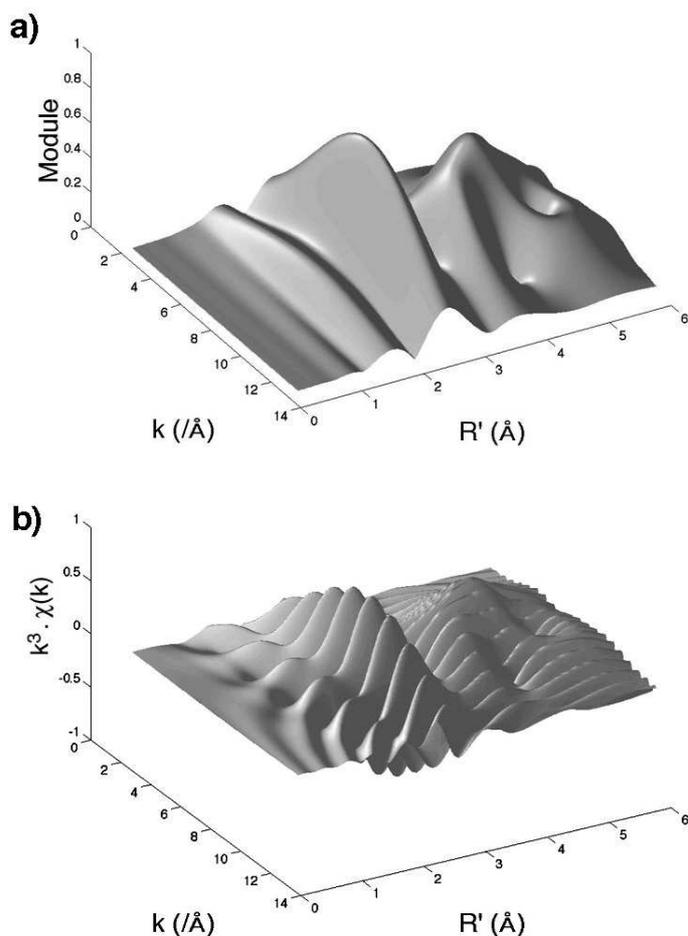


Fig. II.22 – (a) Visualisation 3D du module de la CCWT ; (b) visualisation 3D du spectre EXAFS total décomposé dans l'espace (k, R') .

4.3.1.2. Extraction d'arête / reconstruction du signal

Chaque arête de la CCWT peut être modélisée selon les divers maximums du module. La Figure II.23a présente le module de la CCWT calculée entre 0,2 et 6,0 Å, pour le spectre EXAFS théorique de NiO calculé au seuil K du nickel (voir Fig. II.20b), entre 2 et 13 Å⁻¹. Sur cette figure, les arêtes correspondant aux contributions des atomes d'oxygène premiers voisins (O) et de nickel seconds voisins (Ni) sont représentées en traits continus blancs. Parallèlement, la Figure II.23b présente, pour ces deux contributions, les spectres EXAFS extraits de l'analyse par CCWT (en traits pleins), et du calcul théorique (en traits pointillés).

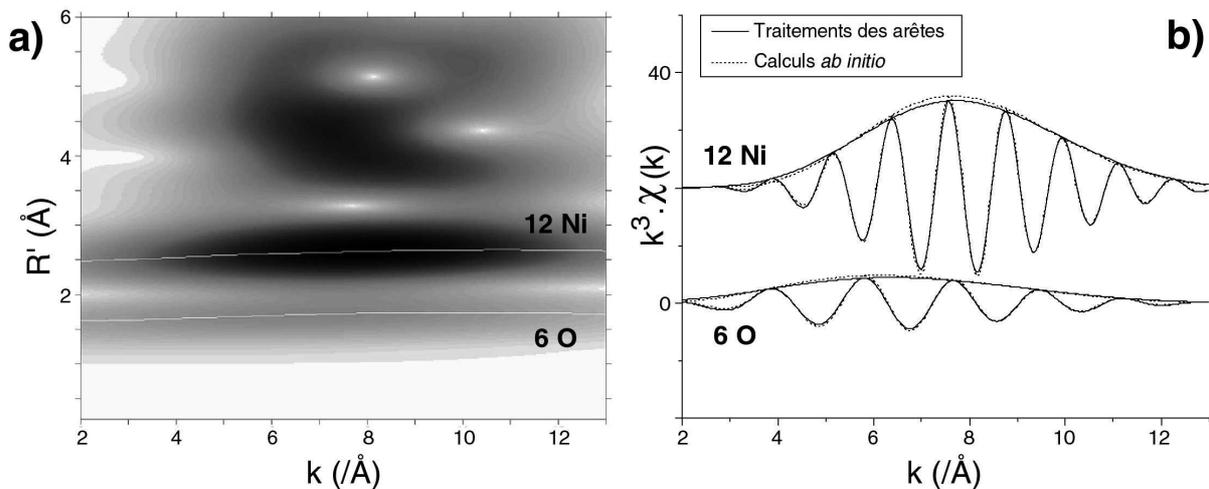


Fig. II.23 – (a) Module 2D de la CCWT pour le spectre EXAFS théorique de NiO au seuil K du nickel (Fig. II.20a) ; (b) comparaison des différentes contributions extraites du calcul théorique et de l'analyse par CCWT.

La Figure II.23b met en évidence une très bonne corrélation entre les spectres EXAFS calculés et les spectres EXAFS « reconstruits » à partir des arêtes du module de la CCWT. En particulier, nous pouvons remarquer une importante similitude au niveau des différents termes d'amplitude. Un filtrage du signal par CCWT permet donc d'effectuer une extraction précise des différentes contributions. En fonction de la résolution choisie pour l'analyse (valeur du paramètre de Cauchy), les différentes contributions peuvent être reconstruites d'une façon plus ou moins rigoureuse par rapport au signal d'origine. Cependant, la grande stabilité du traitement par CCWT permet, pour des conditions d'analyse données, de transposer l'analyse d'un spectre de référence à l'analyse de spectres « inconnus ». Il est alors possible de caractériser le terme d'amplitude théorique pour une paire atomique donnée, de façon à identifier précisément la nature des atomes voisins pour un spectre EXAFS inconnu.

L'exemple présenté sur la Figure II.23b met en évidence un décalage significatif des maximums des différents termes d'amplitude en fonction du type d'atome mis en jeu. Pour la contribution liée aux atomes d'oxygène ($Z = 8$), le maximum est localisé vers 6 \AA^{-1} . En revanche, pour la contribution liée aux atomes de nickel ($Z = 28$), le maximum est situé vers 8 \AA^{-1} ; ces décalages étant en accord avec les différences d'amplitude de rétrodiffusion des atomes d'oxygène et de nickel (Teo 1986).

4.3.2. Approche quantitative

4.3.2.1. Arêtes / termes de phase

L'analyse par transformation continue en ondelettes est un outil particulièrement adapté à l'étude de signaux non-stationnaires (à fréquence variable). Elle permet notamment de localiser des fréquences particulières dans des zones bien définies du signal. En outre, la modélisation des différentes arêtes $a_j(b)$ (voir Éq. II.21), déterminées à partir des maximums des différentes contributions du module de la CCWT, permet de suivre l'évolution fréquentielle fine pour une contribution particulière. Une arête « horizontale », correspondant à $a_j(b) = \text{constante}$, représente un signal harmonique pur. En revanche, lorsque l'arête évolue, le signal observé inclue une ou plusieurs composantes dites « anharmoniques ».

En spectroscopie d'absorption des rayons X, l'état de désordre structural et/ou thermique du matériau étudié affecte de façon importante le spectre EXAFS en incluant des contributions anharmoniques dans le terme de phase. Ce dernier s'exprime de la manière suivante (voir Éq. II.8) : $2kR + \phi_c(k) + \phi_r(k) + \phi_{anh}(k)$; où $\phi_c(k)$ et $\phi_r(k)$ sont les déphasages de rétrodiffusion de l'atome central et de l'atome rétrodiffuseur, respectivement; et où $\phi_{anh}(k)$ représente le déphasage anharmonique. Dans la théorie des séries de cumulants, le terme $\phi_{anh}(k)$ s'exprime par un cumulant d'ordre 3 : $(-4/3)c_3k^3$ (Stern et Heald 1983; Tranquada et Ingalls 1983); le terme c_3 représentant le paramètre anharmonique. Cependant, d'autres formalismes peuvent être utilisés (voir Fujikawa *et al.* 1995; Van Hung et Frahm 1995; Farges et Brown 1996).

Lorsqu'une contribution EXAFS met en jeu deux types d'atomes donnés, par exemple le nickel et l'oxygène, les termes de déphasage $\phi_c(k) = \phi_{Ni}(k)$ et $\phi_r(k) = \phi_O(k)$ restent identiques, indépendamment des distances interatomiques ou de l'état de désordre de la structure. Afin de déterminer le terme « $\phi_{Ni}(k) + \phi_O(k)$ », nous avons effectué un calcul

théorique de spectre EXAFS au seuil K du nickel, basé sur un cluster NiO_6 de la structure « bunsénite » (Bobrovskii *et al.* 1973). Pour ce cluster, l'atome de nickel se trouve dans un octaèdre régulier, dont chaque distance Ni–O mesure exactement 2,0973 Å. De plus, le spectre EXAFS est calculé sans composante anharmonique. Par conséquent, le paramètre c_3 du terme $\phi_{anh}(k)$ est nul. Le terme de phase du signal devient alors : $4,1946k + [\phi_{Ni}(k) + \phi_O(k)]$.

La Figure II.24 présente, (a) le spectre EXAFS théorique, calculé pour le cluster NiO_6 , (b) le module de la CCWT, calculé pour $n = 200$ entre 0,5 et 3,0 Å, (c) l'arête correspondant à l'enveloppe d'atomes voisins (O), extraite à partir du module, et (d) le terme de phase du signal reconstruit à partir de l'arête.

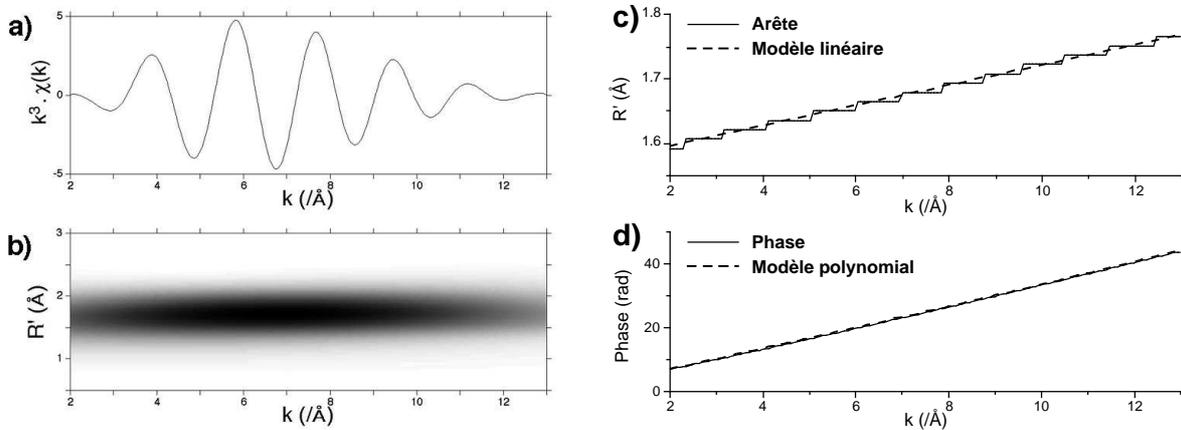


Fig. II.24 – (a) Spectre EXAFS théorique (seuil K de Ni) du cluster NiO_6 ; (b) analyse par CCWT (module) ; (c) arête extraite du module ; (d) reconstruction de la phase basée sur l'arête.

L'arête correspondant au signal analysé (Fig. II.24c) présente une allure linéaire en fonction du vecteur d'onde k . Or, l'Équation II.21 montre qu'une arête, représentant l'évolution des fréquences « instantanées » du signal, est proportionnelle à la dérivée du terme de phase. Par conséquent, dans le cas présent le terme de phase inclut un terme du second degré (en k^2). Il est donc possible de modéliser ce terme par la fonction suivante : $4,1946k + \Phi_{\text{Ni-O}}(k)$; la fonction $\Phi_{\text{Ni-O}}(k) = \phi_{\text{Ni}}(k) + \phi_{\text{O}}(k)$ représentant un polynôme du second degré (Fig. II.24d). Pour le couple nickel-oxygène, nous obtenons le terme de déphasage suivant : $\Phi_{\text{Ni-O}}(k) = 0,798 - 1,180k + 0,024k^2$. Par la suite, ce terme de déphasage pourra servir de référence, sous réserve d'un traitement du signal rigoureusement identique. Il pourra alors être utilisé pour la détermination des valeurs R et c_3 relatives à différents spectres EXAFS mettant en jeu le couple nickel-oxygène. Dans de tels cas, le terme de phase du spectre EXAFS devient :

$$P(k) = 2kR + (0,798 - 1,180k + 0,024k^2) - (4/3)c_3k^3 \quad (\text{II.24})$$

4.3.2.2. Distorsions anharmoniques de spectres EXAFS

Afin de caractériser les distorsions anharmoniques de spectres EXAFS, nous avons effectué un calcul théorique au seuil K du nickel pour un cluster NiO_5 , basé sur la structure du cristal KNiPO_4 (Lyutin *et al.* 1973). Dans ce cristal, le nickel est en coordinence 5 ; la géométrie du site étant de type « bipyramide trigonale distordue ». En effet, chaque liaison de type « Ni–O » présente une longueur différente : $\text{Ni–O}_1 = 1,97 \text{ \AA}$, $\text{Ni–O}_2 = 2,00 \text{ \AA}$, $\text{Ni–O}_3 = 2,03 \text{ \AA}$, $\text{Ni–O}_4 = 2,09 \text{ \AA}$ et $\text{Ni–O}_5 = 2,15 \text{ \AA}$ (Lyutin *et al.* 1973) ; la distance moyenne entre le nickel et l'oxygène étant, par conséquent, $2,049 \text{ \AA}$. Pour ce type de cluster, le spectre EXAFS est donc théoriquement affecté par des distorsions anharmoniques engendrées par le désordre structural. Le spectre EXAFS calculé *ab initio* et son analyse par CCWT sont présentés, respectivement, sur les Figures II.25a et b.

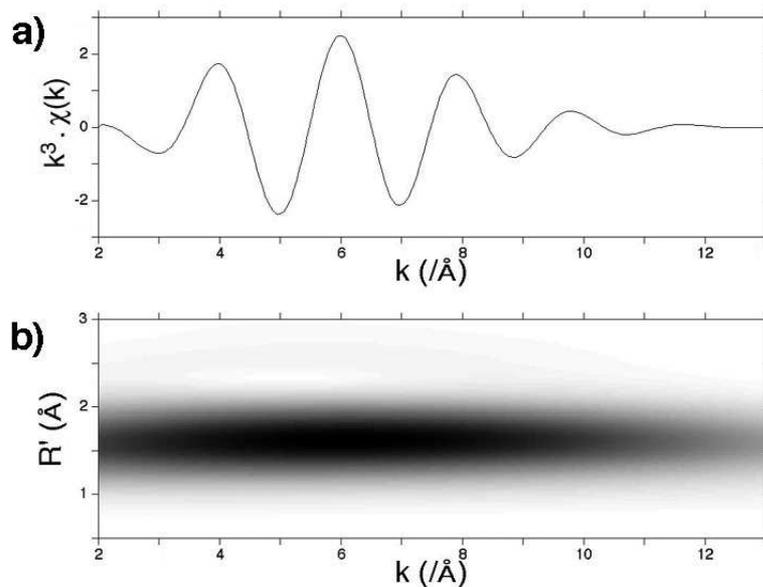


Fig. II.25 – (a) Spectre EXAFS théorique calculé au seuil K du nickel pour un cluster de type NiO_5 distordu ; (b) analyse par CCWT (module).

L'arête extraite du module de la CCWT (Fig. II.25b) est présentée sur la Figure II.26a. Pour permettre une comparaison, l'arête de référence, correspondant à l'octaèdre NiO_6 régulier présenté sur la Figure II.24c, est représentée sur le même graphique. Pour les clusters NiO_6 et NiO_5 , les distances moyennes Ni–O sont $2,097 \text{ \AA}$ et $2,049 \text{ \AA}$, respectivement. Cette différence de distances interatomiques moyennes se traduit, au niveau des arêtes, par un écart

sur l'axe des R' . Cependant, une simple variation des distances ne modifie pas l'allure générale des arêtes ; les déphasages $\phi_{Ni}(k)$ et $\phi_O(k)$ étant identiques dans les deux cas. Or sur la Figure II.26a, l'arête de référence (notée « NiO₆ ») est modélisée linéairement, alors que l'arête « NiO₅ » présente clairement une variation non linéaire de la fréquence. Pour cette arête, le modèle utilisé (représenté en traits pointillés) est un polynôme du second degré. Cette variation par rapport à l'arête de référence met en évidence une contribution non nulle du terme $\phi_{anh}(k)$ au niveau du spectre EXAFS. De plus, une telle variation correspond à une valeur positive du paramètre anharmonique c_3 ; le terme $\phi_{anh}(k)$ étant négatif. Pour chaque arête, les termes de phase reconstruits sont présentés sur la Figure II.26b.

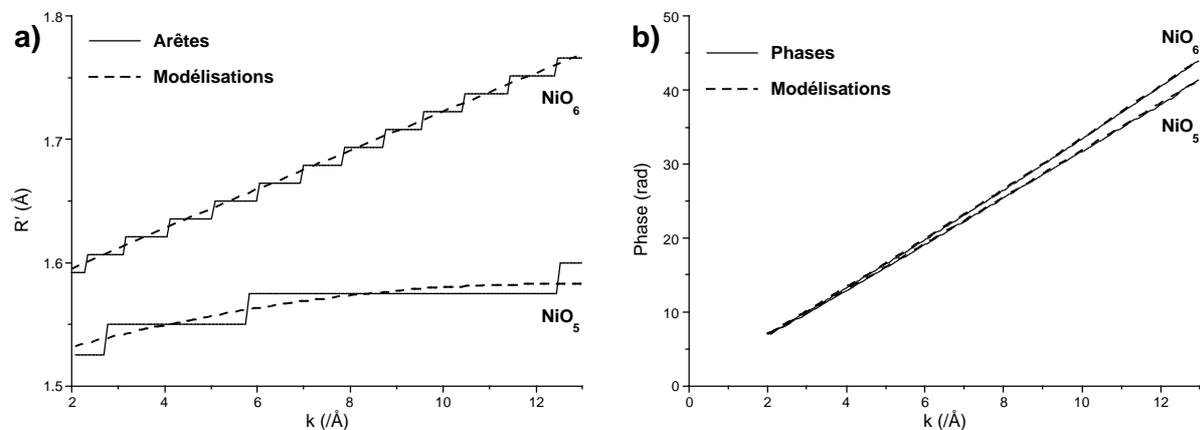


Fig. II.26 – (a) Arête de référence « NiO₆ » modélisée linéairement (voir Fig. II.24c) et « NiO₅ », extraite du module de la CCWT (Fig. II.25b), modélisée par un polynôme du second degré ; (b) phases correspondantes reconstruites, et modélisées selon l'Équation II.24.

La modélisation des termes de phase (Fig. II.26b) selon l'Équation II.24 permet de déterminer les paramètres R et c_3 pour le spectre EXAFS de NiO₅. Les valeurs obtenues sont, respectivement, 2,049 Å et $4,7 \cdot 10^{-4}$ Å³. Nous pouvons constater que la valeur de distance interatomique moyenne « Ni–O » obtenue est en parfait accord avec la valeur théorique (Lyutin *et al.* 1973). Par ailleurs, la valeur du cumulatif c_3 indique une contribution anharmonique relativement importante, traduisant directement l'état de désordre structural local, c'est-à-dire la distribution des distances Ni–O, au sein du cluster NiO₅ relatif au cristal KNiPO₄.

Chapitre III :

Comportement du nickel

1. Conditions ambiantes

1.1. Composés de référence (structures cristallines)

Afin de permettre une étude approfondie de la spéciation du nickel dans des verres et liquides silicatés par spectroscopie d'absorption des rayons X, différents cristaux nickelifères de structure connue sont utilisés comme composés de référence. En effet, pour un élément donné et à un seuil d'absorption particulier, le traitement et les interprétations de spectres XANES, pré-seuils et EXAFS reposent largement sur l'étude préliminaire de composés de référence. L'enregistrement systématique de spectres de référence permet notamment d'effectuer une calibration en énergie des spectres enregistrés pour des composés « inconnus ». De plus, ces spectres permettent d'extraire les termes d'amplitude et de déphasage de rétrodiffusion, typiques des atomes mis en jeu ; ces termes étant nécessaires à l'extraction de paramètres structuraux à partir de spectres EXAFS. Cependant, des calculs *ab initio* de spectres XANES et EXAFS peuvent aussi être utilisés pour l'extraction d'amplitude et de déphasage de rétrodiffusion de référence. Par ailleurs, ils permettent généralement une meilleure compréhension des spectres expérimentaux.

1.1.1. Spectres XANES expérimentaux

Le nickel divalent apparaît essentiellement en coordinence 6 dans la plupart des cristaux. Cependant, cet élément peut présenter une coordinence 4 ou plus rarement 5 dans certaines structures cristallines. Pour le nickel en coordinence 6 (en site octaédrique), nous avons utilisé les cristaux de compositions chimiques suivantes : NiO (bunsénite), Ni₃Si₂O₅(OH)₂ (népouite), (Mg_{0,9}Ni_{0,1})Al₂O₄, NiAl₂O₄. Pour le nickel en coordinence 4 (en site tétraédrique), nous avons utilisé des composés de type leucite : Cs₂NiSi₅O₁₂ et Rb₂NiSi₅O₁₂, ainsi que NiCr₂O₄ (spinelles). Enfin, le composé KNiPO₄ a été utilisé pour le nickel en coordinence 5 (site à géométrie bipyramide trigonale).

Pour chacun de ces composés, les spectres XANES au seuil *K* du nickel ont été enregistrés sur le spectromètre ID26, ESRF (Fig. III.1). Les différents seuils d'absorption de ces spectres (notés B) présentent différentes caractéristiques, représentatives de l'environnement structural à courte et moyenne distance autour de l'atome photoabsorbant. En effet, ces régions incluent des phénomènes relativement importants de diffusion multiple

qui mettent en jeu des interactions complexes entre les atomes voisins à courte et à moyenne distance. En particulier, les différents spectres XANES correspondant au nickel en coordinence 6 (voir Fig. III.1) présentent une résonance caractéristique localisée après le seuil d'absorption (notée B'). Nous avons montré qu'une telle résonance provient essentiellement d'interaction à moyenne distance avec des atomes voisins (Annexe 1). Par ailleurs, bien que les structures cristallines présentées soient très différentes les unes des autres, la position en énergie de la première oscillation EXAFS (notée C), semble dépendre essentiellement de l'environnement structural direct du nickel (nombre d'atomes d'oxygènes premiers voisins), en accord avec l'étude de Farges *et al.* (2001a). Pour cette oscillation, les valeurs notées VI, V et IV représentent le nombre de coordinence du nickel dans les différents cristaux. Lorsque le nickel se trouve en coordinence 6, l'oscillation C apparaît vers des énergies relativement faibles (~ 8395 eV). En revanche, elle est clairement décalée vers des énergies plus grandes (~ 8410 eV) lorsque le nickel est en coordinence 4.

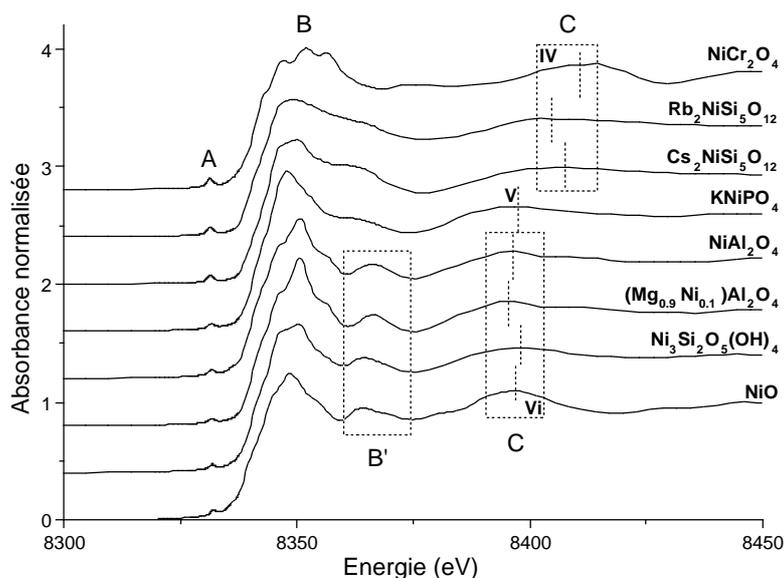


Fig. III.1 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des composés de référence cristallisés contenant du nickel en coordinence 6, 5 et 4.

Chaque spectre XANES (Fig. III.1) présente un pré-seuil (noté A) représentatif du degré de centrosymétrie du site dans lequel se trouve le nickel. Ces pré-seuils sont donc directement liés à l'environnement structural à courte distance autour des atomes de nickel. La Figure III.2a présente les pré-seuils normalisés pour chaque composé de référence. En fonction de la coordinence du nickel dans ces différents composés, la position du pré-seuil varie en intensité ainsi qu'en énergie. Pour le nickel en coordinence 6, le pré-seuil est relativement peu intense et localisé vers les grandes énergies. En revanche, pour le nickel en

coordinance 4, le pré-seuil apparaît beaucoup plus intense et décalé vers les faibles énergies ; la coordinance 5 pour le nickel présentant une position de pré-seuil intermédiaire en hauteur et en énergie. Par une modélisation de type « Gaussienne + Lorentzienne » (voir Chapitre II), il est possible de déterminer avec précision la position du maximum de chaque pré-seuil. Les différentes valeurs obtenues, couplées à une étude extensive de la coordinance du nickel par analyse des pré-seuils (voir Annexes 1 et 2), permettent de délimiter empiriquement des zones distinctes pour chaque coordinance dans un diagramme de « référence » hauteur/énergie (voir zones grises ; Fig. III.2b).

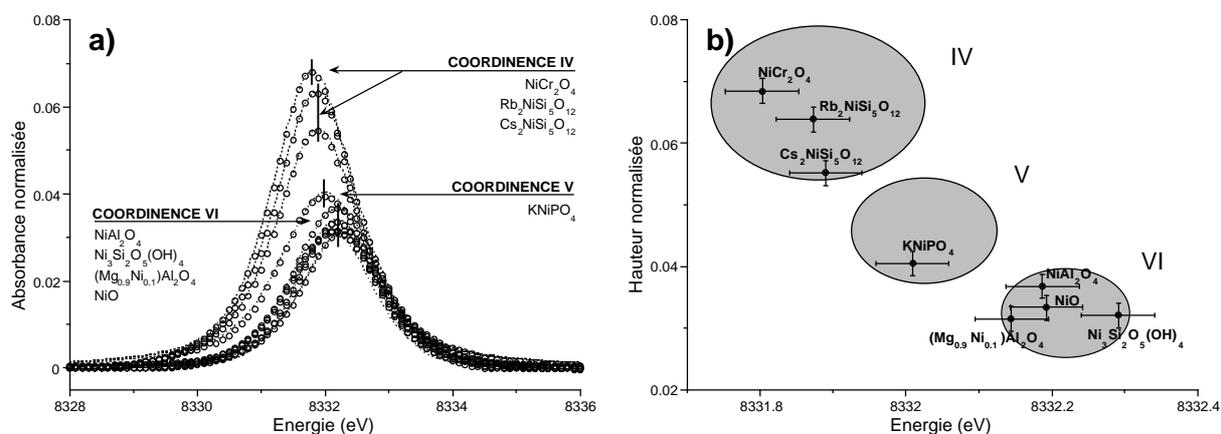


Fig. III.2 – (a) Pré-seuils normalisés, enregistrés pour des composés de référence contenant du nickel en coordinance 6, 5 et 4 ; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.

La Figure III.2b montre que la zone de coordinance 6 est centrée aux environs de 8332,2 eV pour une hauteur d'environ 0,03. La zone de coordinance 5 correspond à une énergie d'environ 8332,0 eV pour une hauteur comprise entre 0,04 et 0,05. Enfin, la zone de coordinance 4 est plutôt localisée entre 8331,8 à 8332,0 pour des hauteurs d'environ 0,06 à 0,08. Les décalages observés en hauteur et en énergie sont liés aux différents types de transition électronique $1s \rightarrow 3d$, « quadripolaire » ou « quadripolaire + dipolaire », selon le degré de centrosymétrie du site (voir Chapitre II).

Pour des spectres XANES enregistrés avec une résolution en énergie suffisante, les zones grises déterminées empiriquement (Fig. III.2b) permettront par la suite d'identifier la coordinance du nickel dans des composés ayant des structures inconnues.

1.1.2. Calculs de spectres XANES *ab initio*

1.1.2.1. Influence des atomes premiers voisins

L'étude de spectres XANES expérimentaux suggère que la position de la première oscillation du spectre (C) soit directement liée à la coordinence du nickel (voir Fig. III.1). Afin de valider cette hypothèse, des calculs *ab initio* de spectres XANES au seuil *K* du nickel sont effectués à l'aide du code FEFF 8.28 (Rehr *et al.* 1992 ; Ankudinov *et al.* 1998). Ces calculs sont basés sur les structures cristallines à courte distance autour du nickel (oxygènes premiers voisins uniquement), de trois composés de référence. Plus précisément, nous avons utilisé les raffinements de structure de $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Bayliss 1981), de KNiPO_4 (Lyutin *et al.* 1973) et de NiCr_2O_4 (Hill *et al.* 1979) pour l'extraction de paramètres structuraux de clusters de type NiO_6 , NiO_5 et NiO_4 , respectivement. Les spectres XANES calculés pour ces différents types de clusters sont présentés sur la Figure III.3a.

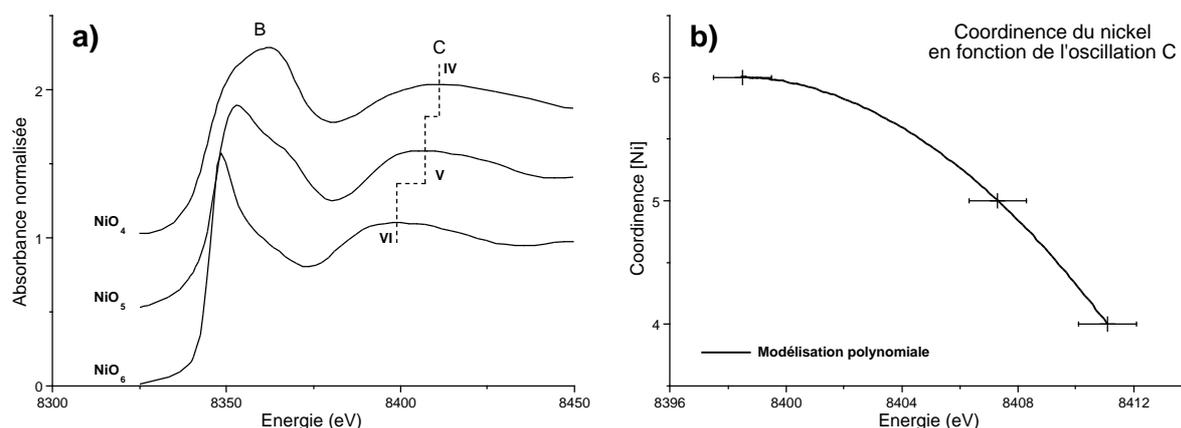


Fig. III.3 – (a) Spectres XANES théoriques, calculés *ab initio* pour des clusters de type NiO_6 , NiO_5 et NiO_4 extraits, respectivement, des structures cristallines $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, KNiPO_4 et NiCr_2O_4 ; (b) variation de la coordinence du nickel en fonction de la position en énergie de l'oscillation C.

Les calculs théoriques permettent de mettre en évidence l'effet du nombre d'oxygènes voisins autour du nickel sur les spectres XANES. En effet, lorsque le nickel passe d'une coordinence 6 vers une coordinence 4, la position en énergie de la première oscillation EXAFS (C ; Fig. III.3) présente un décalage d'environ 12 eV vers les grandes énergies. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la raie blanche (B) est particulièrement fine et intense lorsque le nickel est en coordinence 6, ce qui n'est pas le cas pour des coordinences plus faibles. En effet, pour un cluster de type NiO_6 , la centrosymétrie du site octaédrique favorise les phénomènes de diffusions multiples. En revanche, lorsque le nickel se trouve en site non-

centrosymétrique (site tétraédrique, par exemple), les phénomènes de diffusion multiples sont largement moins importants.

Les décalages en énergie de l'oscillation C étant directement corrélés à la coordinence du nickel dans le composé étudié, il est possible de réaliser un abaque de référence, basé sur les calculs théoriques de XANES. Plus précisément, la Figure III.3b présente la variation du nombre de coordination du nickel en fonction de la position en énergie des différents maximums de l'oscillation C (voir Fig. III.3a). L'incertitude sur la détermination des positions en énergie est estimée à ± 1 eV, ce qui implique une incertitude moyenne d'environ $\pm 0,2$ sur la coordinence du nickel. Appliqué à des études de structures amorphes, cet abaque de référence peut alors être utilisé pour estimer quantitativement la coordinence du nickel ; dans de tels matériaux, la première oscillation EXAFS étant relativement peu affectée par les contributions liées aux atomes seconds voisins.

1.1.2.2. Influence des atomes seconds voisins

Nous avons effectué différents calculs *ab initio* de spectres XANES au seuil K du nickel, basés sur la structure de la bunsénite (NiO ; Bobrovskii *et al.* 1973). Dans un premier temps, seuls les oxygènes premiers voisins sont pris en considération (cluster de type NiO₆). Ensuite, un cluster de type NiO₆Ni₁₂ est utilisé de façon à inclure une enveloppe d'atomes de nickel seconds voisins dans le calcul. Les spectres XANES obtenus sont présentés sur la Figure III.4.

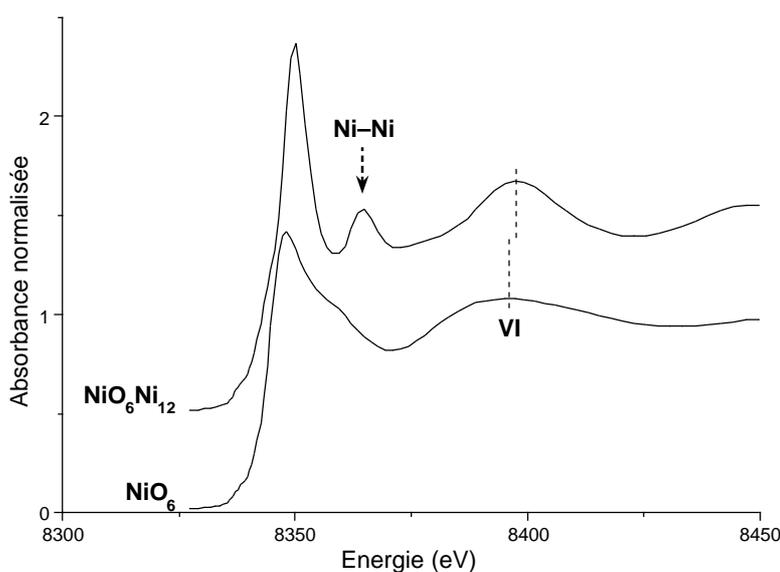


Fig. III.4 – Spectres XANES théoriques, calculés *ab initio* pour des clusters de types NiO₆ et NiO₆Ni₁₂ basés sur la structure de la bunsénite (NiO).

La comparaison des spectres XANES *ab initio* pour les clusters NiO₆ et NiO₆Ni₁₂ permet d'identifier les modifications liées à la présence d'atomes de nickel seconds voisins en environnement cristallin. La différence majeure entre les deux spectres XANES est l'apparition d'une résonance très fine, localisée entre la raie blanche et la première oscillation (Ni–Ni ; Fig. III.4). Cette résonance est donc directement corrélée à la présence d'une couche d'atomes de nickel seconds voisins (12 atomes de nickel localisés à 2,966 Å de l'atome central). Par ailleurs, nous pouvons constater une intensification importante de la raie blanche dans le cas du cluster NiO₆Ni₁₂, traduisant une participation significative de la diffusion multiple liée aux atomes de nickel seconds voisins. Notons aussi que la position en énergie de la première oscillation du spectre (notée VI ; Fig. III.4) n'est quasiment pas affectée par la présence des atomes de nickel seconds voisins. Nous pouvons cependant observer un très léger décalage de l'oscillation vers les grandes énergies, provenant d'interactions (très probablement destructives puis constructives) liées aux différentes contributions des couches d'atomes voisins.

1.1.3. Calculs de spectres EXAFS *ab initio*

Deux calculs *ab initio* de spectres EXAFS au seuil *K* du nickel ont été effectués à l'aide du code de calcul FEFF 7.02 (voir Chapitre II), en se basant sur le raffinement de structure d'un spinelle « analogue » (γ -Ni₂SiO₄ ; Yagi *et al.* 1974). Dans ce composé, l'environnement local du nickel est constitué d'une enveloppe mixte d'atomes seconds voisins. Cette enveloppe comprend une première couche composée de 6 atomes de nickel ($d_{\text{Ni-Ni}} = 2,9 \text{ \AA}$), ainsi qu'une seconde couche composée de 6 atomes de silicium ($d_{\text{Ni-Si}} = 3,3 \text{ \AA}$). Pour ces calculs, seules les interactions d'onde photoélectrique en mode de diffusion simple sont prises en considération. De cette façon, les contributions EXAFS liées aux enveloppes d'atomes seconds voisins ne sont pas perturbées par les phénomènes de diffusion multiple des atomes premiers voisins. Par ailleurs, le facteur de Debye-Waller utilisé a été ajusté à : $\sigma^2 = 0,0065 \text{ \AA}^{-1}$, en se basant sur des spectres EXAFS expérimentaux enregistrés au seuil *K* du nickel.

Dans le composé γ -Ni₂SiO₄, les distances Ni–Ni et Ni–Si sont relativement proches ($\sim 0,4 \text{ \AA}$). Afin de faciliter l'analyse du signal, nous avons donc effectué deux calculs différents, en considérant d'une part un cluster de type NiO₆Ni₆, et d'autre part un cluster de

type NiO_6Si_6 . Les spectres EXAFS ainsi obtenus sont présentés, respectivement, sur les Figures III.5a et b.

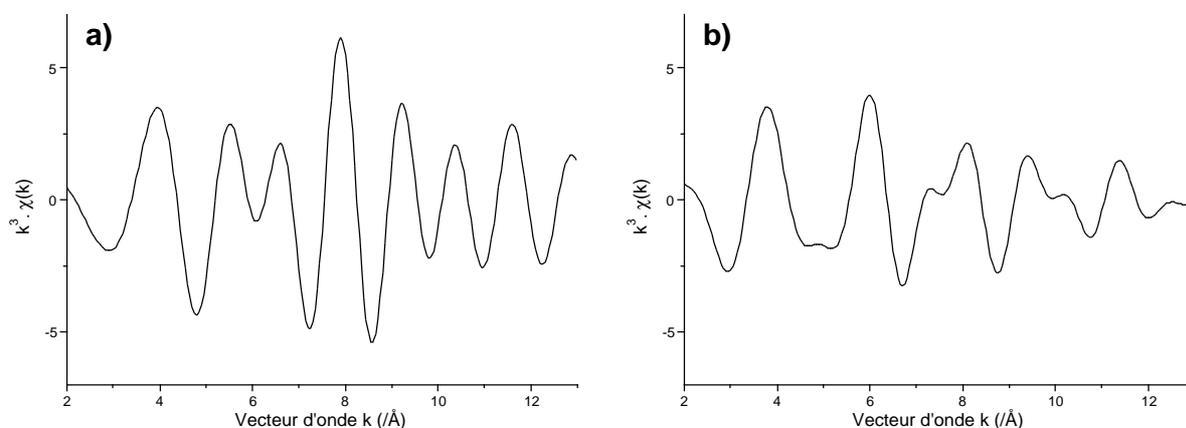


Fig. III.5 – Spectres EXAFS calculés au seuil K du nickel pour les clusters, (a) NiO_6Ni_6 ; (b) NiO_6Si_6 .

Ces spectres EXAFS théoriques sont ensuite analysés par CCWT entre 0,5 et 4,0 Å, en utilisant une valeur de 200 pour le paramètre de Cauchy (voir Chapitre II). Les modules de CCWT correspondant à ces analyses sont présentés sur les Figures III.6a et b pour les clusters « NiO_6Ni_6 » et « NiO_6Si_6 », respectivement.

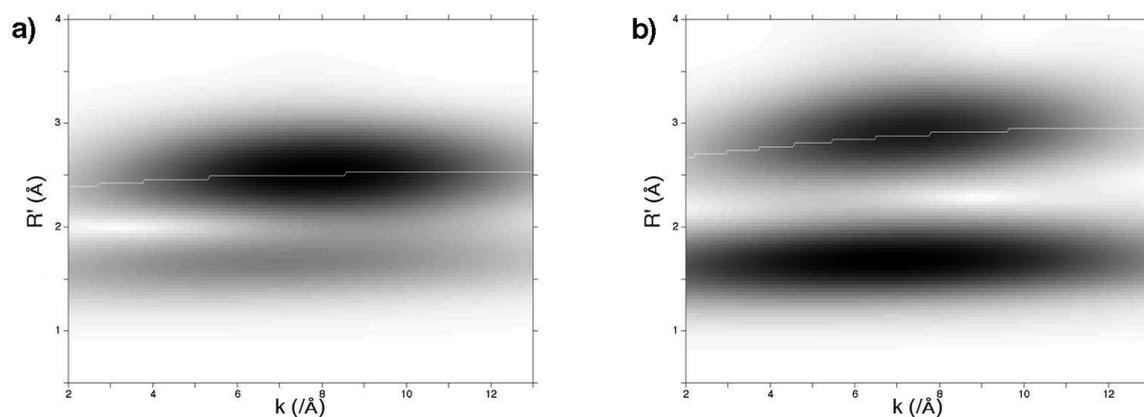


Fig. III.6 – Analyse par CCWT (modules) pour les spectres EXAFS (Fig. III.5) correspondant aux clusters, (a) NiO_6Ni_6 ; (b) NiO_6Si_6 .

Pour chaque analyse par CCWT, les arêtes correspondant aux couches d'atomes seconds voisins ont été modélisées (voir Fig. III.6a et b), permettant ainsi la reconstruction des différentes contributions EXAFS filtrées. Par ailleurs, les contributions EXAFS théoriques liées aux 6 atomes de nickel seconds voisins, ainsi qu'aux 6 atomes de silicium seconds voisins, sont extraites directement à partir des calculs théoriques. Il est alors possible

de comparer qualitativement les contributions théoriques « brutes », et « filtrées » par CCWT (voir Fig. III.7a et b, respectivement).

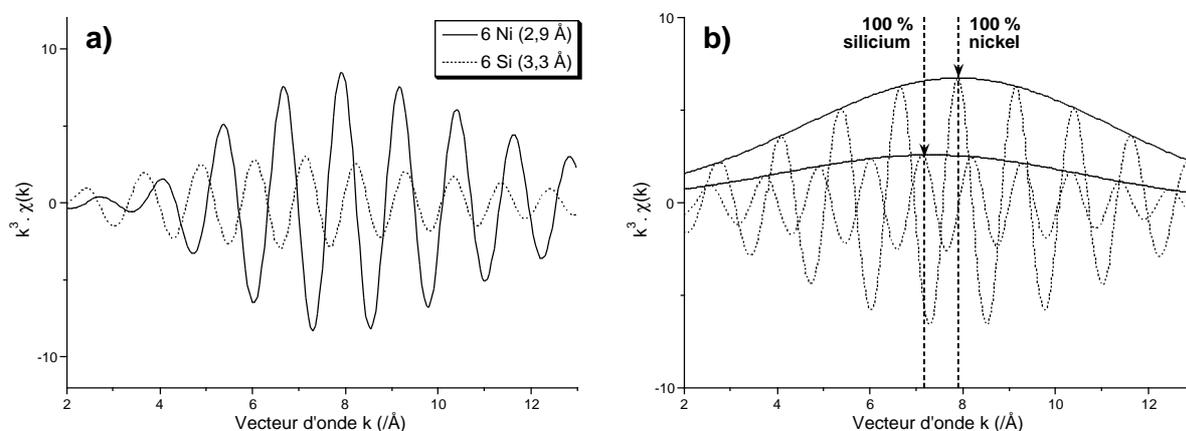


Fig. III.7 – Contributions EXAFS « seconds voisins » (6 Ni et 6 Si), (a) théoriques « brutes » ; (b) filtrées par CCWT.

La Figure III.7 met en évidence une très bonne corrélation entre les contributions EXAFS « brutes » et « filtrées ». De plus, la capacité de l'analyse par CCWT à restituer précisément les termes d'amplitude des différents signaux analysés (voir Chapitre II) permet d'effectuer une « calibration » de la position du maximum des termes d'amplitude. En effet, lorsque la couche d'atomes seconds voisins est constituée uniquement d'atomes de silicium, le maximum du terme d'amplitude est localisé vers $7,2 \text{ \AA}^{-1}$. En revanche, lorsque cette couche est constituée uniquement d'atomes de nickel, le maximum du terme d'amplitude est localisé vers $7,9 \text{ \AA}^{-1}$ (voir Fig. III.7b). Par ailleurs, nous pouvons constater une importante variation de la « hauteur relative » des termes d'amplitude, qui passe du simple au double, selon que l'enveloppe d'atomes seconds voisins inclut 100 % de Si ou 100 % de Ni (Fig. III.7b). Les différentes variations observées sont cohérentes avec les variations de numéro atomique du nickel ($Z = 28$) et du silicium ($Z = 14$). En effet, plus l'atome rétrodiffuseur est « lourd » (numéro atomique important), plus sa capacité de rétrodiffusion est importante pour les grandes valeurs de k . Réciproquement, plus l'atome est « léger », plus sa capacité de rétrodiffusion est importante pour les faibles valeurs de k (Teo 1986).

Plusieurs paramètres peuvent influencer les termes d'amplitude des contributions EXAFS comme, les limites en k , la pondération par k , le type de fenêtrage utilisé ou encore les paramètres d'analyse utilisés. Cependant, en appliquant des conditions de traitement et d'analyse rigoureusement identiques pour le signal théorique et pour le signal expérimental, il est possible d'effectuer une « calibration » en k des termes d'amplitude (Fig. III.7b).

L'analyse des termes d'amplitude expérimentaux filtrés par CCWT permet alors d'identifier de manière directe les différents types d'atomes voisins (Ni ou Si) autour d'un atome de nickel central, et d'estimer les quantités relatives de ces deux types d'atomes au-delà de la couche d'atomes d'oxygène premiers voisins.

1.2. Verres silicatés

1.2.1. Effet des modificateurs de réseau

Afin d'estimer l'effet d'atomes modificateurs de réseau sur l'environnement local du nickel dans les verres silicatés, nous avons caractérisé trois verres contenant, respectivement, du calcium, du sodium et du potassium, par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du nickel. Les compositions chimiques choisies sont des compositions nickélifères, analogues des trois pôles feldspathiques : $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ (type anorthite), $\text{Na}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ (type albite) et $\text{K}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ (type orthose). Pour chacun de ces composés, les spectres XANES sont enregistrés en basse résolution sur le spectromètre D11 (LURE ; voir Fig. III.8a).

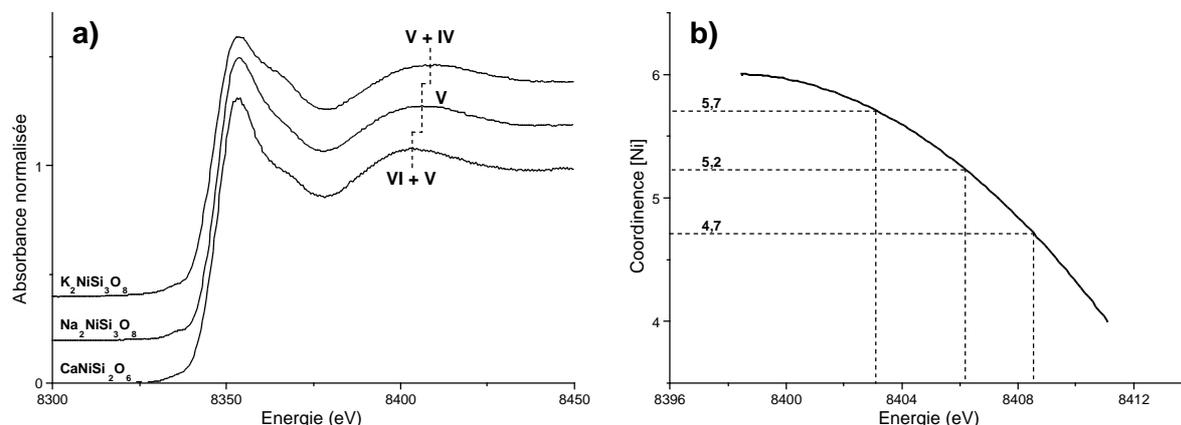


Fig. III.8 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des verres nickélifères de types « feldspaths » contenant différents modificateurs de réseau : calcium, sodium et potassium ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS (voir Fig. III.3b).

Les différents spectres XANES (Fig. III.8a) présentent des allures relativement proches. Cependant, ils mettent en évidence une légère variation au niveau de la première oscillation du signal (représentée en traits pointillés). En effet pour le verre calcique, cette oscillation est localisée vers des valeurs d'énergie relativement faibles. En revanche pour la composition sodique, l'oscillation est légèrement décalée vers des valeurs d'énergie plus grande. Enfin, ce décalage est accentué pour le verre potassique. En se basant sur les calculs théoriques de spectres XANES (Fig. III.3a), ces variations correspondent à une modification

de la coordinence moyenne du nickel. Plus précisément, il est possible de reporter ces variations dans un abaque de référence (Fig. III.3b) de façon à quantifier ces valeurs de coordinence (voir Fig. III.8b). Ainsi, dans les verres de type anorthite, albite et orthose, la coordinence moyenne du nickel est de $5,7 \pm 0,2$, $5,2 \pm 0,2$ et $4,7 \pm 0,2$, respectivement. Par conséquent, dans chacun de ces verres, le nickel apparaît de manière importante en coordinence 5. Cependant, la présence de calcium dans le verre favorise nettement l'espèce NiO_6 alors que la présence de potassium tend à favoriser l'espèce NiO_4 .

1.2.2. Effet du degré de polymérisation

1.2.2.1. Spectres XANES

Pour cette étude, quatre verres sodiques présentant des degrés de polymérisation différents et contenant chacun 2000 ppm de nickel, ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces différents verres présentent les compositions chimiques suivantes : $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (NS2), $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (NS3), $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (NS4) et $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (ALB). Pour chacune de ces compositions, les rapports NBO/T sont proches de 1,00 ; 0,66 ; 0,50 et 0,00, respectivement. Cette série de verres présente, qualitativement, des compositions chimiques proches. Par conséquent dans ce cas, le degré de polymérisation constitue le principal paramètre variable susceptible d'affecter la spéciation du nickel. Les spectres XANES, enregistrés au seuil K du nickel pour les différents verres étudiés, sont présentés sur la Figure III.9a. Ces spectres ont été enregistrés en haute résolution sur le spectromètre ID26 (ESRF).

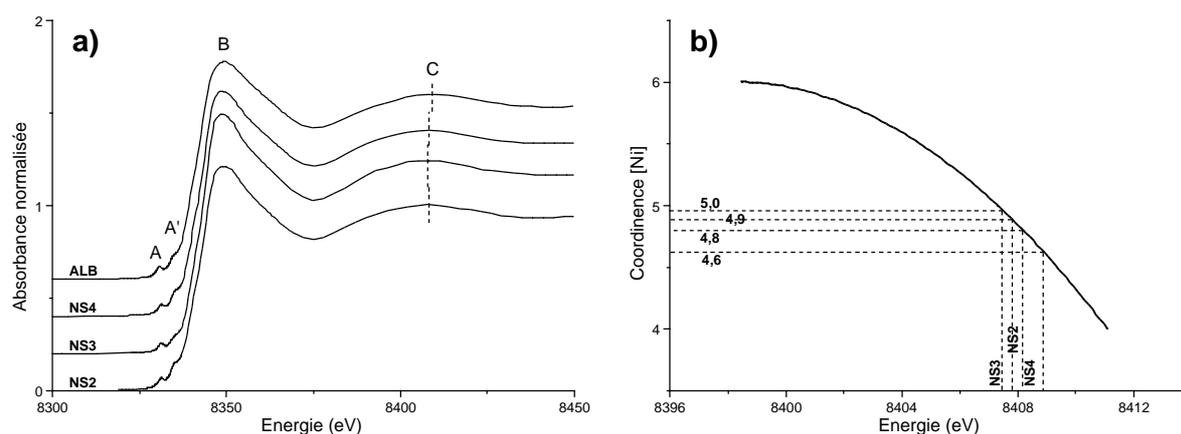


Fig. III.9 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour des verres présentant différents degrés de polymérisation : NS2, NS3, NS4 et ALB ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS.

Les spectres XANES (Fig. III.9a) mettent en évidence de très larges similitudes pour les différents composés. En particulier, la position en énergie de la première oscillation du spectre (C) varie relativement peu en fonction du degré de polymérisation du verre. En reportant ces positions sur le diagramme de référence (Fig. III.3b), les valeurs de coordinence obtenues sont $4,9 \pm 0,2$, $5,0 \pm 0,2$, $4,8 \pm 0,2$ et $4,6 \pm 0,2$ pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB, respectivement (voir Fig. III.9b). Par conséquent, dans les verres sodiques la coordinence moyenne du nickel est proche de 5. Par ailleurs, l'environnement structural local autour du nickel est relativement peu sensible à la variation du degré de polymérisation du réseau vitreux. Cependant, un fort degré de polymérisation semble favoriser légèrement la présence de clusters de type NiO_4 .

Les différents spectres XANES (Fig. III.9a) ont été enregistrés en « haute résolution » (voir Chapitre II), permettant ainsi l'exploitation de la zone avant seuil. Pour chaque spectre XANES, les pré-seuils normalisés sont présentés sur la Figure III.10a.

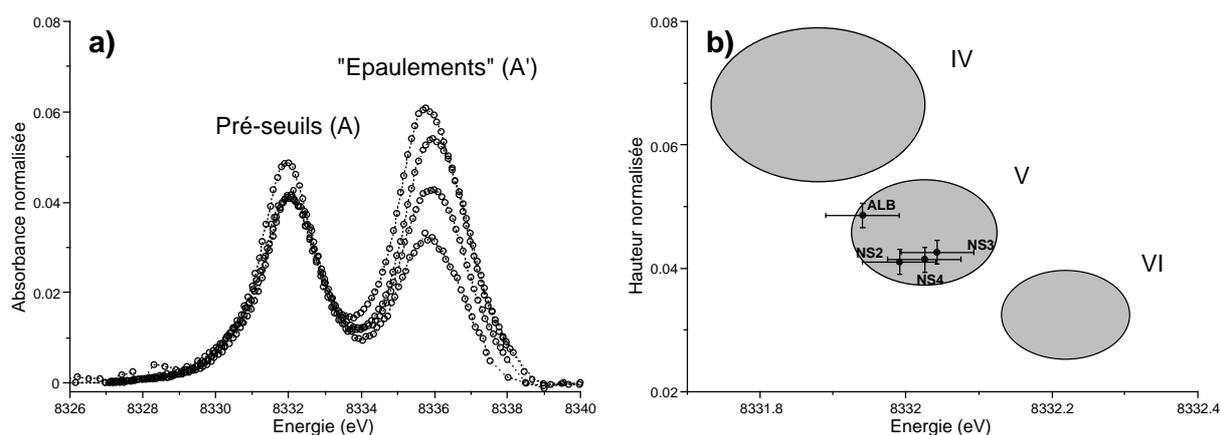


Fig. III.10 – (a) Pré-seuils normalisés, enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB ; (b) localisation du maximum des pré-seuils normalisés sur le diagramme hauteur/énergie de référence.

La Figure III.10a met clairement en évidence la présence d'un « épaulement » (A') situé entre le pré-seuil proprement dit (A) et le seuil d'absorption (B). Ces épaulements étant relativement proches des pré-seuils, il est nécessaire de les prendre en considération pour la détermination des lignes de base ainsi que pour la modélisation des pré-seuils. En effet, ils sont localisés à environ 4 eV après les pré-seuils, et présentent des variations en hauteurs importantes d'un composé à l'autre. En outre, nous pouvons remarquer que les épaulements présentent des enveloppes, ainsi que des largeurs à mi-hauteur, comparables à celles des pré-seuils, suggérant une origine de même nature que ces derniers. Par conséquent, les pré-seuils

traduisant une transition électronique de type $1s \rightarrow 3d$, il est probable qu'un autre type de transition électronique soit à l'origine de ces épaulements. Cependant, d'autres hypothèses peuvent être envisagées, comme la présence d'un seuil d'absorption provenant d'espèces minoritaires de nickel réduit (Ni^0 ou Ni^{1+}).

Par ailleurs, la Figure III.10a montre que pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB les pré-seuils sont relativement stables, tant en hauteur qu'en position. La modélisation des pré-seuils permet de visualiser précisément les variations des positions de leurs maximums sur le diagramme « hauteur/énergie » de référence (Fig. III.10b). Ce diagramme met clairement en évidence une coordinence moyenne de 5 pour le nickel dans les verres NS2, NS3 et NS4. Cependant pour le verre ALB, le pré-seuil apparaît légèrement plus haut et décalé vers les basses énergies. Bien que le nickel soit majoritairement en coordinence 5 dans ce verre, une telle observation suggère une coordinence légèrement plus faible dans les systèmes fortement polymérisés, en accord avec l'étude précédente basée sur la première oscillation des spectres XANES.

1.2.2.2. Spectres EXAFS

Afin de caractériser plus finement l'environnement structural local du nickel dans les verres décrits précédemment (distances interatomiques, états de désordre, etc.), nous avons effectué une étude basée sur la partie EXAFS des spectres d'absorption.

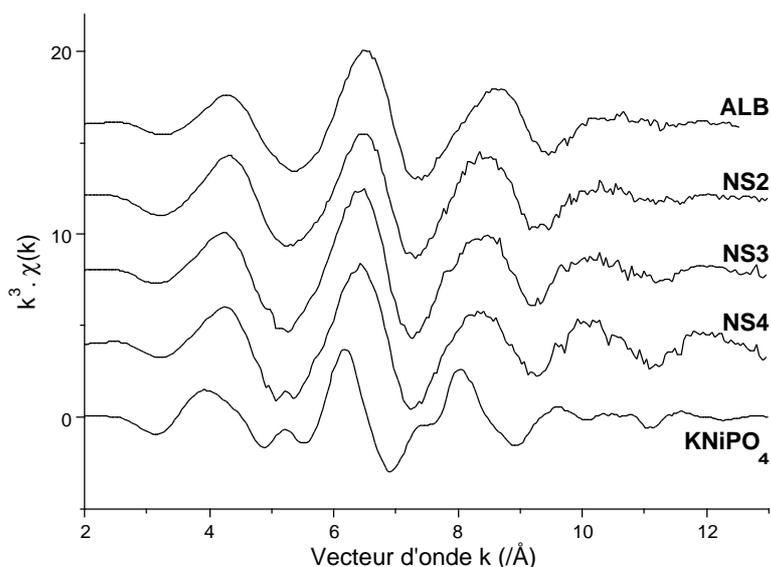


Fig. III.11 – Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel pour le composé de référence : KNiPO_4 , ainsi que pour les verres NS2, NS3, NS4 et ALB contenant chacun 2000 ppm de nickel.

Pour cette étude, nous avons utilisé le composé KNiPO_4 comme référence. Dans ce composé, le nickel se trouve en géométrie « bipyramide trigonale distordue » ; chaque liaison du cluster NiO_5 ayant une longueur différente : $\text{Ni-O}_1 = 1,97 \text{ \AA}$, $\text{Ni-O}_2 = 2,00 \text{ \AA}$, $\text{Ni-O}_3 = 2,03 \text{ \AA}$, $\text{Ni-O}_4 = 2,09 \text{ \AA}$ et $\text{Ni-O}_5 = 2,15 \text{ \AA}$ (Lyutin *et al.* 1973). Les spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel et pondérés par k^3 pour les composés KNiPO_4 , NS2, NS3, NS4 et ALB, sont présentés sur la Figure III.11. Ces différents spectres EXAFS, enregistrés jusqu'à $k = 13 \text{ \AA}^{-1}$, mettent en évidence de larges similitudes au niveau des termes d'amplitude et de phase. Seul le spectre EXAFS correspondant au composé KNiPO_4 présente quelques oscillations supplémentaires dues à la présence d'une organisation structurale à moyenne distance plus importante. Pour chacun de ces spectres, nous avons effectué une analyse par CCWT localisée entre 0,5 et 5,0 \AA , pour un paramètre de Cauchy de 200. Les modules de ces transformées en ondelettes sont présentés sur les Figures III.12a, b, c et d pour les spectres EXAFS correspondant respectivement aux verres NS4, NS3, NS2 et ALB.

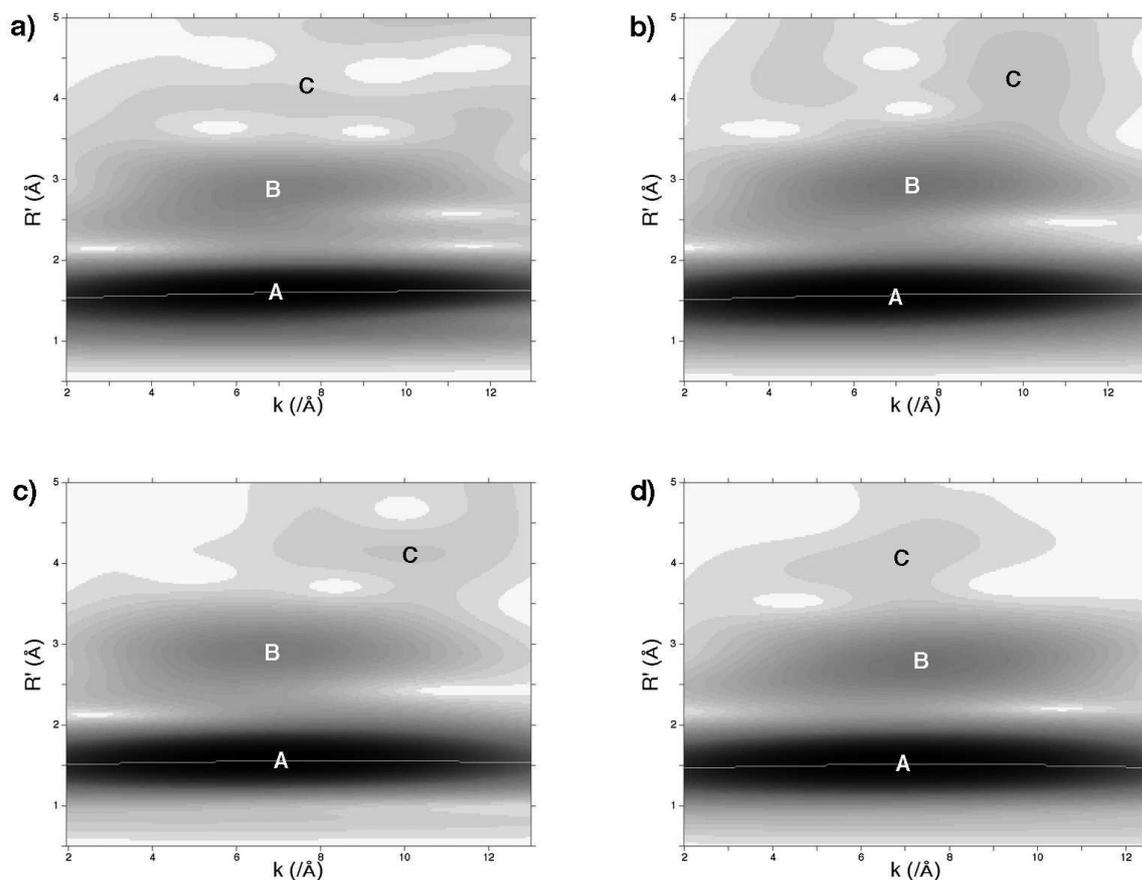


Fig. III.12 – Modules des analyses par CCWT des spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel (2000 ppm) pour les composés (a) NS4 ; (b) NS3 ; (c) NS2 ; (d) ALB.

Ces analyses permettent notamment de distinguer trois zones, correspondant à différentes contributions pour les spectres EXAFS. La première contribution (A), située aux alentours de 1,5 Å sur l'axe des R' , représente l'enveloppe d'atomes d'oxygène premiers voisins autour du nickel. L'arête correspondant à cette contribution est représentée sur chaque module de CCWT. La seconde contribution (B) est localisée entre 2,5 et 3 Å. Selon les cas, il est possible de distinguer deux contributions relativement proches, en particulier pour les faibles valeurs de k (voir Fig. III.12), suggérant une double contribution des atomes seconds voisins. Pour les compositions NS2, NS3 et NS4, ces cations peuvent être des atomes de sodium, de silicium et/ou de nickel. En ce qui concerne le verre d'albite, des atomes d'aluminium peuvent aussi être pris en considération. Enfin, les zones situées entre 3,5 et 5,0 Å sur les modules des CCWT (C) ont des allures relativement différentes d'une analyse à l'autre. Ces contributions proviennent donc très probablement du bruit expérimental lié à l'enregistrement des spectres EXAFS.

Afin de mieux caractériser l'environnement local du nickel dans ces différents verres, les arêtes correspondant aux contributions des atomes d'oxygène premiers voisins (A) sont extraites pour chaque module de CCWT (Fig. III.12) ; permettant ainsi la reconstruction des termes d'amplitude et de phase (voir Chapitre II). Il est alors possible de caractériser qualitativement l'évolution de ces contributions en fonction du degré de polymérisation. Une analyse quantitative permet ensuite de déterminer différents paramètres structuraux comme les distances interatomiques ou encore l'état de désordre structural et/ou thermique.

i) Analyses qualitatives basées sur un spectre EXAFS expérimental

Afin d'interpréter qualitativement l'allure des arêtes (Fig. III.12), le spectre EXAFS du composé de référence KNiPO_4 (Fig. III.11) a été filtré par CCWT dans les mêmes conditions que précédemment. Les différentes arêtes, ainsi que leurs modélisations par des polynômes du second degré, sont présentées sur la Figure III.13a. Sur l'arête correspondant au composé KNiPO_4 , les valeurs de R' augmentent régulièrement avec les valeurs de k . Cependant, la variation observée n'est pas linéaire en k , et une composante significative du terme du second degré est nécessaire pour la modélisation. En se basant sur l'approche anharmonique théorique, mettant en jeu un atome de nickel central et des atomes d'oxygène rétrodiffuseurs (voir Chapitre II), le terme de phase associé à cette arête présente une contribution anharmonique non-nulle, en accord avec l'état de désordre structural local autour du nickel dans ce composé (Lyutin *et al.* 1973). Pour le verre NS4, l'arête présente une variation en

fréquence sensiblement plus linéaire que pour KNiPO_4 . La composante anharmonique du signal est donc plus faible, suggérant ainsi un désordre structural local autour du nickel légèrement moins important que dans KNiPO_4 . En revanche, pour les verres NS3, NS2 et ALB respectivement, les composantes du second ordre pour la modélisation des arêtes sont de plus en plus importantes. Les contributions anharmoniques sont donc de plus en plus prononcées, traduisant ainsi des environnements structuraux de plus en plus distordus.

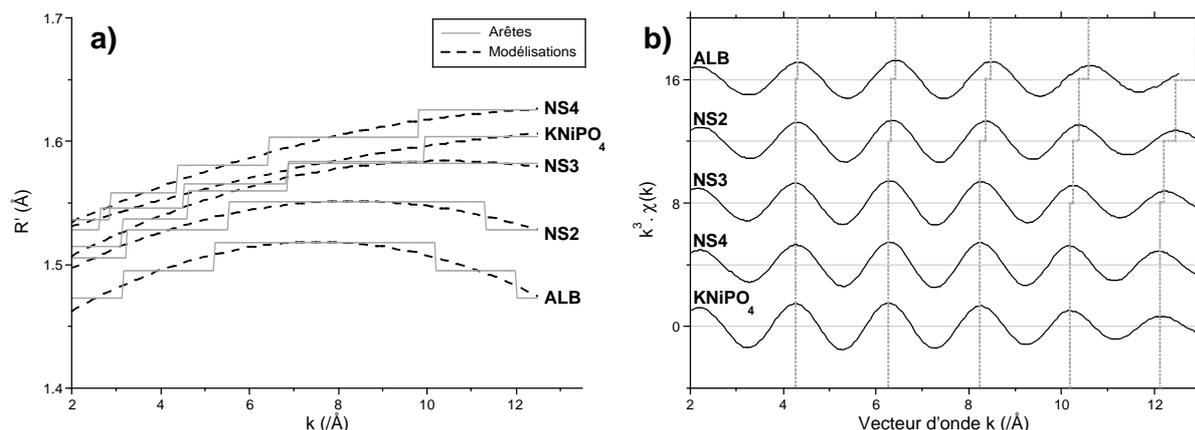


Fig. III.13 – Analyse du signal correspondant aux atomes d'oxygène premiers voisins pour les composés KNiPO_4 , NS4, NS3, NS2 et ALB ; (a) arêtes extraites des modules de CCWT ; (b) EXAFS filtrés par CCWT.

Par ailleurs, il est possible de distinguer ces variations de fréquences directement sur les spectres EXAFS filtrés (Fig. III.13b). En effet, pour les composés KNiPO_4 , NS4, NS3, NS2 et ALB respectivement, les oscillations EXAFS pour les faibles valeurs de k sont relativement en phase, alors que les périodes d'oscillations sont de plus en plus dilatées pour les grandes valeurs de k . Les distorsions anharmoniques du signal EXAFS sont donc plus importantes pour les grandes valeurs de k .

ii) Modélisations basées sur un spectre EXAFS expérimental

La détermination des paramètres structuraux repose ici essentiellement sur l'étude des différents termes de phase obtenus après traitement du signal (voir Fig. III.14a). Plus particulièrement, les valeurs des distances interatomiques (R) ainsi que les valeurs relatives du paramètre anharmonique (Δc_3 ; voir Chapitre II) sont déterminées à partir des différences de terme de phase, basées sur le composé de référence KNiPO_4 (Fig. III.14b). Pour ce cristal de référence, la valeur moyenne des distances Ni–O est : $R_{\text{réf}} = 2,049 \text{ \AA}$ (Lyutin *et al.* 1973). De plus, les termes de déphasage, $\phi_{\text{Ni}}(k)$ et $\phi_{\text{O}}(k)$, sont identiques pour chacun des composés étudiés (Teo 1986). Les différences de terme de phase sont alors modélisées par des

polynômes du type : $(R - R_{\text{réf}})k + \Delta E_0 - (4/3)\Delta c_3 k^3$; où R représente la distance interatomique moyenne $\langle d_{\text{Ni-O}} \rangle$; ΔE_0 représente le déphasage introduit par la détermination empirique du seuil d'absorption des spectres expérimentaux ; et Δc_3 représente la différence des termes anharmoniques (cumulants).

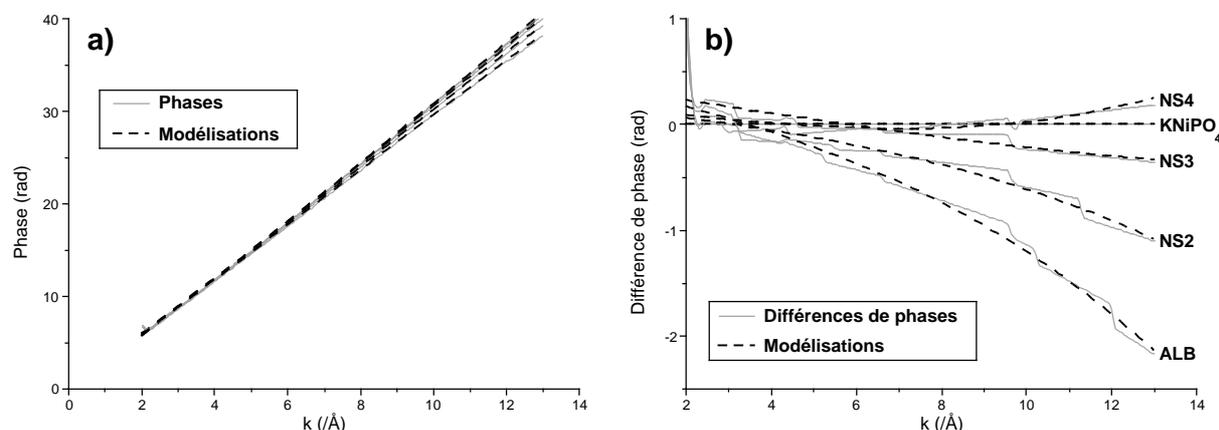


Fig. III.14 – (a) Termes de phase, et modélisations pour les spectres EXAFS présentés en Figure III.13b ; (b) différences des termes de phase, et modélisations.

Les paramètres de structure et de modélisation, obtenus à partir des différences de terme de phase pour les composés KNiPO₄, NS4, NS3, NS2 et ALB, sont présentés dans le Tableau III.1.

	Paramètres structuraux		Paramètres de modélisation	
	R (Å)	Δc_3 ($\times 10^{-4}$ Å ³)	ΔE_0 (eV)	Qualité (%)
KNiPO ₄	2,049 (5)	référence	référence	---
NS4	2,026 (5)	-2,3 (1)	0,17	56
NS3	2,017 (5)	0,5 (1)	0,35	91
NS2	2,023 (5)	2,0 (1)	0,16	94
ALB	1,995 (5)	3,8 (1)	0,39	99

Tab. III.1 – Paramètres de structure et de modélisation, basés sur le spectre EXAFS expérimental de KNiPO₄, pour les verres NS4, NS3, NS2 et ALB contenant 2000 ppm de nickel.

Les résultats obtenus mettent en évidence une évolution croissante du paramètre anharmonique pour les verres NS4, NS3, NS2 et ALB, par rapport au composé de référence KNiPO₄. En particulier, la valeur Δc_3 pour le verre NS4 est négative, signifiant que l'état de désordre structural autour du nickel dans ce verre est moins important que dans le cristal de référence. Notons que pour ce composé, la qualité de modélisation est nettement inférieure aux autres (56 %), vérifiant ainsi l'importance d'utiliser un composé de référence possédant une structure « ordonnée » par rapport aux composés « inconnus ». Par ailleurs, les variations

observées pour le paramètre Δc_3 sont en accord avec l'analyse qualitative précédente, validant ainsi l'intérêt de l'utilisation des arêtes de CCWT pour une approche qualitative directe du caractère anharmonique des signaux traités. Enfin, les distances moyennes Ni–O obtenues sont d'environ 2,022 Å pour les verres de silicate de sodium, alors qu'elles sont d'environ 1,995 Å pour le verre d'albite, suggérant ainsi un léger effet du degré de polymérisation du réseau sur l'environnement local du nickel dans les verres.

iii) Modélisations basées sur un spectre EXAFS théoriques

L'étude du spectre EXAFS théorique de NiO, calculé avec FEFF 7.02 au seuil K du nickel, nous a permis de déterminer précisément le terme de déphasage engendré par un atome de nickel central et des atomes d'oxygènes rétrodiffuseurs (voir Chapitre II). Les résultats montrent que ce terme de déphasage, obtenu après filtrage par CCWT, est correctement décrit par un polynôme du second degré :

$$\Phi(k) = \phi_{Ni}(k) + \phi_O(k) = 0,798 - 1,180k + 0,024k^2$$

Le terme de phase pour une contribution EXAFS impliquant un atome de nickel central et des atomes d'oxygène rétrodiffuseurs peut alors être modélisé par la relation :

$$P(k) = 2kR + (0,798 - 1,180k + 0,024k^2) + \Delta E_0 - (4/3)c_3k^3$$

Pour les différents composés KNiPO₄, NS4, NS3, NS2 et ALB, les distances interatomiques Ni–O (R) et les paramètres d'anharmonicité « non-relatifs » (c_3), sont alors directement déterminés à partir de la modélisation, selon l'équation ci-dessus, des termes de phase correspondant aux spectres EXAFS filtrés (voir Fig. III.14a). Les paramètres de structure et de modélisation ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau III.2 :

	Paramètres structuraux		Paramètres de modélisation	
	R (Å)	c_3 ($\times 10^{-4}$ Å ³)	ΔE_0 (eV)	Qualité (%)
KNiPO ₄	2,049 (5)	4,7 (5)	- 1,06	100
NS4	2,026 (5)	2,4 (5)	- 0,88	100
NS3	2,017 (5)	4,2 (5)	- 0,70	100
NS2	2,023 (5)	6,7 (5)	- 0,89	100
ALB	1,995 (5)	8,5 (5)	- 0,66	100

Tab. III.2 – Paramètres de structure et de modélisation pour le composé KNiPO₄, ainsi que pour les verres NS4, NS3, NS2 et ALB contenant 2000 ppm de nickel.

En utilisant le terme de déphasage théorique extrait de la structure de la bunsénite (NiO) et filtré par CCWT, la distance moyenne Ni–O obtenue pour le composé de référence KNiPO₄ est identique à 0,005 Å près à la valeur déterminée par raffinement de structure (Lyutin *et al.* 1973). Par ailleurs, les modélisations basées sur le déphasage théorique de ⁶¹NiO pour les différents verres (NS4, NS3, NS2 et ALB) mettent en évidence des distances interatomiques moyennes Ni–O identiques, à 10⁻³ Å près, aux distances obtenues à partir d'un signal de référence expérimental (K⁵¹NiPO₄). De tels résultats témoignent donc d'une précision et d'une stabilité particulièrement importante de l'analyse du signal par CCWT.

Par ailleurs, la valeur du paramètre anharmonique c_3 est de plus en plus importante, traduisant un état de désordre local autour du nickel de plus en plus fort pour les verres NS4, NS3 et NS2, respectivement. Par conséquent pour les verres de compositions binaires (Na₂O)(SiO₂)_x, plus le degré de polymérisation de la structure vitreuse est faible, plus l'environnement local du nickel est distordu. Cependant pour le verre ALB (très fortement polymérisés), l'environnement du nickel apparaît encore plus distordu que pour NS2.

1.2.3. Effet de la concentration en nickel

1.2.3.1. Spectres XANES

Différents verres contenant des teneurs variables en nickel ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil *K* du nickel. La Figure III.15 présente les spectres XANES enregistrés pour des compositions de type, (a) NS3 contenant 2 p.% et 2000 ppm de nickel (NS3_{Ni2,0} et NS3_{Ni0,2}, respectivement) ; (b) ALB contenant 2 p.%, 2000 ppm et 40 ppm de nickel (ALB_{Ni2,0}, ALB_{Ni0,2} et ALB_{Ni40}, respectivement). Ces différents spectres ont été enregistrés en haute résolution sur les spectromètres ID26 (ESRF) et IV-1 (SSRL).

Pour chacune de ces compositions, la hauteur des pré-seuils (*A*) ne semble pas varier de façon significative en fonction de la teneur en nickel. De plus, la position en énergie de la première oscillation des spectres XANES (*C*) n'est pas affectée par les variations de la concentration en nickel. Dans ce type de matrice vitreuse, la coordinence du nickel ne semble donc pas être affectée par les différentes teneurs en nickel. Cependant, l'épaule localisé entre le pré-seuil et la raie blanche (*A'*), présente des variations de hauteurs importantes lorsque la teneur en nickel varie. Pour des verres de composition de type NS3 et ALB, cet épaule est quasi-inexistant pour des teneurs en nickel de l'ordre de 2 p.%. En revanche,

sa hauteur augmente significativement lorsque les teneurs diminuent jusqu'à 2000 ppm. Plus particulièrement, sa hauteur augmente considérablement pour le verre d'albite contenant 40 ppm de nickel (Fig. III.15b).

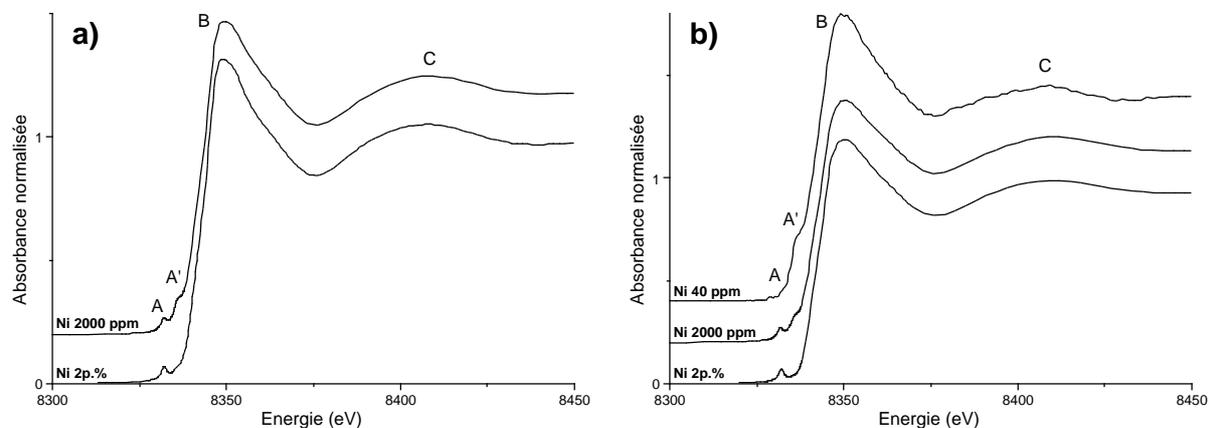


Fig. III.15 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour des concentrations en nickel variant d'environ 40 ppm à 2 p.% dans des verres de types : (a) NS3 ; (b) ALB.

L'épaule A' présente donc une relation directe, et inversement proportionnelle, avec la quantité de nickel présente dans l'échantillon. La coordinence du nickel n'étant pas affectée de façon majeure par les variations de concentration, un tel comportement suggère une influence de la teneur en nickel sur l'organisation structurale à moyenne distance autour des atomes de nickel dans ces verres. Cependant, d'autres hypothèses, comme la présence d'une faible quantité d'atomes de nickel réduit, pourraient aussi expliquer ces variations de hauteur pour A'.

1.2.3.2. Spectres EXAFS

i) Trisilicate de sodium

Afin de caractériser l'effet de la concentration sur l'environnement structural à courte et moyenne distance autour du nickel, nous avons réalisé une étude de la partie EXAFS des spectres d'absorptions des rayons X. Pour cette étude, deux verres de composition $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (NS3) ont été utilisés ; l'un contenant 2,0 p.% de nickel et l'autre 2000 ppm de nickel. Les spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel, normalisés et pondérés par k^3 sont présentés sur la Figure III.16a et b pour les verres contenant 2000 ppm et 2 % de nickel, respectivement. Parallèlement, les analyses de ces spectres par CCWT sont effectuées entre 0,5 et 5,0 Å, pour un paramètre de Cauchy de 200 (voir Fig. III.16).

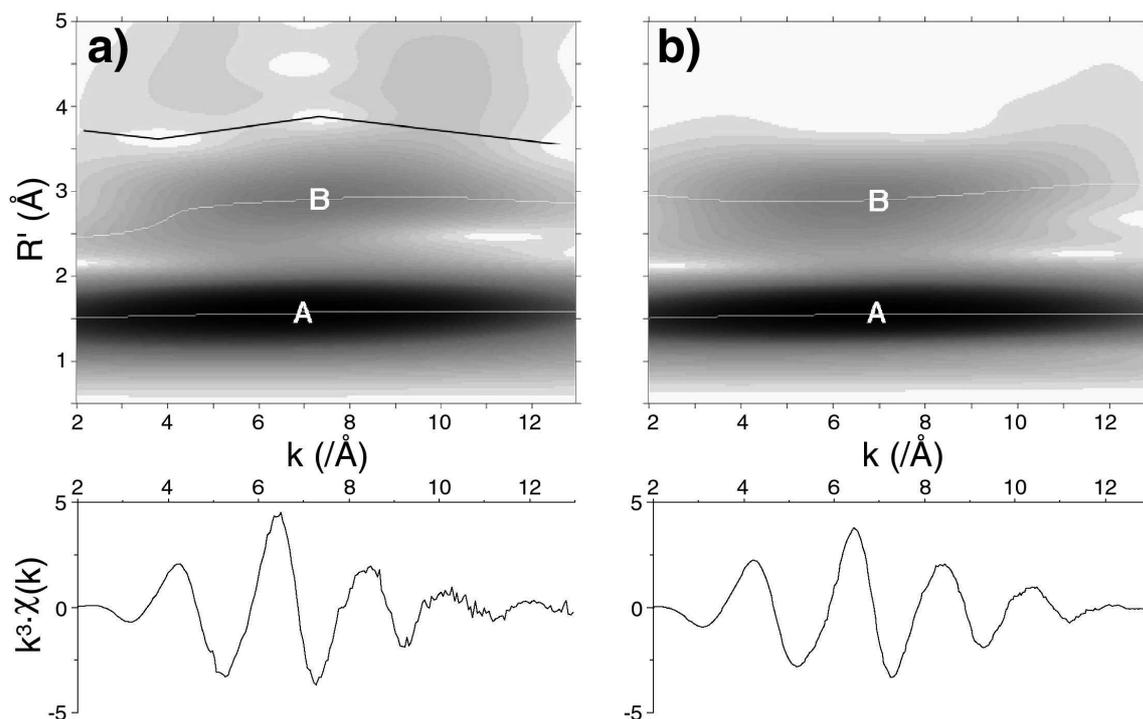


Fig. III.16 – Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K de Ni, et analyses par CCWT, pour des verres de type NS3 contenant (a) 2000 ppm de nickel ; (b) 2,0 p.% de nickel.

Les deux spectres EXAFS présentent de larges similitudes au niveau des termes d'amplitude et de phase. Cependant, le niveau de bruit est légèrement supérieur pour le verre NS3 contenant 2000 ppm de nickel (en particulier pour les grandes valeurs de k). Par ailleurs, chaque module de CCWT met en évidence les arêtes relatives aux enveloppes d'atomes premiers et seconds voisins (A et B, respectivement). Pour l'analyse du spectre correspondant à 2000 ppm de Ni (Fig. III.16a), un trait noir délimite la zone (k, R') provenant essentiellement du bruit expérimental du spectre EXAFS (entre 4 et 5 Å environ).

Pour chaque verre de type NS3 (2000 ppm et 2,0 p.% de Ni), les spectres EXAFS correspondant aux atomes d'oxygène premiers voisins (arêtes A) ont été filtrés par CCWT puis reconstruits (voir Fig. III.17a). La superposition de ces différents spectres EXAFS permet de mettre en évidence une très bonne corrélation entre les deux signaux, tant au niveau du terme d'amplitude que du terme de phase. Une telle observation confirme donc, pour ce type de verre, l'indépendance de l'environnement à courte distance autour du nickel par rapport à sa concentration.

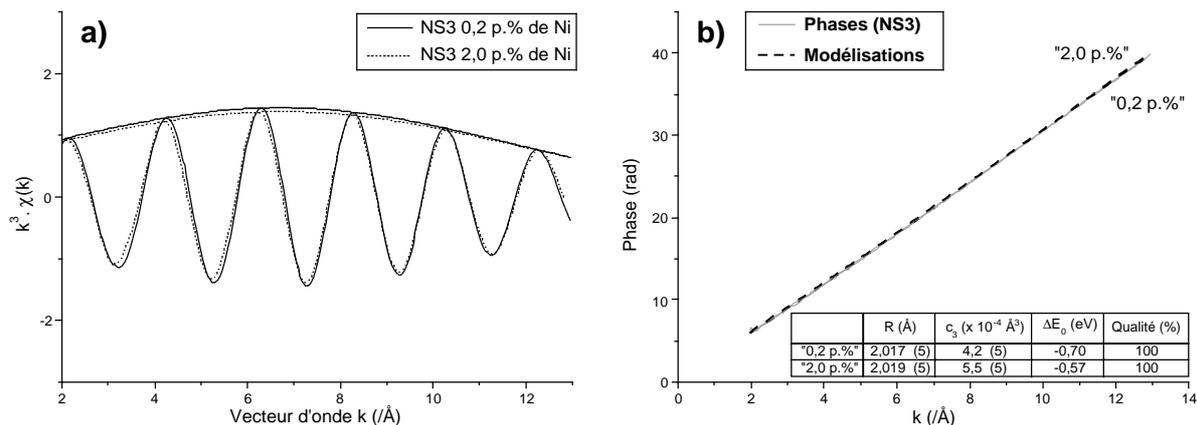


Fig. III.17 – (a) Reconstitutions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.16), pour les contributions d'atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.

Pour chaque spectre EXAFS filtré (Fig. III.17a), l'analyse des termes de phase permet ensuite de déterminer les paramètres structuraux comme les distances interatomiques et le degré de désordre structural local autour du nickel. La modélisation des termes de phase (Fig. III.17b) met ainsi en évidence une distance moyenne $d_{\text{Ni-O}} = 2,019 \text{ \AA}$ et un paramètre anharmonique $c_3 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$ pour le verre contenant 2,0 p.% de Ni, alors que ces valeurs sont, respectivement, $2,017 \text{ \AA}$ et $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$ pour le verre contenant 2000 ppm de Ni. Une variation de la teneur en nickel de 2000 ppm à 2,0 p.% n'affecte donc pas de manière significative l'environnement direct du nickel (atomes d'oxygène premiers voisins) dans ce type de verre.

Par ailleurs, les contributions EXAFS correspondant aux enveloppes d'atomes seconds voisins (arêtes B ; Fig. III.16) pour les verres NS3 contenant 0,2 et 2,0 p.% de nickel, présentent aussi de larges similitudes, en particulier au niveau des termes d'amplitude (voir Fig. III.18). Sur cette figure, les positions en k des traits gris sont basées sur l'étude de spectres EXAFS théoriques (Fig. III.7), et correspondent aux maximums des termes d'amplitude lorsque les seconds voisins comprennent 100 % d'atomes de silicium ou 100 % d'atomes de nickel. Pour les deux verres étudiés, ces positions sont relativement proches. Elles sont localisées près de la position de référence « 100 % silicium » et varient peu en fonction de la teneur en nickel. Les environnements « seconds voisins » du nickel dans des verres de type NS3 sont donc relativement peu affectés par la concentration en nickel. En outre, les seconds voisins sont essentiellement constitués d'atomes de silicium, n'excluant pas un faible pourcentage d'atomes de nickel.

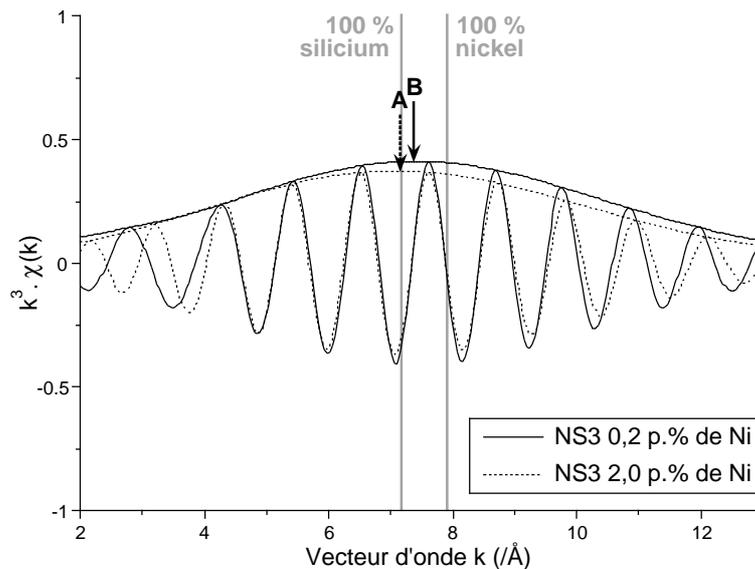


Fig. III.18 – Reconstitutions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.16), pour les contributions d'atomes seconds voisins.

ii) Albite

Une étude similaire visant à caractériser l'effet de la concentration en nickel sur son environnement à courte et à moyenne distance dans des verres fortement polymérisés est ensuite réalisée. Pour cela, nous caractérisons deux verres de type albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; ALB), l'un contenant 2000 ppm de nickel, et l'autre 2,0 p.% de nickel. Pour chaque verre, les spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K du nickel, sont présentés sur les Figures III.19a et b, respectivement. Parallèlement, les analyses par CCWT sont effectuées entre 0,5 et 5,0 Å avec un paramètre de Cauchy de 200 (voir Fig. III.19).

Pour ces deux verres, les spectres EXAFS normalisés présentent de larges similitudes concernant les termes d'amplitude et les termes de phase. Par ailleurs, les analyses de ces spectres par CCWT présentent aussi d'importantes ressemblances. Sur chaque module de CCWT, les arêtes correspondant aux atomes premiers et seconds voisins (notées A et B, respectivement) sont représentées en traits continus blancs. De plus, les zones (k, R') correspondant au bruit expérimental des spectres EXAFS sont localisées vers les hautes fréquences, et délimitées par des traits continus noirs. Nous pouvons en outre constater que le niveau de bruit est légèrement supérieur sur le module de CCWT correspondant au spectre EXAFS à « 2,0 p.% de nickel », en accord avec le niveau de bruit du spectre EXAFS normalisé (Fig. III.19b).

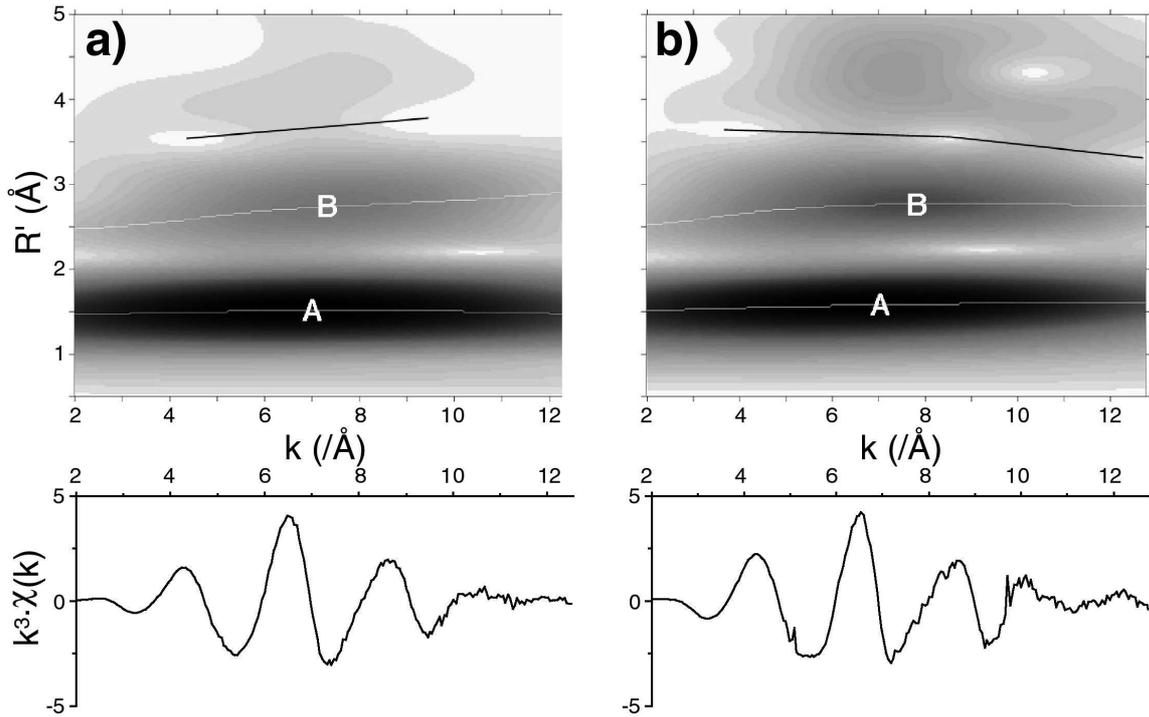


Fig. III.19 – Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K de Ni, et analyses par CCWT, pour des verres de type ALB contenant (a) 2000 ppm de nickel ; (b) 2,0 p.% de nickel.

Les spectres EXAFS filtrés, correspondant aux atomes d'oxygène premiers voisins, sont ensuite reconstruits à partir des arêtes A pour chaque verre (voir Fig. III.20a).

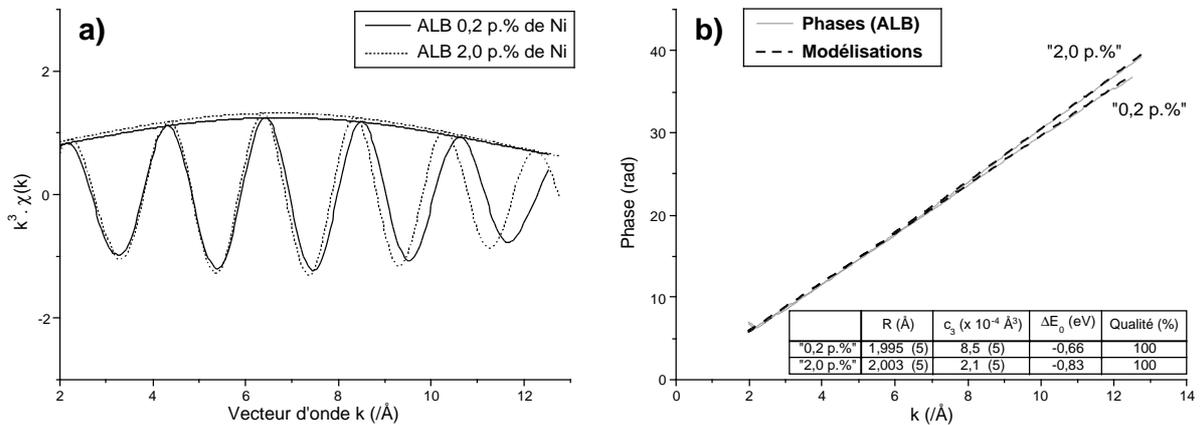


Fig. III.20 – (a) Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.19), pour les contributions d'atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.

Quelle que soit la teneur en nickel des verres d'albite étudiés, l'enveloppe d'atomes premiers voisins est constituée par l'unique anion présent dans la structure : l'oxygène. Pour les spectres EXAFS (2000 ppm et 2,0 p.% de nickel) correspondant aux atomes premiers voisins, les termes d'amplitude présentent donc des enveloppes similaires (voir Fig. III.20a).

Cependant pour ces deux spectres, les termes de phase varient de façon importante avec la concentration en nickel. En effet, l'écart en fréquence augmente régulièrement en fonction des valeurs de k . En se basant sur la Figure III.13b, une telle variation suggère un état de désordre structural beaucoup moins important lorsque la teneur en nickel augmente.

Dans le cas du verre contenant 2,0 p.% de nickel, la modélisation du terme de phase (voir Fig. III.20b) permet d'obtenir les paramètres structuraux suivants : $d_{\text{Ni-O}} = 2,003 \text{ \AA}$ et $c_3 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$. En revanche pour le verre contenant 2000 ppm de nickel, les paramètres obtenus sont : $d_{\text{Ni-O}} = 1,995 \text{ \AA}$ et $c_3 = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$. Par conséquent, l'environnement d'atomes premiers voisins autour du nickel ne présente qu'une variation mineure des distances interatomiques, alors que l'état de désordre diminue de façon considérable lorsque la teneur totale en nickel passe de 2000 ppm à 2 p.%.

Parallèlement, les arêtes B (Fig. III.19) permettent la reconstruction des spectres EXAFS correspondant aux contributions d'atomes seconds voisins (voir Fig. III.21).

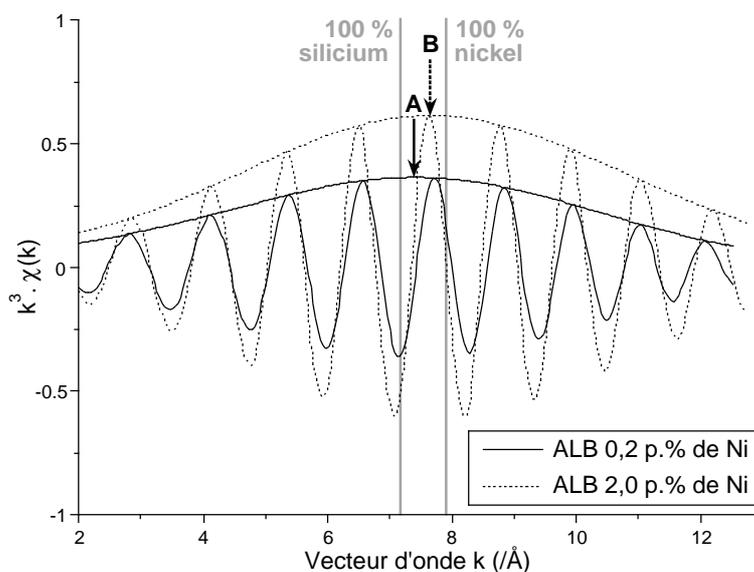


Fig. III.21 – Reconstitutions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.19), pour les contributions d'atomes seconds voisins.

Ces contributions EXAFS mettent en évidence des termes de phase relativement proches. Cependant, les termes d'amplitude présentent des changements importants. En effet, pour le verre contenant 2000 ppm de nickel, le terme d'amplitude du spectre EXAFS est relativement peu intense. De plus, son maximum est localisé vers des valeurs de k relativement faibles (entre les deux positions de référence). En revanche, pour le verre

contenant 2,0 p.% de nickel, la hauteur du terme d'amplitude est largement plus importante. Par ailleurs, son maximum est décalé significativement vers la position de référence « 100 % nickel ». De tels résultats suggèrent, dans les deux cas, la présence d'un environnement mixte silicium/nickel au sein de l'enveloppe d'atomes seconds voisins. Cependant dans cette couche atomique, la proportion de nickel augmente de manière importante lorsque la teneur totale en nickel dans le verre passe de 2000 ppm à 2,0 p.%.

1.2.4. Effet du degré d'oxydoréduction

Les spectres XANES de verres faiblement concentrés en nickel présentent, au seuil K du nickel, un épaulement caractéristique localisé entre le pré-seuil et la raie blanche (A' ; voir Fig. III.15). Une faible proportion de nickel métallique par rapport au nickel divalent pourrait expliquer la présence d'un tel épaulement. En effet, le seuil d'absorption est décalé de quelques électronvolts vers les faibles énergies lorsque le degré d'oxydoréduction de l'élément sondé diminue. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des calculs par combinaisons linéaires entre deux spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel, pour un composé de nickel métallique (Ni^0) et pour un verre d'albite contenant 2,0 p.% de nickel (Ni^{2+}). Les spectres expérimentaux sont présentés en noir, et les spectres obtenus par combinaison linéaire sont présentés en gris sur les Figures III.22a et b.

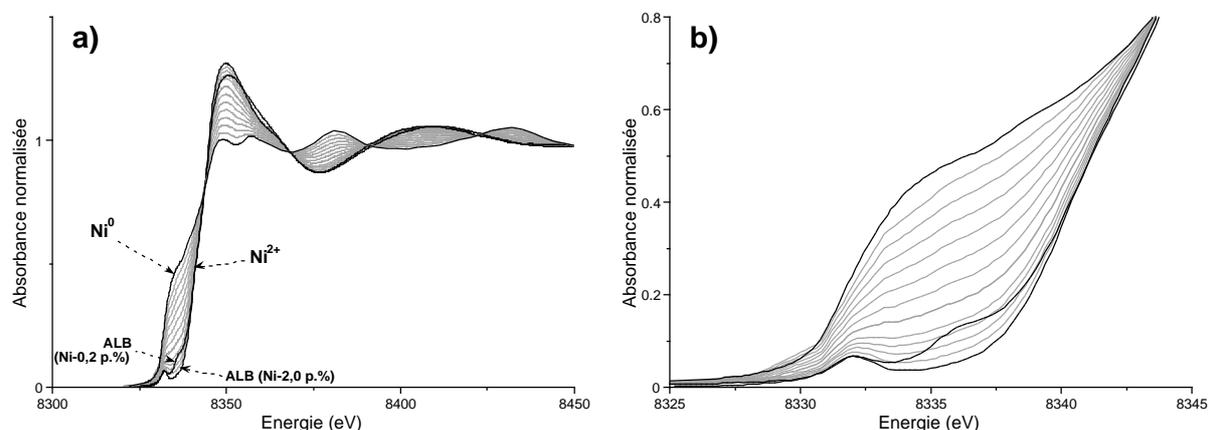


Fig. III.22 – (a) Combinaisons linéaires entre deux spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel, pour un composé de nickel métallique (Ni^0) et pour un verre d'albite contenant 2,0 p.% de Ni^{2+} ; (b) zoom sur la région pré-seuil.

Sur la Figure III.22 (a et b), un spectre XANES enregistré au seuil K du nickel pour un verre d'albite contenant 2000 ppm de nickel est représenté. Ce spectre expérimental présente un épaulement localisé entre le pré-seuil et la raie blanche, permettant ainsi une comparaison

avec les spectres obtenus par combinaison linéaire. L'agrandissement de la zone du seuil (voir Fig. III.22b) montre clairement que les différentes combinaisons linéaires ne permettent pas de reconstituer l'épaulement. En effet, ce dernier présente une résolution en énergie beaucoup trop importante par rapport au seuil d'absorption K du nickel métallique. L'origine d'une telle caractéristique spectrale est donc très probablement liée à un phénomène de nature différente.

1.2.5. Teneur en eau et vitesse de trempe

L'étude de Farges *et al.* (2001b) montre que dans des verres de type albite, l'environnement structural local du nickel est considérablement affecté lorsque la teneur en eau dépasse environ 2,5 p.%. En effet au-delà de cette valeur, le nickel précipite sous forme de nanocristaux de phyllosilicate hydraté (type népouite). Dans cette étude, les différents verres hydratés ont été synthétisés par la méthode IHPV, avec des vitesses de trempe maximale d'environ 200 °C/s.

1.2.5.1. Échantillon hydraté

Afin de mieux comprendre ces phénomènes de nanocristallisation du nickel, nous avons réalisé une synthèse de verre d'albite hydraté (0,2 p.% de nickel) avec une vitesse de trempe « ultra-rapide ». Pour cette synthèse, la vitesse de refroidissement est estimée à environ 400 °C/s en périphérie, et 300 °C/s au centre de l'échantillon. La photographie de l'échantillon vitreux en cassure transversale est présentée sur la Figure III.23.

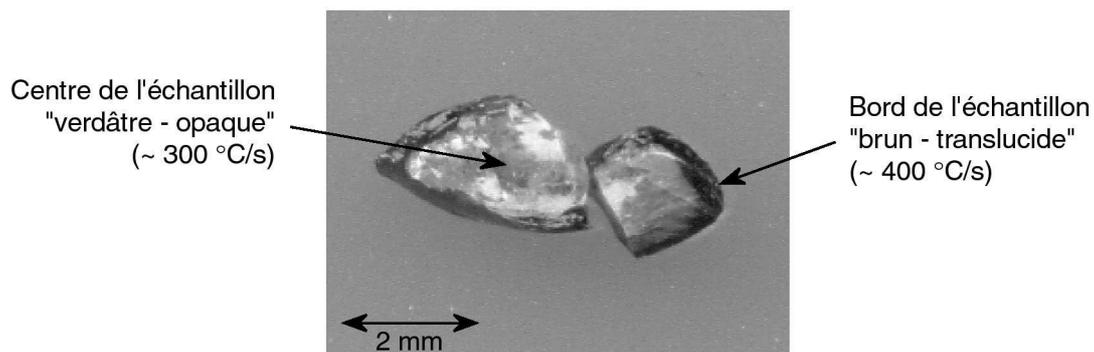


Fig. III.23 – Photographie d'un verre d'albite hydraté contenant 0,2 p.% de nickel, ayant subi une trempe estimée à environ 400 °C/s en périphérie de l'échantillon (ALB_{Hydr_RQ}).

L'échantillon présente une différence très nette entre la zone extérieure du cylindre et la zone centrale. En effet en périphérie, l'échantillon est translucide et de couleur brune ; la vitesse de trempe étant estimée à environ 400 °C/s. En revanche dans la zone centrale, l'échantillon apparaît opaque et de couleur verdâtre ; la vitesse de trempe étant inférieure.

1.2.5.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

Pour chaque zone de cet échantillon, des spectres Raman sont enregistrés entre 200 et 1400 cm^{-1} (Fig. III.24a) ainsi qu'entre 2800 et 3800 cm^{-1} (Fig. III.24b). Par ailleurs, un autre verre hydraté de type albite (ALB_{Hydr}), de couleur verdâtre, contenant 0,2 p.% de nickel, et synthétisé avec des vitesses de trempe « standard » (de l'ordre de 200 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$), est analysé de façon identique.

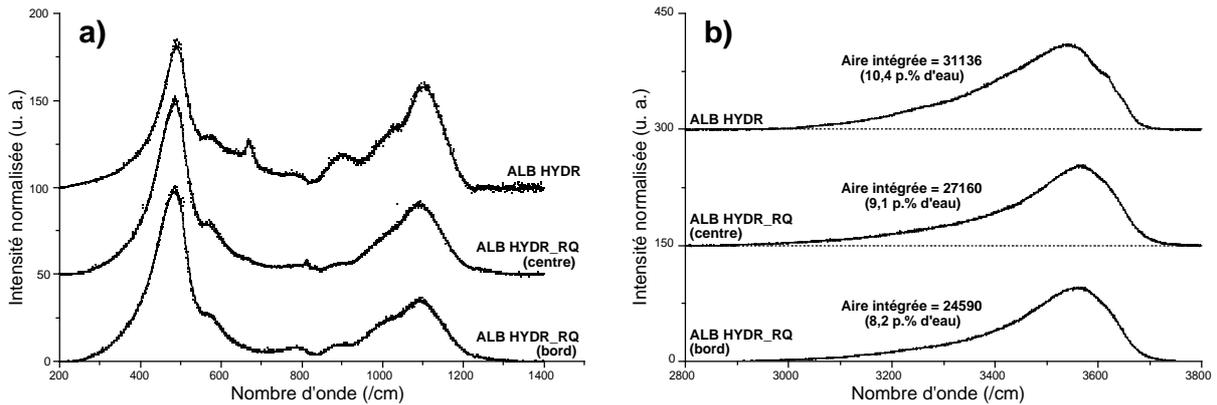


Fig. III.24 – Spectres Raman enregistrés pour les verres $\text{ALB}_{\text{Hydr_RQ}}$ (bord et centre) et ALB_{Hydr} , (a) entre 200 et 1400 cm^{-1} ; (b) entre 2800 et 3800 cm^{-1} .

Les spectres Raman présentés sur la Figure III.24a ont des allures représentatives d'une structure vitreuse de type albite. En particulier, les deux spectres notés $\text{ALB}_{\text{Hydr_RQ}}$ sont pratiquement identiques, suggérant ainsi une structure générale quasi-identique entre le bord et le centre de l'échantillon, indépendamment de la vitesse de trempe.

Les spectres Raman normalisés, enregistrés entre 2800 et 3800 cm^{-1} (Fig. III.24b), présentent aussi de larges similitudes, suggérant ainsi des teneurs en eau très proches entre les différents échantillons. Une analyse de surface permet d'obtenir des valeurs de 7432 et 8274 pour les aires des spectres correspondants, respectivement, au bord et au centre de l'échantillon $\text{ALB}_{\text{Hydr_RQ}}$. De plus pour l'échantillon ALB_{Hydr} , l'aire intégrée est de 9593. En se basant sur l'étude de composés hydratés de référence (voir Chapitre I), ces valeurs correspondent à des teneurs en eau de 8,2 et 9,1 p.% pour le bord et pour le centre de l'échantillon $\text{ALB}_{\text{Hydr_RQ}}$, respectivement, ainsi que de 10,4 p.% pour l'échantillon ALB_{Hydr} .

1.2.5.3. Caractérisation par spectroscopie XANES

Les échantillons de verres d'albite hydratés décrits précédemment ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Pour chaque échantillon, et région d'échantillon, correspondant à une vitesse de trempe différente, des spectres XANES ont été enregistrés au seuil *K* du nickel. Ces différents spectres, enregistrés sur le spectromètre 11-2 (SSRL) en mode focalisé ($0,3 \times 0,3$ mm), sont présentés sur la Figure III.25a.

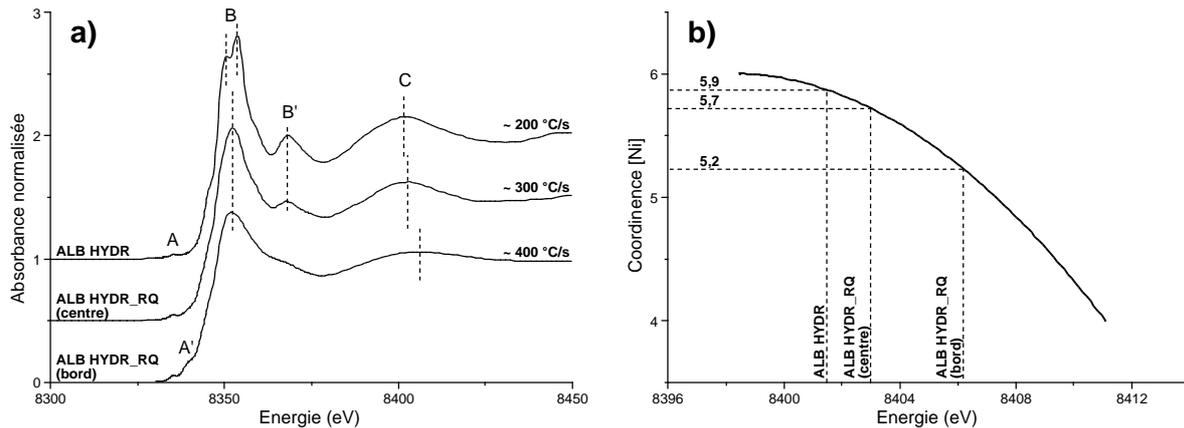


Fig. III.25 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel pour l'échantillon présenté sur la Figure III.23 (bord et centre), ainsi que pour un verre d'albite hydraté ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de la première oscillation EXAFS.

La Figure III.25a met en évidence d'importants changements concernant l'environnement structural local du nickel en fonction de la vitesse de trempe. Pour une vitesse de trempe d'environ 200 °C/s, le spectre XANES traduit typiquement un environnement cristallin de type népouite (voir Annexe 2). En effet, ce spectre est caractérisé par un dédoublement significatif de la raie blanche (B), ainsi que par une résonance B', localisée vers 8365 eV, typique d'atomes de nickel seconds voisins en environnement cristallin (voir Fig. III.4). Par ailleurs, en se basant sur l'abaque de référence (voir Fig. III.3b), la position en énergie de l'oscillation liée aux atomes d'oxygène premiers voisins (C) met en évidence une coordinence moyenne du nickel de $5,9 \pm 0,2$ dans ce composé.

Lorsque la vitesse de trempe est d'environ 300 °C/s, le spectre XANES présente des caractéristiques légèrement différentes. En particulier, la raie blanche B ne présente plus qu'une seule résonance, alors que la résonance B' est significativement atténuée. Dans ce verre, la coordinence moyenne du nickel est de $5,7 \pm 0,2$ (Fig. III.25b).

Enfin, le spectre XANES correspondant à une vitesse de trempe d'environ 400 °C/s (Fig. III.25a) présente une raie blanche (B) beaucoup moins intense. Par ailleurs, la résonance B' tend à disparaître, et la première oscillation du spectre (C) traduit une coordinence moyenne du nickel de $5,2 \pm 0,2$ (Fig. III.25b). Dans cette portion du verre, le degré de cristallinité autour du nickel est donc fortement atténué ; suggérant ainsi un effet particulièrement important de la vitesse de trempe.

1.2.5.4. Caractérisation par spectroscopie EXAFS

Afin de caractériser plus précisément l'environnement structural à courte et moyenne distance autour du nickel dans l'échantillon ALB_{Hydr_RQ}, nous avons effectué l'étude de la partie EXAFS des spectres d'absorption des rayons X. Les spectres EXAFS enregistrés au seuil K du nickel, normalisés et pondérés par k^3 sont présentés sur la Figure III.26a.

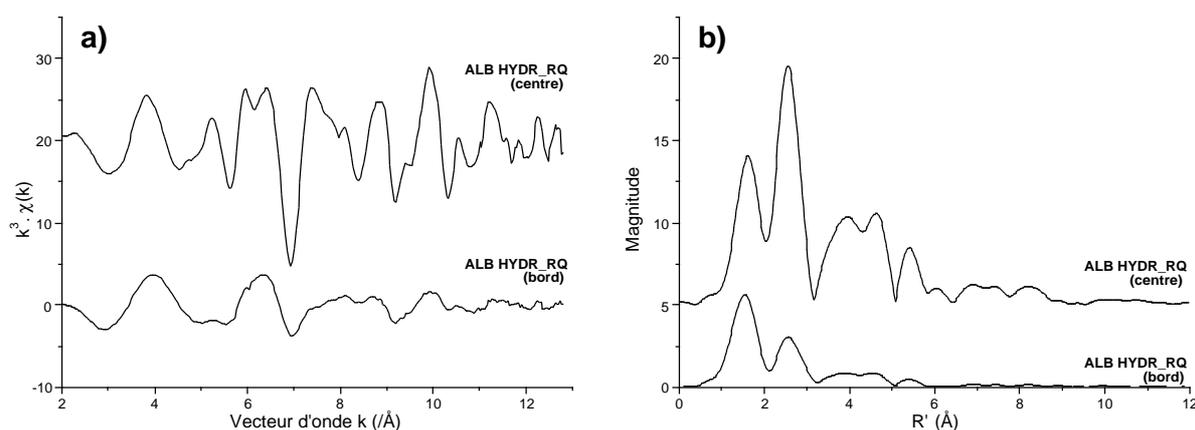


Fig. III.26 – (a) Spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K du nickel pour le verre ALB_{Hydr_RQ}, au bord et au centre de l'échantillon (voir Fig. III.23) ; (b) analyse par TF des spectres EXAFS.

Les spectres EXAFS normalisés (Fig. III.26a) présentent des différences majeures, en particulier au niveau des termes d'amplitude. Leurs analyses respectives par TF (Fig. III.26b) montrent un bon accord au niveau des différentes fréquences mises en jeu. Cependant pour le spectre enregistré sur le bord de l'échantillon, les pics correspondant aux enveloppes d'atomes seconds et troisièmes voisins sont nettement moins intenses. Ces observations traduisent donc une diminution importante du degré de cristallinité local autour du nickel lorsque la vitesse de trempe augmente ; en accord avec l'étude précédente réalisée sur les spectres XANES.

Les analyses des spectres EXAFS par CCWT, calculées entre 0,2 et 6,0 Å avec un paramètre de Cauchy de 200, sont présentées sur la Figure III.27.

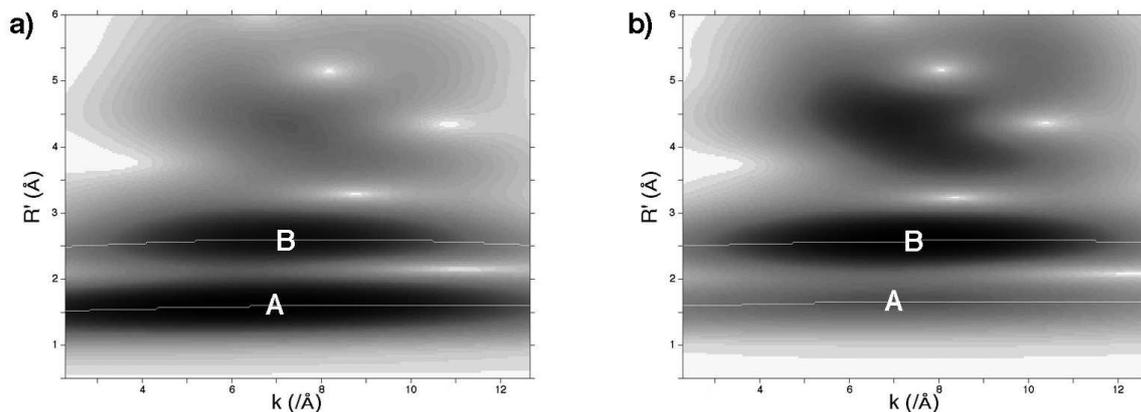


Fig. III.27 – Analyse par CCWT des spectres EXAFS présentés sur la Figure III.26a, (a) bord de l'échantillon ; (b) centre de l'échantillon.

Les modules de CCWT correspondant aux spectres EXAFS enregistrés pour le bord et pour le centre de l'échantillon (Fig. III.27a et b, respectivement) présentent des allures générales très proches ; aux différences près des hauteurs relatives d'arêtes. Sur ces modules, les arêtes correspondant aux enveloppes d'atomes premiers et seconds voisins (notées A et B, respectivement) sont représentées en traits continus blancs. Les spectres EXAFS correspondant aux contributions des atomes d'oxygène premiers voisins, sont alors reconstruits à partir des arêtes A (voir Fig. III.28a).

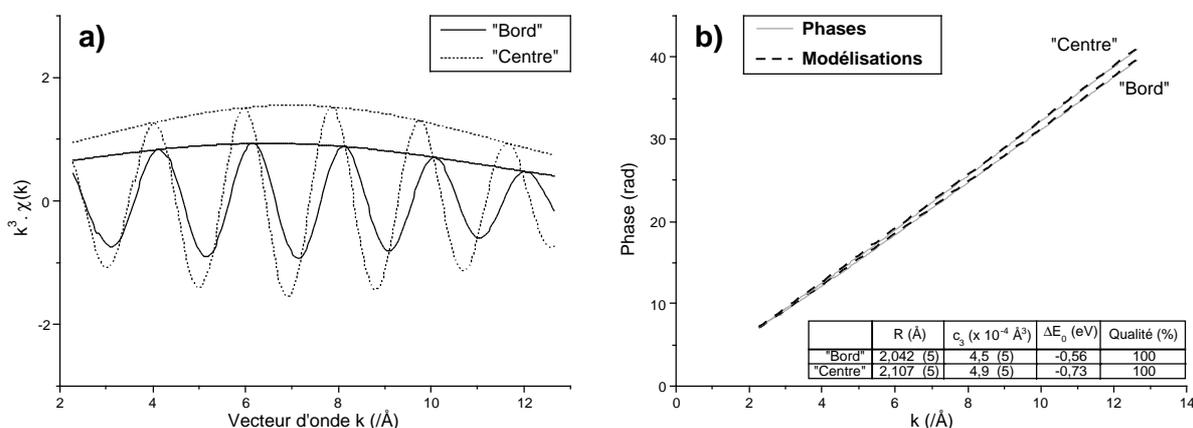


Fig. III.28 – (a) Reconstitutions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes A (Fig. III.27), pour les contributions d'atomes premiers voisins ; (b) termes de phase, et modélisations.

Les contributions EXAFS correspondant aux atomes premiers voisins (Fig. III.28) présentent des allures relativement différentes. En particulier, la période d'oscillation pour la contribution notée « Bord », est nettement plus grande (fréquence plus basse) que pour la contribution correspondant au « Centre » de l'échantillon. De plus, bien que les amplitudes présentent des enveloppes similaires, ces dernières mettent en évidence une importante

variation de hauteur. D'un point de vue qualitatif, les différences observées sur ces contributions traduisent très probablement une distance moyenne Ni–O, ainsi qu'une coordinence moyenne du nickel, plus importante pour la zone correspondant au centre de l'échantillon. Par ailleurs, la modélisation des termes de phase, pour ces différentes contributions, permet de déterminer avec précision les valeurs de distances Ni–O ainsi que des paramètres d'anharmonicité pour les deux régions du verre (voir Fig. III.28b). Ainsi, pour la région correspondant au bord de l'échantillon, les paramètres structuraux sont : $d_{\text{Ni-O}} = 2,042 \text{ \AA}$ et $c_3 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$. Pour la région correspondant au centre de l'échantillon, les valeurs obtenues sont : $d_{\text{Ni-O}} = 2,107 \text{ \AA}$ et $c_3 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$. Les résultats mettent en évidence un écart important au niveau des distances interatomiques ($\sim 0,07 \text{ \AA}$) ; traduisant un changement de la coordinence moyenne du nickel en accord avec l'analyse des spectres XANES réalisée précédemment (voir Fig. III.25b). De plus, les paramètres c_3 traduisent un état de désordre structural relativement important dans les deux cas. Cependant, aucune différence majeure n'est observée entre le bord et le centre de l'échantillon. Notons par ailleurs que, pour une teneur en nickel équivalente, l'état de désordre structural autour du nickel est environ deux fois plus important dans un verre d'albite anhydre que dans un verre hydraté (voir Fig. III.20b).

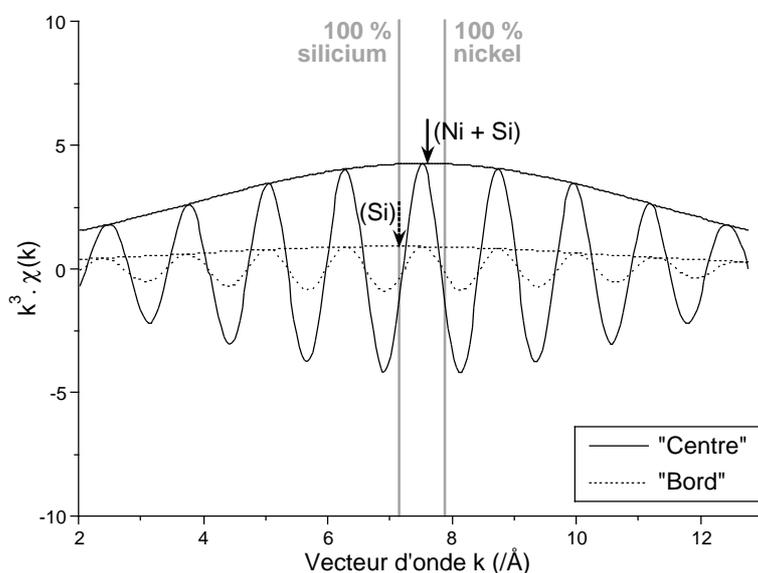


Fig. III.29 – Reconstructions des spectres EXAFS filtrés, basées sur les arêtes B (Fig. III.27), pour les contributions d'atomes seconds voisins.

Les arêtes notées B (Fig. III.27) permettent ensuite la reconstruction des spectres EXAFS correspondant aux enveloppes d'atomes seconds voisins (voir Fig. III.29). Les différents spectres EXAFS filtrés mettent en évidence des termes de phase très proches. En

revanche, les termes d'amplitude présentent des variations importantes selon les différentes régions de l'échantillon (différentes vitesses de trempe). En effet, pour le spectre enregistré au centre de l'échantillon, le terme d'amplitude est relativement intense, et son maximum est proche du pôle de référence « 100 % nickel ». Ce terme d'amplitude traduit donc la présence d'un environnement essentiellement constitué d'atomes de nickel, incluant très probablement une quantité mineure de silicium.

Pour le spectre enregistré sur le bord de l'échantillon, le terme d'amplitude est beaucoup moins intense. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine d'une telle variation. En effet, ce changement peut être lié à un état de désordre structural plus important (facteur de Debye-Waller), ou encore à un nombre de coordinence plus faible (voir Équation II.7). Par ailleurs, une modification du type d'atome mis en jeu dans cette couche d'atomes voisins peut aussi influencer fortement le terme d'amplitude, en particulier lorsque les différences entre les numéros atomiques sont importantes (Teo 1986). Dans le cas présent, ces différentes hypothèses peuvent être envisagées. Cependant pour ce spectre, le maximum du terme d'amplitude présente un décalage significatif vers les faibles valeurs de k . En particulier, ce maximum est situé au niveau de la position de référence correspondant à un environnement de type 100 % silicium ; traduisant ainsi une diminution très importante du nombre d'atomes de nickel seconds voisins lorsque la vitesse de trempe de l'échantillon est d'environ 400 °C/s.

2. Haute température

2.1. Composés de référence (cristaux)

2.1.1. Coordinence 6

Deux composés cristallisés contenant du nickel en coordinence 6, NiO et Ni₂SiO₄, ont été étudiés à haute température par spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces spectres ont été enregistrés en mode dispersif, sur le spectromètre D11 (LURE) en utilisant un système de four à fil chauffant optimisé pour les mesures en transmission. Pour ces deux composés, les spectres XANES enregistrés en basse résolution, au seuil K du nickel sont présentés sur les Figures III.30a et b, respectivement.

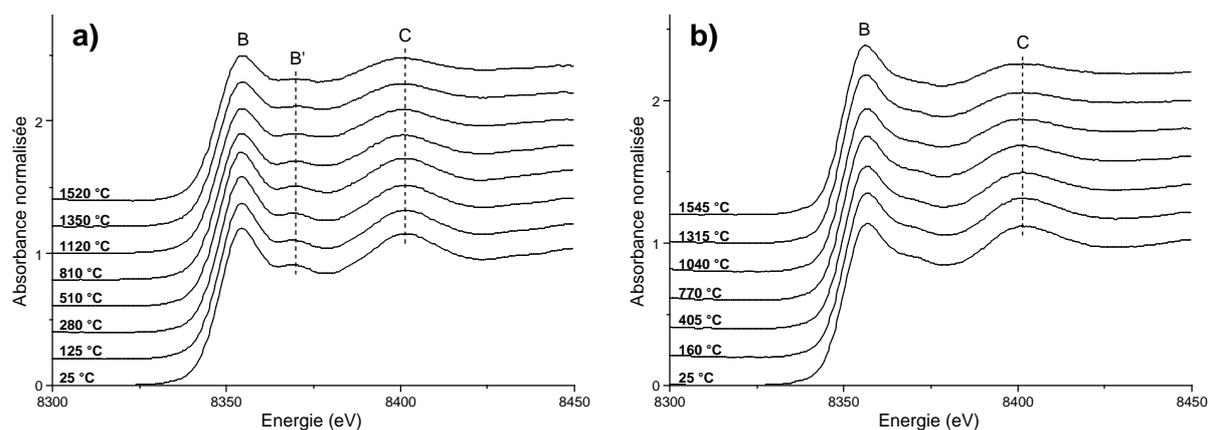


Fig. III.30 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour, (a) NiO entre 25 et 1520 °C ; (b) Ni₂SiO₄ entre 25 et 1545 °C.

Pour les deux composés étudiés, les spectres XANES présentent un léger amortissement de l'amplitude lorsque la température augmente (voir Fig. III.30a et b). Un tel amortissement provient de l'augmentation de l'agitation thermique et donc du facteur de Debye-Waller. Cependant, ces deux séries de spectres ne présentent aucune modification majeure lors de l'augmentation de la température. En particulier, la position en énergie de la première oscillation EXAFS (notée C) reste identique malgré les phénomènes de dilatation des distances interatomiques induites par l'agitation thermique. Dans ces deux composés, le nickel reste donc en coordinence 6 dans les gammes de températures étudiées.

2.1.2. Coordinence 4

Deux composés cristallisés contenant du nickel en coordinence 4, NiCr_2O_4 et $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$, ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X à haute température. L'échantillon NiCr_2O_4 a été caractérisé en basse résolution et en mode transmission sur le spectromètre D11 (LURE), alors que l'échantillon $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ a été caractérisé en haute résolution sur le spectromètre ID26 (ESRF) en mode fluorescence. Les différentes séries de spectres XANES, enregistrés au seuil K du nickel, sont présentées sur les Figures III.31a et b pour les composés NiCr_2O_4 et $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$, respectivement.

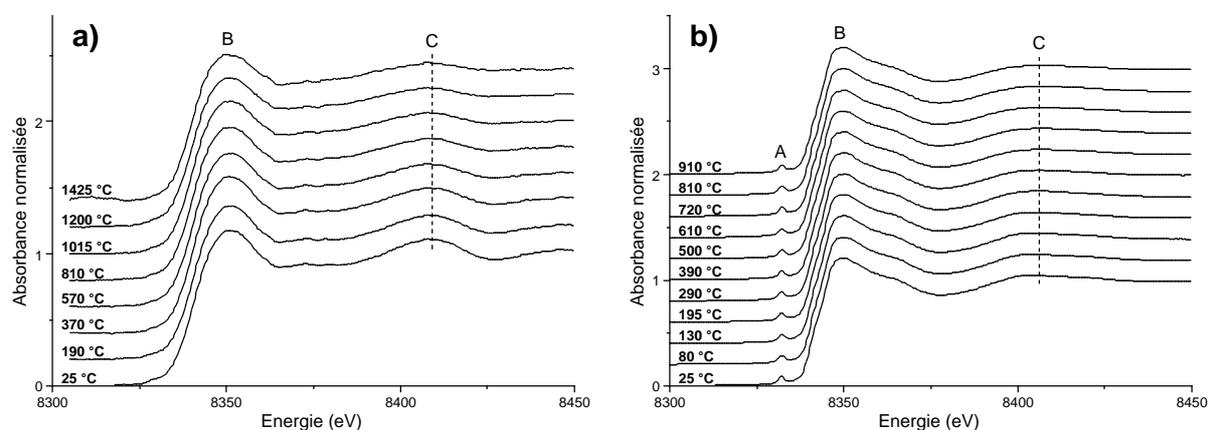


Fig. III.31 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour, (a) NiCr_2O_4 entre 25 et 1425 °C ; (b) $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ entre 25 et 910 °C.

Les spectres XANES ont été enregistrés entre 25 et 1425 °C pour le composé NiCr_2O_4 (Fig. III.31a), et entre 25 et 910 °C pour $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ (Fig. III.31b). Pour ces deux séries, les spectres XANES restent quasi-identiques lors des variations de température. Notamment, la position en énergie de la première oscillation des spectres (C) est constante, signifiant que la coordinence du nickel n'est pas affectée de manière significative par la température dans les gammes étudiées.

La série de spectres XANES correspondant au composé $\text{Rb}_2\text{NiSi}_5\text{O}_{12}$ est enregistrée en haute résolution, permettant ainsi l'étude de la partie pré-seuils (A) des spectres. Pour cette série, les pré-seuils normalisés sont présentés sur un graphique à trois dimensions faisant apparaître la variable « température » (Fig. III.32a). La modélisation de ces pré-seuils permet de rapporter les positions (hauteur/énergie) dans le diagramme de référence (Fig. III.32b). Les erreurs estimées sur ces positions sont détaillées sur la Figure III.2b (pré-seuils pour différents composés de référence).

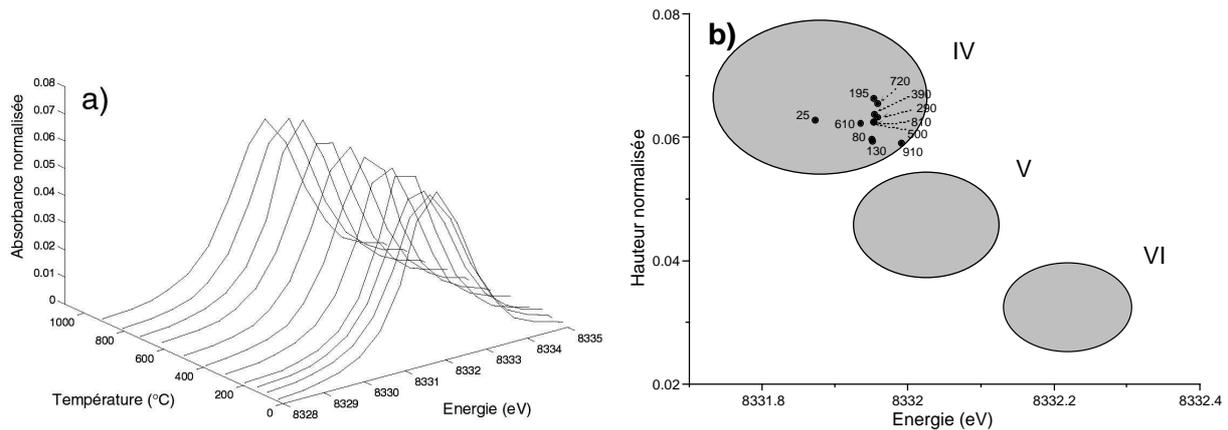


Fig. III.32 – (a) Représentation 3D de l'évolution des pré-seuils en fonction de la température pour le composé $Rb_2NiSi_5O_{12}$; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.

La Figure III.32b met en évidence un faible degré de centrosymétrie correspondant à une coordination de 4 pour le nickel dans le composé $Rb_2NiSi_5O_{12}$ entre 25 et 910 °C. L'étude des pré-seuils est, par conséquent, en parfait accord avec celle des spectres XANES (Fig. III.31b). Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'effet de la température n'affecte en rien la position (hauteur/énergie) des pré-seuils.

3.1.3. Coordinnence 5

Le composé cristallisé $KNiPO_4$ a été étudié à haute température par spectroscopie XANES au seuil K du nickel (spectromètre ID26, ESRF). Pour ce composé, le nickel est en coordination 5, dans un site de type bipyramide trigonale (Lyutin *et al.* 1973). Les différents spectres, enregistrés entre 25 et 1090 °C, sont présentés à 2D et à 3D sur les Figures III.33a et b, respectivement.

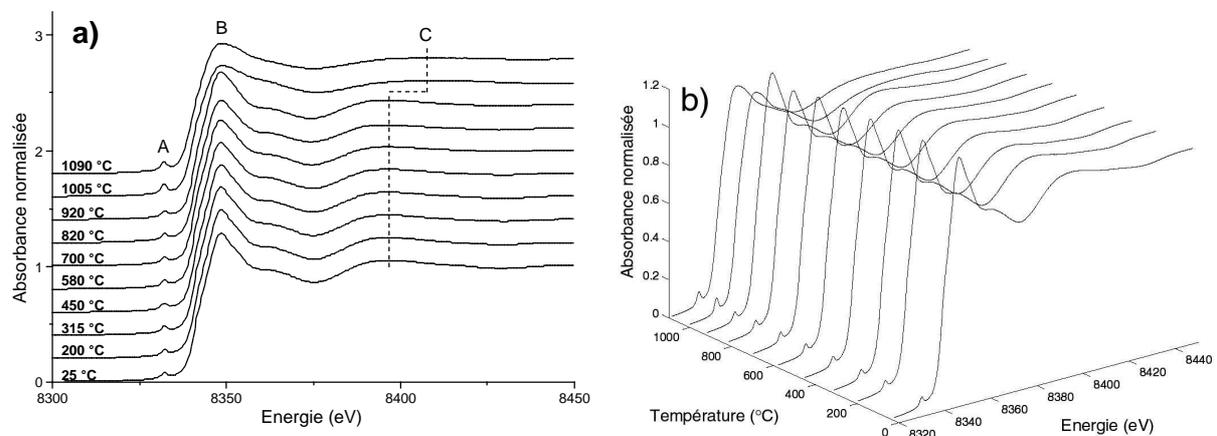


Fig. III.33 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le composé $KNiPO_4$ entre 25 et 1090 °C : (a) représentation à 2D ; (b) représentation à 3D.

Pour le composé KNiPO_4 , les spectres XANES ne présentent aucune modification majeure entre 25 et 910 °C (Fig. III.33). Cependant pour les spectres enregistrés à 1005 et 1090 °C, l'intensité de la raie blanche (B) diminue fortement. De plus, la première oscillation EXAFS (C) est nettement décalée vers les hautes énergies. Ce changement traduit une modification de la coordinence moyenne du nickel, qui passe de 5 à température ambiante, vers 4 à haute température. Par ailleurs, ce changement traduit très probablement une transition de phase de KNiPO_4 aux alentours de 955 ± 50 °C.

Parallèlement, les pré-seuils normalisés correspondant aux spectres XANES de la Figure III.33 (notés A) sont présentés sur la Figure III.34a. Cette figure met en évidence une hauteur de pré-seuil constante entre 25 et 910 °C. En revanche, la hauteur augmente de manière importante à haute température (1005 et 1090 °C).

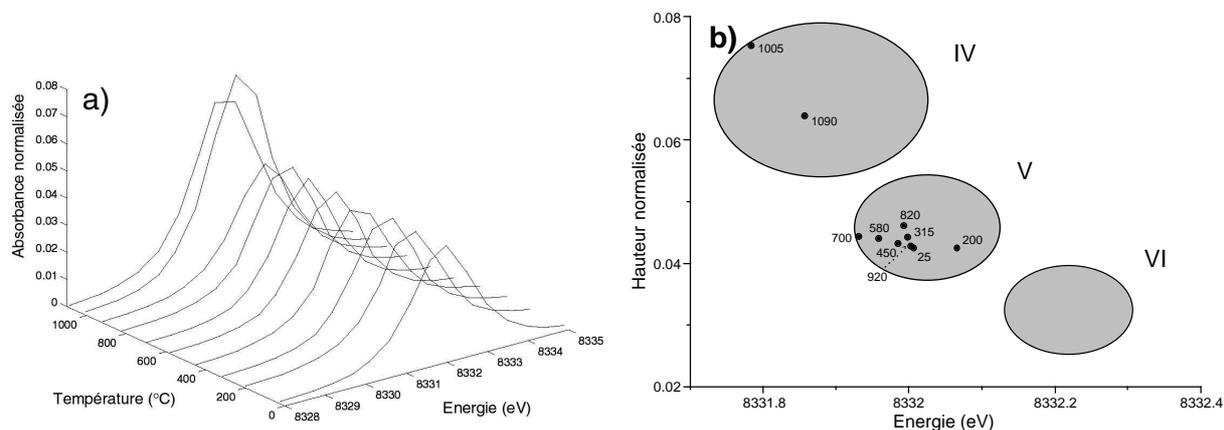


Fig. III.34 – (a) Représentation 3D de l'évolution des pré-seuils, pour le composé KNiPO_4 (Fig. III.33), en fonction de la température ; (b) positions des maximums des pré-seuils, déterminées par modélisation.

La modélisation des pré-seuils (Fig. III.34a) permet de localiser la position de leurs maximums dans le diagramme de référence « hauteur/énergie » (Fig. III.34b). Les résultats montrent clairement un changement de coordinence du nickel dans KNiPO_4 , qui passe de 5 vers 4 lorsque la température augmente au-delà de 1005 °C ; en parfait accord avec l'étude des spectres XANES (Fig. III.33).

2.2. Verres et liquides silicatés

2.2.1. Effet des modificateurs de réseau

Les verres $\text{K}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ et $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ ont été caractérisés à haute température par spectroscopie d'absorption des rayons X afin de déterminer l'effet des

différents types de modificateurs de réseau, K, Na et Ca sur l'environnement structural local du nickel dans les liquides silicatés. Pour cette étude, les spectres XANES ont été enregistrés en basse résolution, au seuil *K* du nickel sur le spectromètre D11 (LURE).

Nous avons tout d'abord étudié le verre $K_2NiSi_3O_8$ entre 25 et 630 °C. Pour ce verre, la coordinence moyenne du nickel est d'environ 4,7 à température ambiante (voir Fig. III.8b). Les différents spectres XANES enregistrés sont présentés sur la Figure III.35.

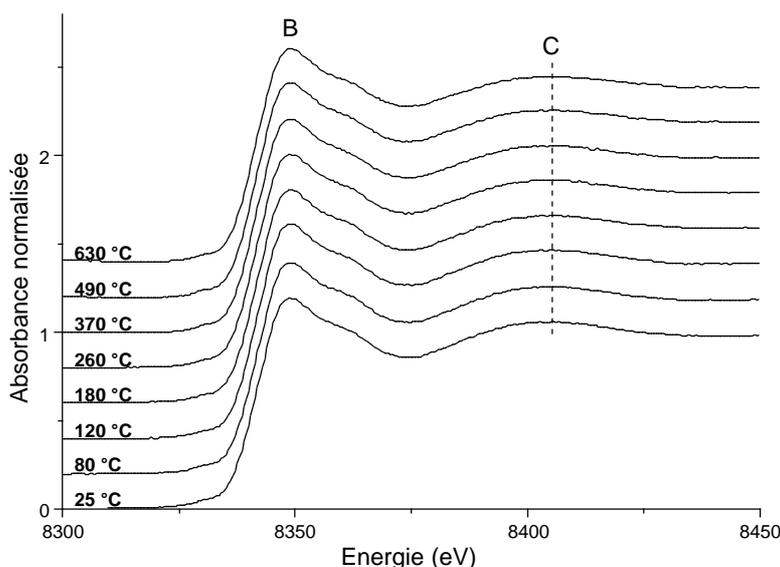


Fig. III.35 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel pour le verre $K_2NiSi_3O_8$ entre 25 et 630 °C.

La position en énergie de la première oscillation des spectres (C) ne présente aucune variation significative lors de l'évolution en température. Pour la composition potassique $K_2NiSi_3O_8$, la coordinence du nickel n'est donc pas modifiée dans la gamme de température étudiée. Cependant, la faible viscosité du liquide silicaté au-delà de 630 °C rend impossible sa caractérisation au moyen du système de fil chauffant utilisé. Par conséquent, une modification de la structure locale autour du nickel n'est pas exclue à l'état liquide.

Une étude similaire a été effectuée pour le verre de composition $Na_2NiSi_3O_8$. Dans ce verre, la coordinence du nickel est d'environ 5,2 dans les conditions ambiantes de température (voir Fig. III.8b). Les différents spectres XANES, enregistrés entre 25 et 630 °C, sont présentés sur la Figure III.36. De même que pour le composé $K_2NiSi_3O_8$, la position en énergie de la première oscillation des spectres (C) ne présente aucune variation majeure en fonction de la température. Par conséquent dans le composé $Na_2NiSi_3O_8$, la coordinence du nickel n'est pas affectée par les effets de température dans la gamme étudiée. Cependant, le

dispositif expérimental mis en œuvre, couplé à la faible viscosité de ce composé au-delà de la température de transition vitreuse, ne permet pas une caractérisation du liquide silicaté proprement dit. Une modification de l'environnement structural local autour du nickel à l'état liquide n'est donc pas exclue.

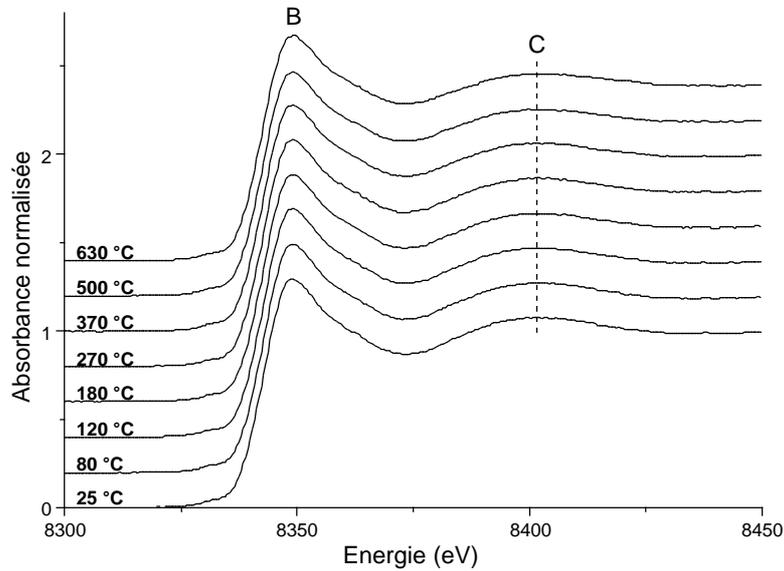


Fig. III.36 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le verre $\text{Na}_2\text{NiSi}_3\text{O}_8$ entre 25 et 630 °C.

Finalement, nous avons effectué l'étude d'un verre de composition $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$. Dans ce cas, les spectres XANES ont été enregistrés entre 25 et 1430 °C. Ces différents spectres sont présentés sur la Figure III.37.

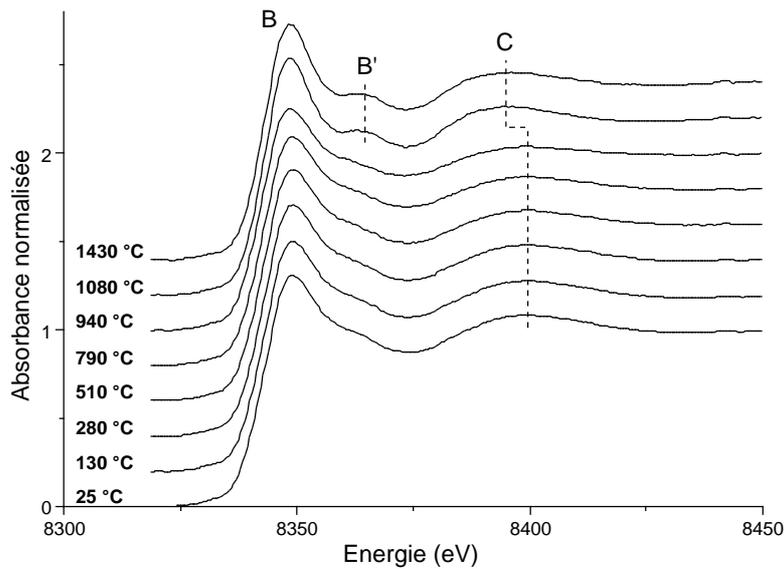


Fig. III.37 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour le verre $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ entre 25 et 630 °C.

Pour cette composition, la coordinence moyenne du nickel est de 5,7 (voir Fig. III.8b) à température ambiante. Entre 25 et 940 °C, les spectres XANES ne présentent aucun changement significatif, en particulier au niveau de la première oscillation EXAFS (C). La coordinence moyenne du nickel n'est donc pas modifiée dans cette gamme de température. Cependant, pour des températures comprises entre 1080 et 1430 °C, les spectres XANES présentent des modifications importantes. En effet, la position de l'oscillation (C) est fortement décalée vers les basses énergies, traduisant un changement de la structure locale du nickel, qui passe d'une coordinence mixte « 5 + 6 » dans le verre à température ambiante, vers une coordinence 6 prononcée au-delà de 1080 °C. De plus, une résonance (B') apparaît juste après la raie blanche (B). Cette résonance est typique de contributions Ni–Ni en environnement cristallisé (voir Fig. III.4). Par conséquent, la température de transition vitreuse de $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ est très probablement atteinte aux alentours de 1080 °C, entraînant ainsi une recristallisation du composé à l'état de liquide surfondu. Là encore, le dispositif expérimental ne permet pas de contenir l'échantillon particulièrement peu visqueux à l'état liquide proprement dit.

2.2.2. Effet du degré de polymérisation

Afin de caractériser l'effet du degré de polymérisation d'un liquide silicaté à haute température sur l'environnement structural local du nickel, nous proposons de réaliser l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X d'un verre de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; NS2) et d'un verre d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; ALB) contenant chacun 2000 ppm de nickel. Les différents spectres d'absorption ont été enregistrés en haute résolution, sur le spectromètre ID26 (ESRF) en mode fluorescence.

2.2.2.1. Analyse des spectres XANES

Dans les conditions ambiantes de température, le nickel est majoritairement en coordinence 5 dans les verres NS2 et ALB (voir Fig. III.9). Différents spectres XANES ont été enregistrés au seuil *K* du nickel, entre 25 et 1030 °C pour le verre NS2, et entre 25 et 1100 °C pour le verre ALB. Ces deux séries de spectres sont présentées sur les Figures III.38a et b pour les verres NS2 et ALB, respectivement.

Pour le verre de type NS2, les spectres XANES enregistrés entre 25 et 550 °C ne présentent aucun changement significatif (Fig. III.38a). Dans cette gamme de température, la coordinence moyenne du nickel reste donc 5. En revanche, les spectres enregistrés à 600 et

700 °C présentent des changements importants. En effet, ces spectres présentent une intensification notable de la raie blanche (B). D'autre part, une résonance (B') apparaît vers 8365 eV. Enfin, la position en énergie de la première oscillation (C) est décalée significativement vers les basses énergies. Ce décalage traduit un changement prononcé de la coordinence moyenne du nickel de 5 vers 6 (voir Fig. III.3). Par ailleurs, la résonance localisée après la raie blanche met en évidence la présence d'atomes de nickel seconds voisins (voir Fig. III.4). Ces deux spectres XANES traduisent donc très probablement une nanocrystallisation de type NiO (voir Fig. III.1) autour des atomes de nickel, au-delà de la température de transition vitreuse du verre NS2.

Pour ce même verre (NS2), lorsque la température augmente jusqu'à 770 et 850 °C, les spectres XANES reflètent de nouveau un aspect structural amorphe autour du nickel. En effet, l'intensité de la raie blanche diminue et la résonance B' disparaît. Par ailleurs, les spectres présentent un décalage en énergie de l'oscillation C vers les grandes énergies, correspondant à une coordinence moyenne du nickel de 5. Cependant, pour les spectres enregistrés à 960 et 1030 °C, cette oscillation présente un nouveau décalage vers les grandes énergies. Par conséquent les spectres XANES, correspondant aux températures 770 et 850 °C, traduisent très probablement une coordinence intermédiaire mixte entre l'état de liquide surfondu et l'état liquide proprement dit, correspondant à un mélange de coordinence de type 6 + 4 pour le nickel. En effet, pour les spectres à 960 et 1030 °C, le décalage de la première oscillation des spectres reflètent nettement une coordinence de 4 pour le nickel.

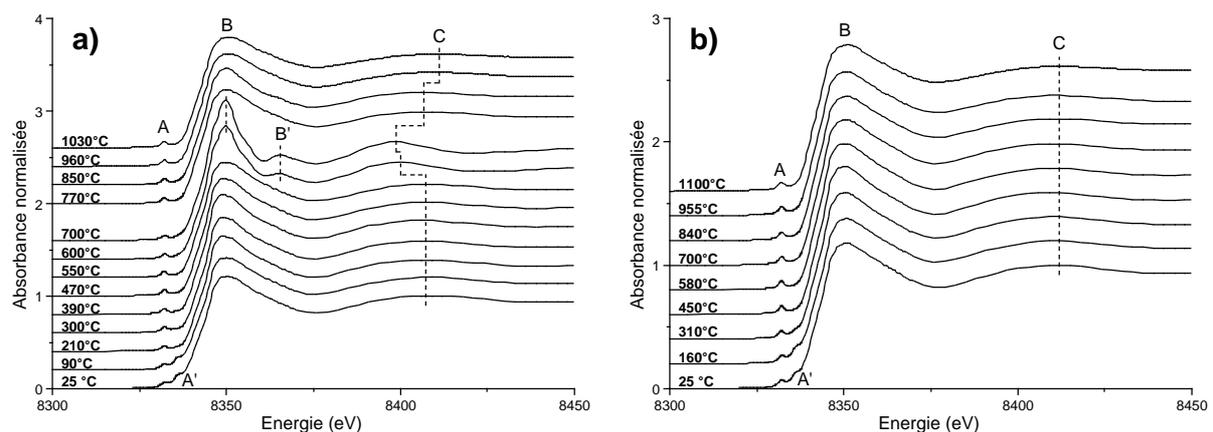


Fig. III.38 – Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour les compositions (a) NS2 (2000 ppm de nickel) entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB (2000 ppm de nickel) entre 25 et 1100 °C.

Parallèlement, les spectres XANES correspondant au verre ALB (Fig. III.38b) ne présentent aucun changement significatif entre 25 et 1100 °C. La position en énergie de la

première oscillation EXAFS des spectres (C) correspond en moyenne à une coordinence de $4,6 \pm 0,2$ pour le nickel (voir Fig. III.9). Pour ce type de composition très fortement polymérisée, la transition vers l'état liquide ne semble donc pas affecter l'environnement structural local du nickel.

2.2.2.2. Analyse des pré-seuils

Les spectres XANES, présentés sur les Figures III.38a et b, ont été enregistrés en haute résolution, permettant ainsi une analyse fine de la zone avant seuil. Les pré-seuils « bruts » (avant normalisation) sont présentés entre 25 et 390 °C pour le verre NS2 (Fig. III.39a), et entre 25 et 450 °C pour le verre ALB (Fig. III.39b).

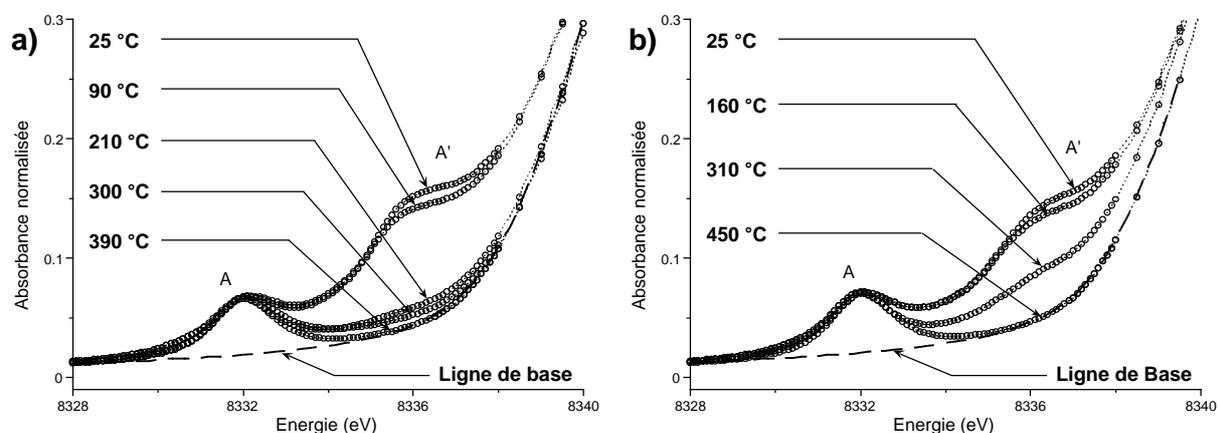


Fig. III.39 – Pré-seuils « bruts », (a) entre 25 et 390 °C pour le verre NS2 ; (b) entre 25 et 450 °C pour le verre ALB.

Les Figures III.39a et b mettent en évidence des variations d'intensité de l'épaulement A' en fonction de la température. En effet, pour le verre faiblement polymérisé (NS2) comme pour le verre fortement polymérisé (ALB), l'intensité de cet épaulement diminue très rapidement avec la température. Pour le verre NS2, l'épaulement disparaît totalement lorsque la température se situe aux alentours de 390 °C. Pour le verre ALB, il disparaît aux environs de 450 °C. Dans les deux cas, les verres se trouvent donc largement en dessous de leurs températures de transition vitreuse respectives. Par conséquent, l'évolution de l'intensité de l'épaulement A' en fonction de la température ne traduit vraisemblablement pas un réarrangement structural majeur autour du nickel. Cependant, les effets d'agitation thermique peuvent être pris en considération pour de telles modifications.

Afin de normaliser les pré-seuils, il est nécessaire de prendre en considération la présence des épaulements lorsque cela est nécessaire. Dans le cas présent, les lignes de bases

utilisées pour la normalisation des pré-seuils sont représentées sur les Figures III.39a et b. Pour les verres NS2 et ALB, les différents pré-seuils normalisés sont représentés à 3D (énergie, température, hauteur normalisée) sur les Figures III.40a et b, respectivement.

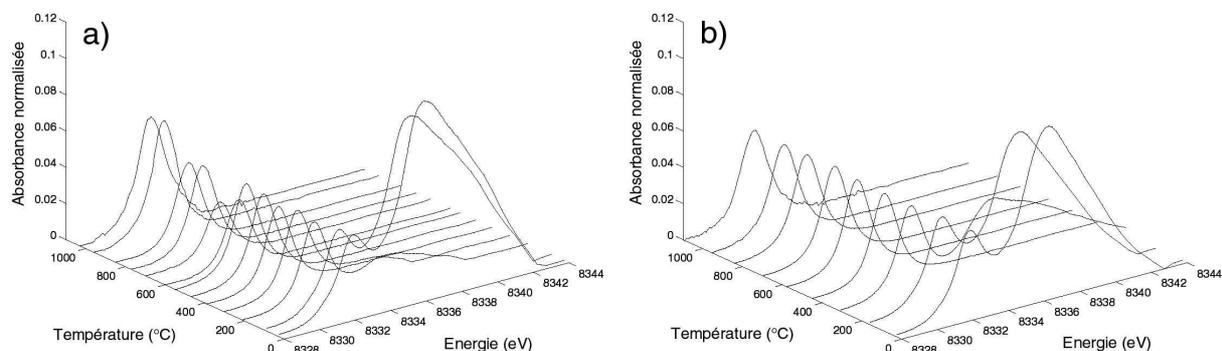


Fig. III.40 – Représentation à 3D des pré-seuils normalisés pour les verres, (a) NS2 entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB entre 25 et 1100 °C.

La Figure III.40a met en évidence, pour le verre NS2, quatre gammes de températures pour lesquelles les pré-seuils varient. En effet, les pré-seuils normalisés ont une hauteur constante entre 25 et 550 °C. La hauteur des pré-seuils diminue à 600 et 700 °C, augmente une première fois à 770 et 850 °C, puis augmente de nouveau à 960 et 1030 °C. En revanche, pour le verre ALB (Fig. III.40b) les pré-seuils présentent une hauteur constante sur toute la gamme de température étudiée. La modélisation de ces pré-seuils permet de représenter la position de leurs maximums sur le diagramme de référence hauteur/énergie pour les verres NS2 (Fig. III.41a) et ALB (Fig. III.41b).

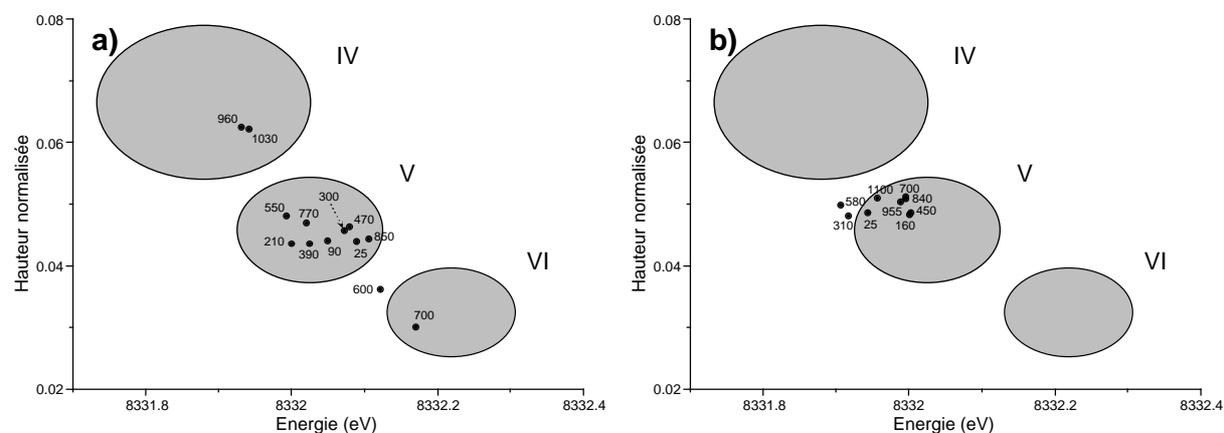


Fig. III.41 – Positions du maximum des pré-seuils correspondant aux verres (a) NS2 entre 25 et 1030 °C ; (b) ALB entre 25 et 1100 °C.

Concernant le verre NS2, le diagramme hauteur/énergie (Fig. III.41a) met clairement en évidence une coordinence moyenne de 5 pour le nickel dans le verre NS2 entre 25 et 550 °C. Juste au-delà de la température de transition vitreuse (600 et 700 °C), le nickel passe majoritairement en coordinence 6, avant de transiter par une coordinence moyenne de 5 à 770 °C pour arriver à une coordinence de 4 à l'état liquide (960 et 1030 °C). En revanche pour le verre ALB, le diagramme hauteur/énergie (Fig. III.41b) met en évidence une coordinence moyenne du nickel très légèrement inférieure à 5, à l'état vitreux comme au-delà de la température de transition vitreuse. Ces résultats apparaissent donc en parfait accord avec les informations obtenues par spectroscopie XANES. Par ailleurs dans les liquides silicatés sodiques, le degré de polymérisation de la structure semble jouer un rôle important au niveau de l'environnement structural local du nickel.

2.2.3. Effet de la teneur en eau

Afin de tenter de caractériser l'effet de l'eau sur la spéciation du nickel dans les magmas silicatés à haute température, nous avons réalisé l'étude d'un échantillon hydraté de type NS3, contenant environ 2 p.% de nickel et 8 p.% d'eau, par spectroscopie XANES au seuil *K* du nickel. Au cours de cette expérience, l'échantillon de départ est chauffé très rapidement jusqu'à l'état liquide (910 °C). Un spectre XANES est alors enregistré en mode « quick-XANES » (spectromètre ID26, ESRF) afin de limiter le temps de chauffe ; ce mode d'acquisition permettant l'enregistrement d'un spectre XANES en moins de 3 minutes. L'échantillon est ensuite trempé très rapidement (environ 400 °C/s) avant l'enregistrement d'un nouveau spectre. Les résultats de cette expérience, illustrés par les différents spectres XANES, sont présentés sur la Figure III.42a.

Le spectre XANES enregistré pour l'échantillon de départ présente des caractéristiques spectrales typiques d'un environnement cristallin. En effet, la raie blanche (B) présente une double résonance particulièrement bien résolue. De plus, ce spectre présente une résonance B' représentative de contributions Ni–Ni dans un environnement cristallin (voir Fig. III.4). Enfin, l'étude de la position en énergie de l'oscillation C (Fig. III.42b) met en évidence la présence de nickel en coordinence $6,0 \pm 0,2$ dans ce composé. Ce spectre XANES traduit donc très probablement la présence de nickel sous forme de nanocristallites de type népouite (voir Annexe 2).

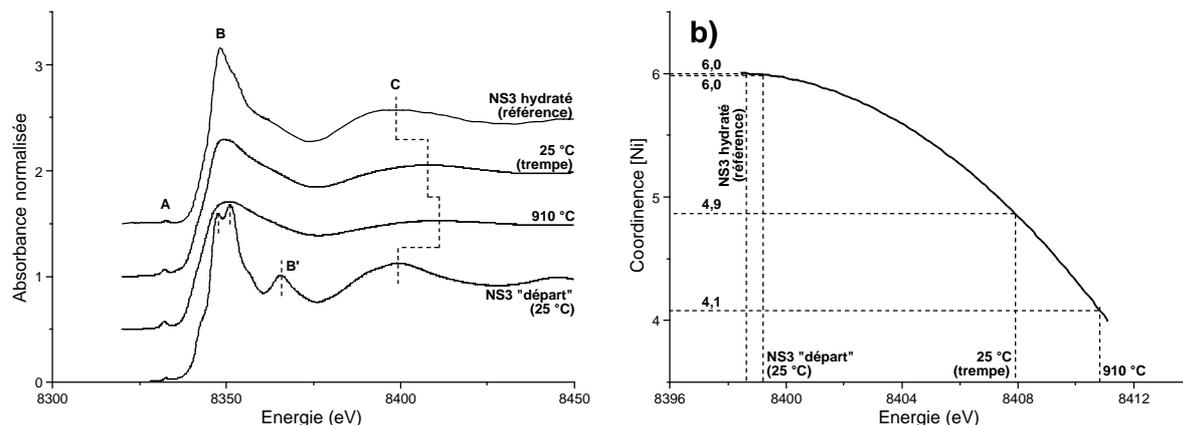


Fig. III.42 – (a) Spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel, à haute température pour un verre hydraté de type NS3 (2 p.% Ni, 8 p.% H₂O) ; (b) détermination de la coordinence moyenne du nickel basée sur la position de l'oscillation C.

Lorsque cet échantillon est chauffé jusqu'à 910 °C, le spectre XANES présente plusieurs modifications majeures. En particulier, l'intensité de la raie blanche (B) diminue fortement, alors que la double résonance B et la résonance B' disparaissent totalement. De plus, l'oscillation C suggère une importante modification de la coordinence moyenne du nickel qui passe de $6,0 \pm 0,2$ à température ambiante vers $4,1 \pm 0,2$ à l'état liquide (voir Fig. III.42b).

Après la trempe de l'échantillon, le spectre XANES présente d'importantes similitudes avec le spectre enregistré à haute température. Cependant, l'oscillation C présente un décalage significatif vers les faibles énergies, correspondant à un changement de la coordinence moyenne du nickel, qui vaut alors $4,9 \pm 0,2$ (Fig. III.42b). Cette valeur de coordinence pour le nickel est comparable à celle d'un échantillon de type NS3 anhydre (voir Fig. III.9).

Par ailleurs, un spectre XANES de « référence » (voir Fig. III.42a) permet de mettre en évidence les différences de caractéristiques spectrales lorsqu'un verre de type NS3 hydraté contient du nickel en environnement amorphe (voir Annexe 2). En effet, ce spectre est enregistré pour un verre de type NS3, contenant moins de 2000 ppm de nickel, 8,2 p.% d'eau, et synthétisé dans les mêmes conditions que l'échantillon de départ. Dans ce cas, le nickel est aussi en coordinence 6, mais dans un environnement structural local amorphe largement affecté par la présence d'eau. Nous pouvons constater que ce spectre présente une raie blanche (B) particulièrement fine et intense, alors que la résonance B' est absente. De plus, la position en énergie de l'oscillation C traduit une coordinence 6 prononcée dans ce verre ($6,0 \pm 0,2$; Fig. III.42b). Par conséquent au seuil K du nickel, la spectroscopie XANES

permet une identification qualitative et indirecte de la présence d'eau dans ce type d'échantillon.

En se basant sur le spectre de référence pour l'échantillon NS3 hydraté, nous pouvons donc constater que l'échantillon caractérisé à haute température s'est très largement déshydraté au cours de la chauffe. Par conséquent, la coordinence 4 du nickel, observée pour le spectre à 910 °C, ne reflète pas de manière certaine la spéciation du nickel dans un silicate fondu hydraté. Ces observations mettent en évidence la nécessité d'utiliser un dispositif expérimental de type « cellule à enclumes diamants », permettant de confiner en milieu étanche les échantillons silicatés hydratés à l'état liquide.

3. Haute température et haute pression

3.1. Trisilicate de sodium

L'objectif principal de ces expériences est la détermination de la coordinence moyenne du nickel dans un échantillon de trisilicate de sodium (NS3) hydraté à l'état liquide. Les expériences réalisées consistent à utiliser un système de cellule à enclumes diamants, couplé à des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X. Pour les deux expériences présentées ci-après, les analyses sont effectuées, respectivement, sur le spectromètre PNC-CAT (APS) et ID22 (ESRF) ; les différents spectres étant enregistrés au seuil K du nickel.

3.1.1. Expérience 1

3.1.1.1. Description de l'expérience

Pour cette expérience, le chargement initial est effectué dans un joint en rhénium d'une épaisseur de 250 μm de façon à favoriser l'absorption des rayons X par l'échantillon. L'échantillon utilisé est un verre de composition $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (NS3), anhydre et non dopé en nickel. Avant le chargement, ce verre est broyé très finement avec 2,5 p.% d'une poudre d'oxyde de nickel (NiO) de façon à introduire une plus grande quantité de silicate dans la chambre à échantillon ; la qualité du signal XANES enregistré étant fortement dépendante de l'épaisseur effective totale de l'échantillon. Le mélange de poudres est alors tassé à l'aide d'une spatule en plastique à l'intérieur du joint encore non déformé. Ensuite, une goutte d'eau distillée, déposée à l'aide d'une microseringue, est infiltrée par capillarité dans les interstices poreux. Ce type de chargement permet notamment d'obtenir un échantillon constitué d'une grande proportion de silicate par rapport à la phase aqueuse (voir Fig. III.43).

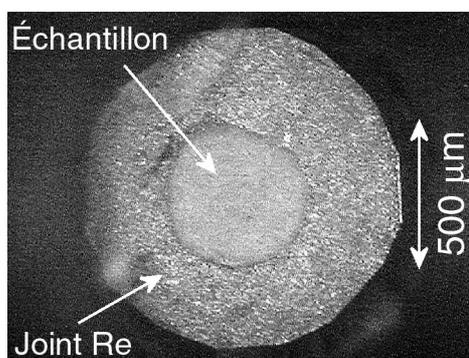


Fig. III.43 – Photographie d'un chargement constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice d'eau distillée.

En contrepartie, la faible quantité d'eau implique que la pression hydrostatique, appliquée sur l'échantillon en cours de chauffe, ne dépasse pas quelques centaines de MPa. En effet pour ce type de chargement, le joint en rhénium ne présente aucune déformation lorsque l'ensemble est porté à haute température, suggérant très probablement une pression inférieure à 500 MPa.

Lors de cette expérience, la chambre à échantillon de 500 μm de diamètre est très opaque à la lumière visible du fait de la grande quantité de verre silicaté. Par conséquent, parallèlement aux images obtenues par microscopie optique (Fig. III.44a, b et c), nous avons effectué différentes cartographies de l'échantillon par transmission des rayons X (Fig. III.44d, e et f). Les dimensions verticales et horizontales du faisceau monochromatique incident sont de 25 μm et de 10 μm , respectivement.

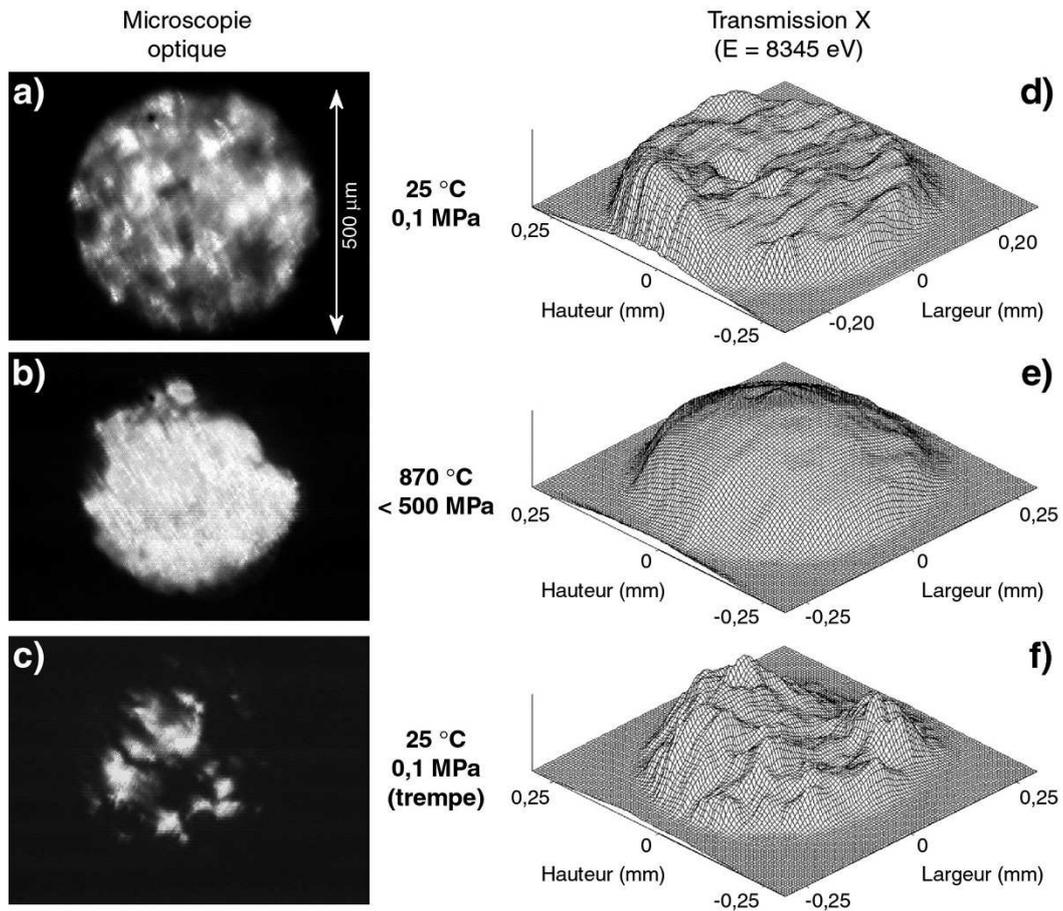


Fig. III.44 – Images par microscopie optique et par transmission des rayons X à travers une cellule à enclumes diamants, pour un échantillon constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice aqueuse.

La première étape de cette expérience correspond au chargement initial de l'échantillon à 25 °C et 0,1 MPa. Les images obtenues par microscopie optique et par transmission des rayons X (en 3D) mettent en évidence la texture granuleuse de ce chargement (voir Fig. III.44a et d, respectivement). L'échantillon est ensuite porté jusqu'à une température de 870 °C, la pression étant estimée inférieure à 500 MPa (Fig. III.44b et e). Dans ces conditions, les images obtenues présentent un aspect très homogène de l'échantillon. Ce dernier est donc très probablement fondu, occupant la quasi-totalité de l'espace à l'intérieur du joint. Enfin, l'échantillon trempé présente un aspect hétérogène, aussi bien sur l'image par microscopie optique que sur la cartographie 3D obtenue par transmission des rayons X (Fig. III.44c et f). Ces images valident notamment la présence de l'échantillon à haute température (870 °C). Par ailleurs, cet aspect hétérogène fait suite à une augmentation en température jusqu'à 980 °C, et traduit probablement une fuite de matière (en particulier d'eau) par manque d'étanchéité du joint en rhénium dans ces conditions ; l'échantillon ayant été trempé immédiatement après cette fuite.

3.1.1.2. Analyse de spectres XANES

Au cours de la montée en température, différents spectres XANES ont été enregistrés en mode transmission à travers la cellule à enclumes diamants. Ces spectres sont présentés sur la Figure III.45a.

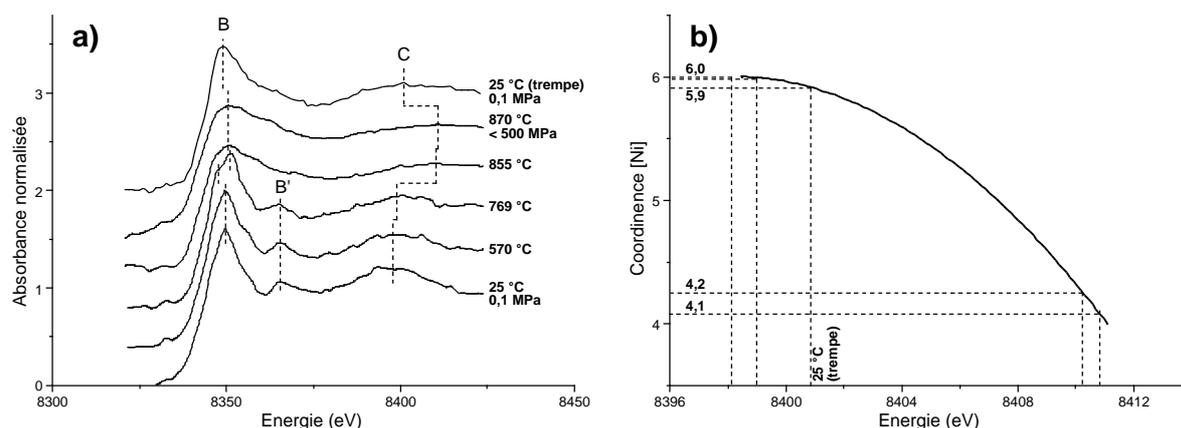


Fig. III.45 – (a) Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamants, au seuil K du nickel, pour un échantillon constitué d'un mélange de poudres (NS3 ; 2,5 p.% de NiO) dans une matrice aqueuse ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur l'oscillation C des spectres XANES.

Sur la Figure III.45a, les spectres XANES enregistrés à 25 et 570 °C correspondent typiquement à l'oxyde de nickel introduit initialement dans l'échantillon (voir spectre

XANES, Fig. III.1). En se basant sur la position en énergie de la première oscillation (C), ces spectres traduisent une coordinence de $6,0 \pm 0,2$ pour le nickel (voir Fig. III.45b). Lorsque la température atteint $769\text{ }^{\circ}\text{C}$, la raie blanche (B) se dédouble significativement. Cette caractéristique spectrale est très similaire au spectre enregistré pour un échantillon cristallin hydraté de type népouite (Fig. III.42a). De plus, la position de la première oscillation EXAFS du spectre (C) traduit la présence de nickel en coordinence $6,0 \pm 0,2$ dans ces conditions (Fig. III.45b), alors que la résonance B' traduit la présence d'atomes de nickel seconds voisins. Ce spectre XANES reflète donc très probablement une réaction entre le verre de NS3, l'eau et le nickel sous forme d'oxyde (NiO) aux environs de la température de transition vitreuse du verre ; entraînant ainsi une recristallisation du nickel sous forme de silicate dans ces conditions.

Les spectres XANES correspondant aux températures 855 et $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ présentent des changements importants. En effet, par rapport au spectre XANES enregistré à $769\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'intensité du seuil d'absorption (B) diminue, alors que la double résonance de la raie blanche (B) et la résonance correspondant aux atomes de nickel seconds voisins (B') disparaissent. De plus, la position en énergie de la première oscillation des spectres (C) est décalée de façon significative vers les hautes énergies. Dans ces conditions, le nickel n'est donc pas en coordinence 6. En effet, malgré le niveau de bruit expérimental, le spectre enregistré à $855\text{ }^{\circ}\text{C}$ met clairement en évidence une coordinence de $4,2 \pm 0,2$ pour le nickel, et le spectre enregistré à $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ indique une coordinence moyenne de $4,1 \pm 0,2$ (voir Fig. III.45b).

Enfin, le spectre XANES obtenu à partir de l'échantillon trempé présente une raie blanche (B) relativement fine et intense. De plus, la position de la première oscillation du spectre (C) est nettement décalée vers les faibles énergies, mettant ainsi en évidence une coordinence moyenne du nickel de $5,9 \pm 0,2$ (Fig. III.45b). Ce spectre est très similaire à celui d'un verre de NS3 hydraté « non-recristallisé » (voir spectre de référence, Fig. III.42a). L'environnement structural local du nickel est donc de type amorphe, incluant très probablement la présence d'eau sous forme OH et/ou H_2O à courte ou à moyenne distance (voir Annexe 2). Par ailleurs, la présence d'eau dans l'échantillon trempé permet de valider la mesure XANES réalisée *in situ*, à $870\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.2. Expérience 2

3.1.2.1. Description de l'expérience

Pour cette expérience réalisée en cellule à enclumes diamants, le joint en rhénium utilisé présente une chambre à échantillon cylindrique de 500 μm de diamètre pour une épaisseur de 200 μm . L'échantillon étudié est un fragment de verre de type NS3 contenant 2,0 p.% de nickel. Après le chargement de l'échantillon vitreux, la chambre à échantillon est remplie d'eau distillée, incluant une petite bulle d'air afin de permettre le calcul de la pression hydrostatique à la température de l'expérience (voir détails Chapitre I).

Au cours de la première montée en température, l'homogénéisation de la phase vapeur dans l'eau liquide a lieu vers 85 °C. L'échantillon est ensuite porté jusqu'à une température de 780 °C, bien au-delà de la température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'équilibre entre la phase silicatée et la phase aqueuse est atteint. Cependant, la pression hydrostatique engendrée est d'environ 1,2 GPa, entraînant ainsi une forte déformation du joint en rhénium et une importante fuite d'eau. L'échantillon est alors trempé rapidement avant le début des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les différentes données ont été collectées en mode fluorescence ; le détecteur étant placé à l'arrière de la cellule, et décalé de 15° par rapport au faisceau direct. Les dimensions horizontales et verticales du faisceau incident sont, respectivement, 5 μm et 3 μm . La Figure III.46 présente des images de l'échantillon à température ambiante, obtenues par fluorescence des rayons X et par microscopie optique, après le cyclage en température.

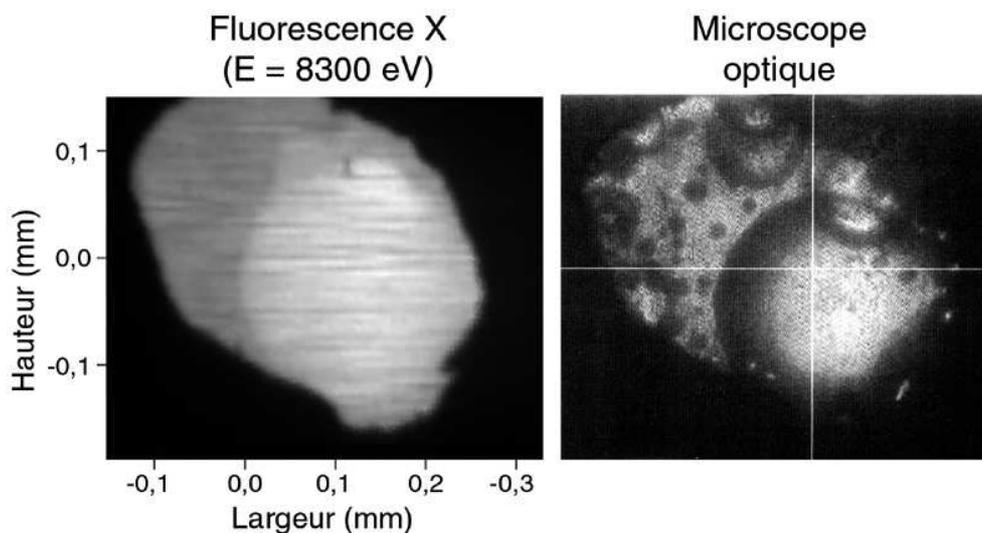


Fig. III.46 – Images obtenues en cellule à enclumes diamants, après cyclage à HT/HP, pour un échantillon initial constitué de fragments de verre (NS3 ; 2,0 p.% de Ni) et d'une matrice d'eau distillée.

L'image obtenue par fluorescence X a été enregistrée pour une énergie du faisceau incident de 8300 eV, en dessous du seuil *K* d'absorption du nickel. De plus, le détecteur étant placé à l'arrière de la cellule, l'essentiel de la fluorescence enregistrée correspond à de la diffusion du faisceau incident. Les zones claires sur l'image correspondent donc à une matrice moins absorbante alors que les zones foncées correspondent à une matrice plus absorbante. L'image de l'échantillon par microscopie optique met alors en évidence la présence d'une importante bulle d'air localisée sur la partie droite, correspondant à la fuite de matériel lors du cyclage à haute température. Par ailleurs, nous pouvons observer la phase silicatée (partie gauche), incluant une certaine quantité de bulles (air et/ou eau).

3.1.2.2. Analyse de spectres XANES

Différents spectres XANES ont été enregistrés au seuil *K* du nickel pour la phase silicatée (voir Fig. III.47). Le spectre de départ, enregistré à 25 °C, présente une signature typique d'une recristallisation du nickel en nanophases de phyllosilicate hydraté de type népouite (voir Annexe 2). En effet, la résonance B' située vers 8365 eV traduit la présence d'atomes de nickel seconds voisins (voir Fig. III.4). De plus, la raie blanche B présente un dédoublement caractéristique d'une phase silicatée hydratée (voir Fig. III.42a).

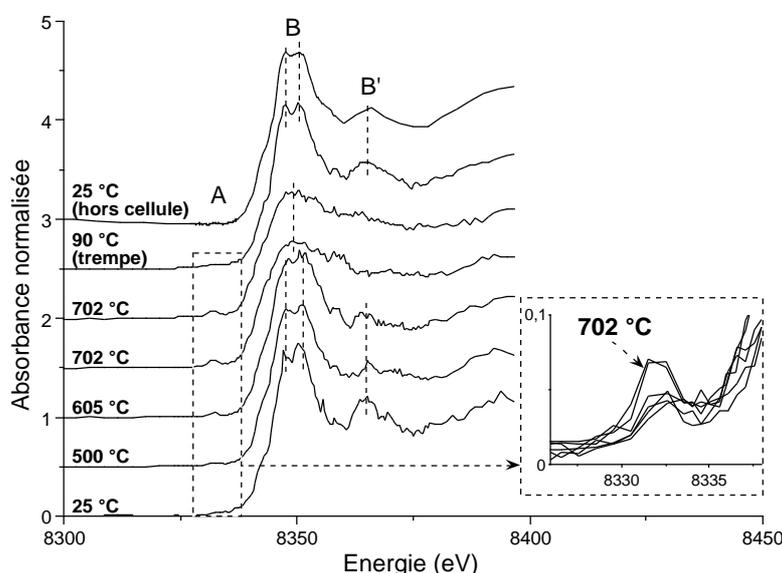


Fig. III.47 – Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamants, au seuil *K* du nickel, pour un échantillon constitué de poudre de verre (NS3), d'un grain de bunsénite (NiO) et d'une matrice aqueuse.

Par conséquent, malgré la fuite d'eau à haute température et haute pression, le spectre XANES enregistré à 25 °C indique la présence d'une certaine quantité d'eau au sein de la structure silicatée. Les mêmes caractéristiques spectrales sont présentes sur les spectres

XANES enregistrés à 500 °C et 605 °C, signifiant qu'à ces températures, le verre n'a pas atteint l'état liquide. En revanche lorsque la température atteint 702 °C, les spectres enregistrés présentent des changements importants. En effet, l'intensité de la raie blanche diminue, alors que la résonance B' disparaît totalement. À cette température, l'échantillon de verre a donc très probablement atteint son état liquide ; la pression étant très faible du fait de l'importante proportion de vapeur d'eau par rapport à l'eau liquide à l'intérieur de la chambre à échantillon. Par ailleurs, les modifications observées en B et B' suggèrent une coordinence moyenne du nickel inférieure à 6.

Un autre spectre XANES est enregistré après avoir effectué une nouvelle trempe de l'échantillon (voir Fig. III.47). Ce spectre présente les mêmes caractéristiques que le spectre XANES de départ, validant ainsi la présence d'eau au sein de la structure du verre à l'issue de l'expérience, et par conséquent lors de l'acquisition *in situ* des spectres XANES. Par ailleurs, un dernier spectre a été enregistré sur l'échantillon de verre hydraté en dehors de la cellule à enclumes diamants afin d'améliorer le rapport « signal/bruit ». Ce spectre présente des caractéristiques identiques au spectre obtenu à la trempe à 90 °C au sein de la cellule ; en particulier au niveau de la double résonance de la raie blanche (B) et de la résonance localisée vers 8365 eV (B').

3.1.2.3. Analyse des pré-seuils

Les pré-seuils correspondant aux spectres XANES enregistrés à 25 et 702 °C (Fig. III.47) ont été extraits et normalisés (voir Fig. III.48a).

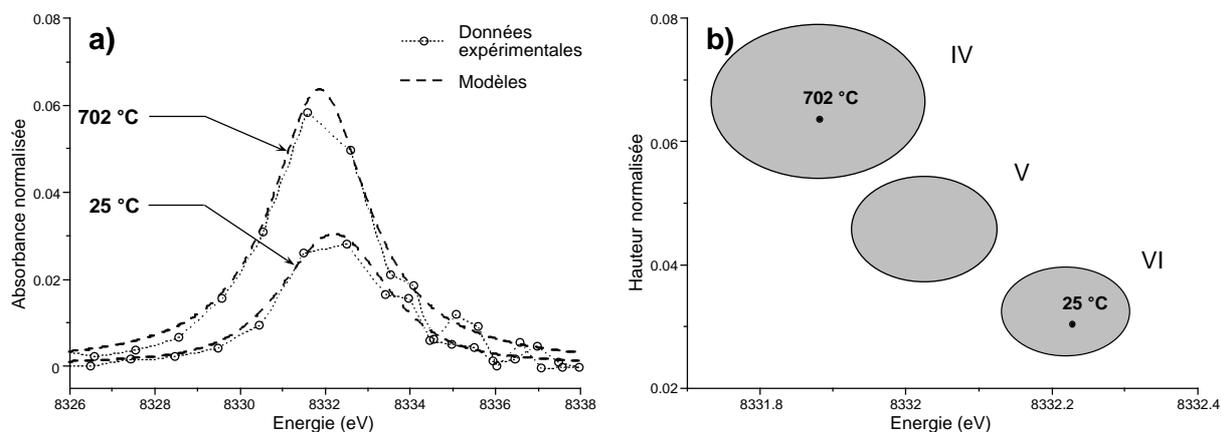


Fig. III.48 – (a) Modélisation des pré-seuils normalisés présentés sur la Figure III.47 ; (b) positions des maximums des pré-seuils, reportées sur le digramme hauteur/énergie de référence.

Les pré-seuils normalisés présentent une variation significative de hauteur entre l'état de basse température (25 °C) et l'état liquide (702 °C). Une modélisation (Fig. III.48a) permet alors de reporter les positions de leurs maximums sur le diagramme hauteur/énergie de référence (Fig. III.48b). Les résultats mettent en évidence des variations, en hauteur et en énergie, représentative de modifications structurales locales autour du nickel dans le silicate fondu hydraté. En effet, le pré-seuil à température ambiante est relativement peu intense et localisé vers les hautes énergies, alors qu'à haute température, son intensité augmente significativement et son maximum est décalé vers les basses énergies. Ces variations traduisent donc un changement de coordinence moyenne du nickel, qui passe de 6 à 25 °C (en accord avec la présence de nanocristaux nickélicifères hydratés), vers 4 à 702 °C dans un liquide hydraté de composition NS3.

3.2. Albite

3.2.1. Description de l'expérience

L'objectif de cette expérience est la détermination du coefficient de partage « eau/silicate » du nickel pour un échantillon de type albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). L'équilibre entre la phase aqueuse et la phase silicatée est obtenu par l'utilisation d'une cellule à enclumes diamants dans des conditions de haute température et haute pression. Le chargement initial est réalisé dans un joint en rhénium de 200 μm d'épaisseur et de 500 μm de diamètre ; ce dernier ayant été préalablement cyclé jusqu'à 600 °C avec de l'eau distillée de façon à obtenir une chambre à échantillon parfaitement étanche dans les conditions *in situ*.

L'expérience réalisée est décrite par microscopie optique sur la Figure III.49. Le chargement de départ (Fig. III.49a) est constitué d'un échantillon de verre hydraté (~ 4 p.% d'eau) de type albite ne contenant pas de nickel. Cet échantillon est chargé à l'intérieur du joint en rhénium sous la forme de fragments vitreux de plusieurs dizaines de microns. La chambre à échantillon est ensuite remplie à l'aide d'une solution aqueuse chlorée synthétisée par dissolution d'une poudre de $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ dans de l'eau distillée. La teneur en nickel de cette solution, déterminée par une méthode de titration par l'EDTA (voir Annexe 4), est de 0,35 M. De plus, une bulle d'air de faible volume est placée dans la matrice aqueuse afin de déterminer la pression hydrostatique aux conditions expérimentales de température.

Microscopie optique

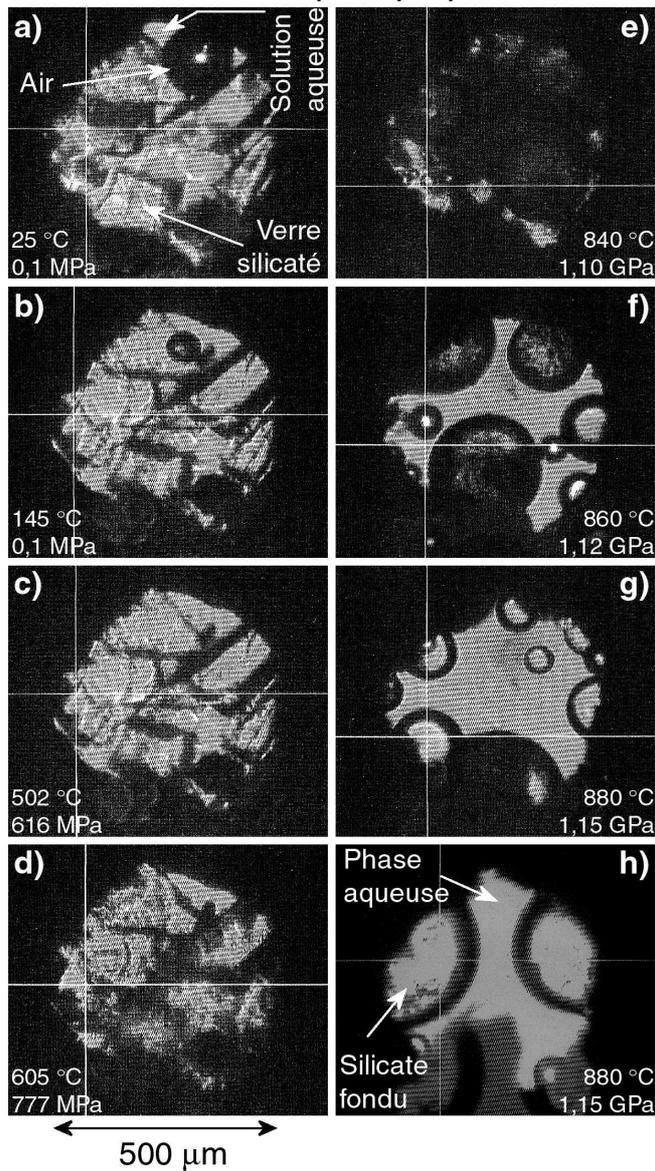


Fig. III.49 – Cyclage en cellule à enclumes diamants, jusqu'à 880 °C et 1,15 GPa, d'un verre d'albite contenant environ 4 p.% d'eau, dans une solution aqueuse chlorée contenant 0,35 M de nickel.

À 145 °C (Fig. III.49b), le volume de la bulle d'air diminue très fortement, pour disparaître totalement à la température d'homogénéisation de 147 °C. Pour cette température, la pression hydrostatique est de 0,44 MPa. Jusqu'à 502 °C / 616 MPa (Fig. III.49c), l'échantillon reste à l'état vitreux. Aux alentours de 605 °C / 777 MPa, l'échantillon semble atteindre la zone de transition vitreuse (voir Fig. III.49d). Ce dernier évolue alors (Fig. III.49e et f) jusqu'à atteindre l'état liquide proprement dit, pour des conditions de température et de pression d'environ 880 °C et 1,15 GPa (Fig. III.49g et h). L'échantillon est ensuite trempé très rapidement avant d'être chauffé jusqu'à 150 °C environ, de façon à valider la température d'homogénéisation de la phase vapeur dans la phase liquide en fin d'expérience.

Après ouverture de la cellule à enclumes diamants, les globules de silicates sont extraits du joint en rhénium et déposés sur un support adhésif en Kapton afin d'effectuer diverses analyses complémentaires. Une étude de ces globules par microscopie électronique à balayage permet une observation précise de leurs géométries ainsi que de leurs états de surface. La Figure III.50 présente divers globules silicatés déposés sur le joint en rhénium en fin d'expérience.

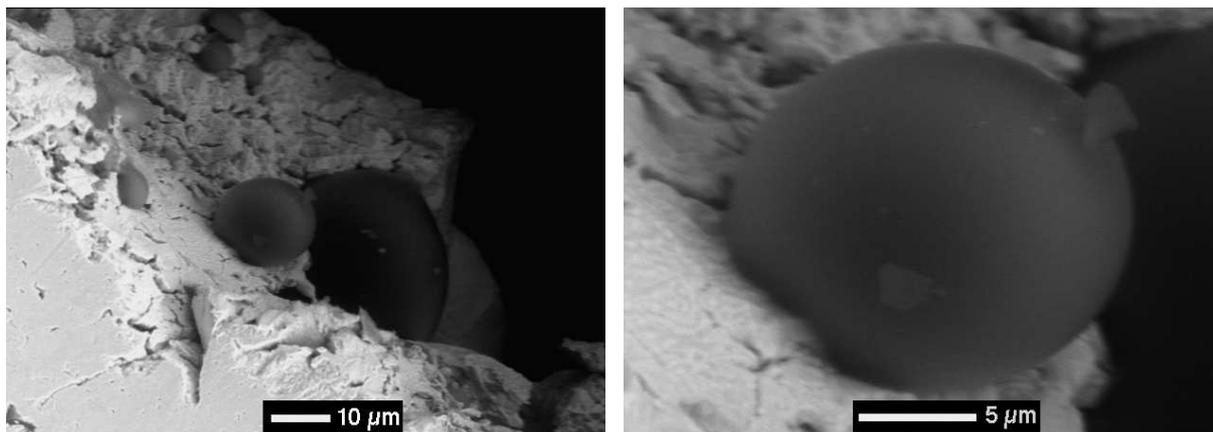


Fig. III.50 – Photographies par microscopie électronique à balayage de divers globules silicatés obtenus après cyclage en cellule à enclumes diamants (voir Fig. III.49).

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage mettent en évidence une texture particulièrement lisse et homogène pour les différents globules silicatés à l'échelle de quelques microns (Fig. III.50).

3.2.2. Coefficient de partage

Le calcul du coefficient de partage « eau/silicate » est basé sur la détermination de la concentration en nickel dans chacune des phases en fin d'expérience. La solution aqueuse est analysée directement dans la cellule à enclumes diamants par la méthode SXRF, sur le spectromètre ID22 (ESRF). Ensuite, la teneur en nickel de la phase silicatée est déterminée par analyse PIXE, sur l'accélérateur de particule du Laboratoire Pierre-Süe (Saclay, France).

3.2.2.1. Analyse de la phase aqueuse (SXRF)

Le principe de cette analyse consiste tout d'abord à enregistrer un spectre de fluorescence X pour la solution aqueuse de départ. Cette mesure est réalisée directement dans la cellule à enclumes diamants chargée, avant le cyclage en température (voir Fig. III.49a). Un second spectre SXRF est ensuite enregistré pour la solution aqueuse après homogénéisation à

haute température et haute pression avec la phase silicatée. Pour ces deux mesures, les conditions expérimentales sont identiques (épaisseur totale de diamants, épaisseur de la chambre à échantillon, matrice, angle de détection, etc.), excepté la concentration en nickel de la solution. Par conséquent, la concentration initiale en nickel de la solution aqueuse étant connue, il est possible d'utiliser le spectre SXRF initial comme référence interne pour la mesure de concentration après cyclage en température (Ménez 1999). Les deux spectres SXRF, enregistrés pour la solution aqueuse avant et après homogénéisation, sont présentés sur la Figure III.51.

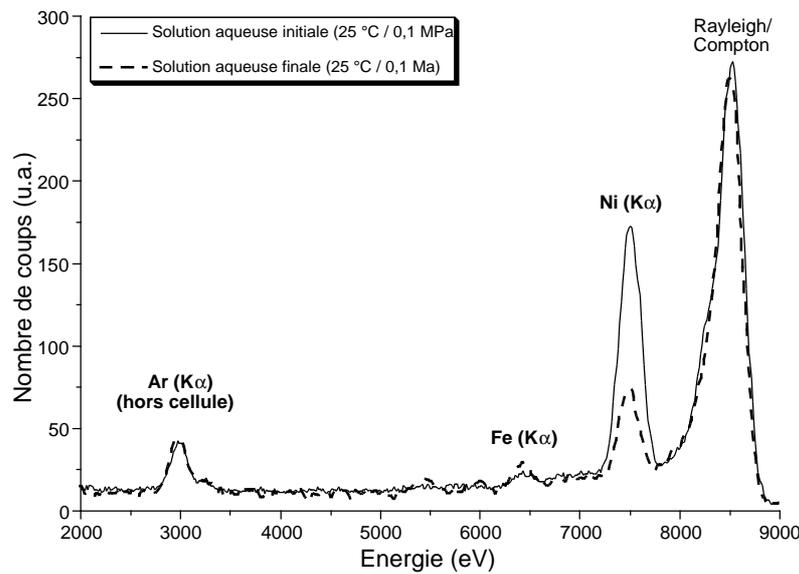


Fig. III.51 – Spectres SXRF pour la solution aqueuse à 25 °C / 0,1 MPa, avant et après le cyclage en température.

La concentration initiale de la solution aqueuse est : $C_{Ni}^{sol.initial} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. Par conséquent, en se basant sur les aires respectives des raies correspondant à la fluorescence $K\alpha$ du nickel avant et après cyclage (38630 et 14150, respectivement), il est possible de déduire la concentration en nickel dans la solution finale : $C_{Ni}^{sol.finale} = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

3.2.2.2. Analyse de la phase silicatée (PIXE)

Les différents globules de silicates sont métallisés avant les analyses par microsonde nucléaire en mode d'émission X induite par des particules chargées (PIXE). Pour ces analyses, l'énergie incidente du faisceau de protons utilisé est de 3 MeV. La résolution spatiale du faisceau est d'environ $2 \times 3 \mu\text{m}$. De plus, le détecteur est situé à une distance de 66 mm de l'échantillon et la charge électrique totale déposée sur l'échantillon est de $2 \mu\text{C}$.

Une cartographie de $100 \times 100 \mu\text{m}$, basée sur le spectre de fluorescence X, est réalisée sur un globule silicaté d'environ $100 \mu\text{m}$ de diamètre (voir Fig. III.52a). Cette cartographie permet ensuite la reconstruction d'un spectre PIXE, en intégrant tous les événements de fluorescence X localisés sur la surface totale du globule. Cette méthode permet notamment de minimiser les effets dus aux hétérogénéités de répartition du nickel lors du processus de trempe. Le spectre PIXE ainsi reconstruit est présenté sur la Figure III.52b.

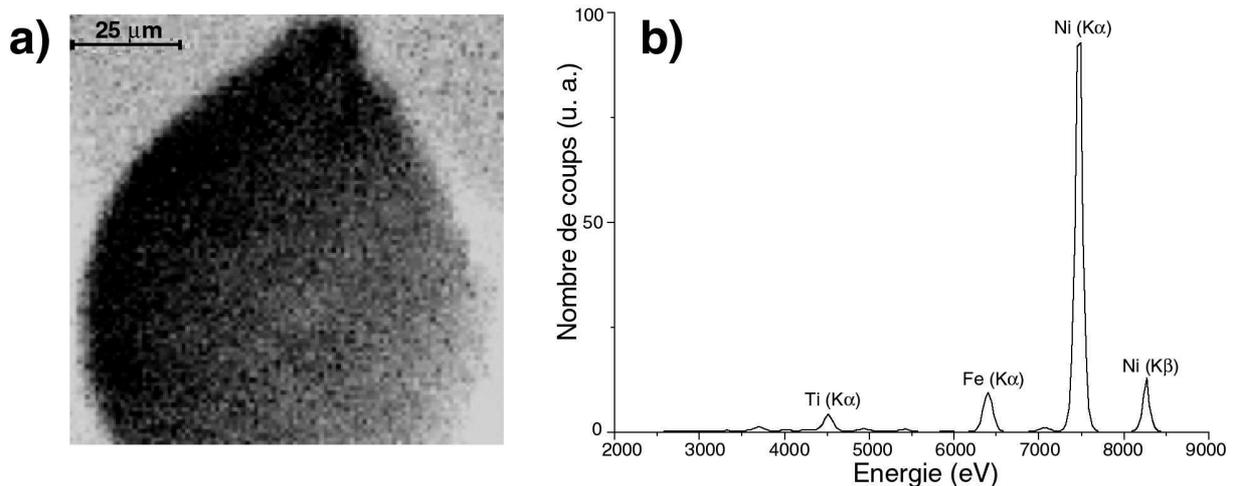


Fig. III.52 – (a) Cartographie PIXE réalisée sur un globule de silicate vitreux (voir Fig. III.49h) ; (b) spectre PIXE obtenu pour les événements de fluorescence X localisés sur la surface totale du globule.

Le spectre PIXE (Fig. III.52b) présente différentes raies de fluorescence, dues notamment à la présence de fer et de titane à l'état de traces dans l'échantillon. En se basant sur la raie $K\alpha$ du nickel, le traitement du spectre par le programme Gupix99 (Maxwell *et al.* 1988 ; Campbell *et al.* 2000) permet d'obtenir une concentration totale en nickel de : $C_{Ni}^{silicate} = 1,39 \text{ p.}\%$. En considérant la densité du verre silicaté hydraté résiduel proche de $2,3 \text{ g/cm}^3$ (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000), la concentration en nickel obtenue pour la phase silicatée est : $C_{Ni}^{silicate} = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

3.2.2.3. Résultat

Connaissant les concentrations finales en nickel dans la phase aqueuse ainsi que dans la phase silicatée, il est possible de calculer le coefficient de partage « eau/silicate » correspondant aux conditions expérimentales décrites précédemment :

$$D_{Ni}^{eau/silicate} = C_{Ni}^{solution} / C_{Ni}^{silicate}$$

La valeur obtenue pour ce coefficient de partage, incluant l'incertitude absolue liée à l'estimation de la densité ($\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$), est : $D_{Ni}^{eau/silicate} = 0,23 \pm 0,02$. Par conséquent, le nickel présente une grande affinité pour la phase silicatée à l'équilibre. Cependant, la phase aqueuse inclut une proportion relativement importante de nickel (environ 23 %).

3.3. Haplorhyolite

3.3.1. Description de l'expérience

3.3.1.1. Dispositif expérimental

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre micro-XANES ID22 (ESRF). Le dispositif expérimental mis en œuvre est décrit sur la Figure III.53.

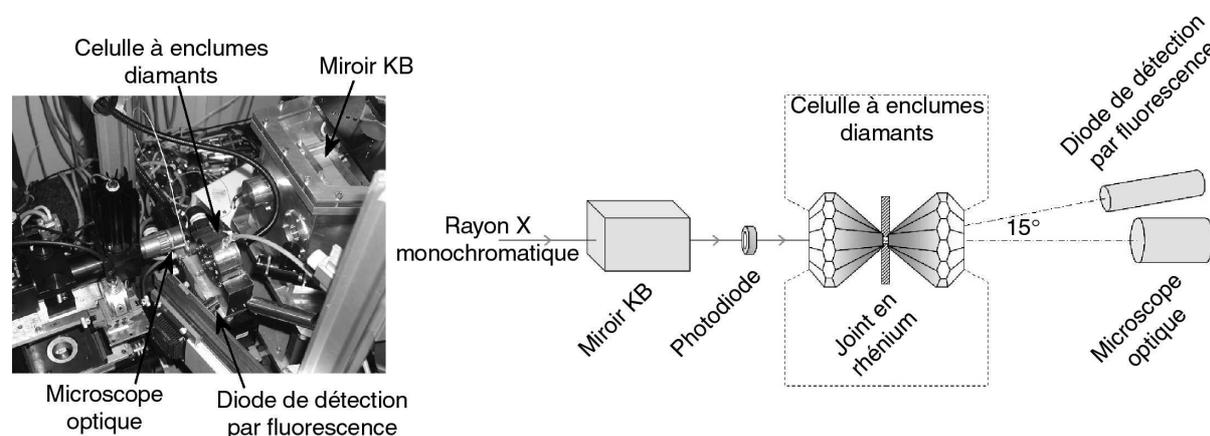


Fig. III.53 – Dispositif expérimental, (gauche) photographie ; (droite) représentation schématique.

Pour cette expérience (Fig. III.53), un jeu de miroirs de type KB est utilisé afin de focaliser le faisceau incident. Les dimensions horizontales et verticales obtenues au niveau de l'échantillon sont 5 et 3 μm , respectivement. Une diode photoélectrique est utilisée pour mesurer l'intensité du faisceau monochromatique incident (I_0). Chaque diamant a une épaisseur de 1,65 mm. Par ailleurs, l'épaisseur initiale du joint en rhénium est de 130 μm ; le trou cylindrique contenant l'échantillon ayant un diamètre de 300 μm . À l'arrière de la cellule à enclumes diamants, un objectif de grandissement $\times 20$ est placé sur une caméra afin de visualiser l'échantillon en cours de manipulation. De plus, un détecteur de fluorescence de type SDD (Silicon Drifted Diode), situé à environ 4 cm de l'échantillon central, est décalé de 15° par rapport au faisceau direct. Ce dispositif expérimental permet l'enregistrement de spectres XANES ainsi que SXRF (Synchrotron X-Ray Fluorescence).

3.3.1.2. Cyclage de l'échantillon

Pour cette expérience, nous avons fait interagir un échantillon de verre de type haplorhyolite (AOQ) sursaturé en eau, avec une solution aqueuse chlorée dopée en nickel. Cette solution a été synthétisée par dissolution d'une poudre de $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ dans de l'eau distillée. La concentration en nickel, déterminée par une méthode de titration par l'EDTA, est de 0,35 M. Afin de minimiser la température de fusion lors de l'expérience en cellule à enclumes diamants, le verre haplorhyolitique est, d'une part sursaturé en eau, et d'autre part constitué d'un mélange d'albite, d'orthose et de quartz dans des proportions correspondant au point eutectique ($\text{Ab}_{47}\text{Or}_{21}\text{Qz}_{32}$; voir analyse chimique en Annexe 3). Par ailleurs, une pastille de verre cylindrique, d'environ 200 μm de diamètre et de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur, est découpée par ablation laser afin de faciliter le chargement de la cellule.

L'expérience réalisée est décrite par microscopie optique sur la Figure III.54. Le chargement initial inclut une pastille de verre silicaté, une solution aqueuse chlorée dopée en nickel (milieu transmetteur de pression) et deux bulles d'air (Fig. III.54a). Le volume occupé par les bulles d'air est relativement important par rapport au volume total. Ce type de chargement permet d'obtenir une pression relativement basse à la température de l'expérience. Ainsi, les risques de fuite d'eau dus à une non-étanchéité du joint sont diminués. Les conditions expérimentales sont donc optimisées pour une meilleure stabilité des mesures *in situ* au cours du temps. Par ailleurs, le joint en rhénium est très peu déformé en fin d'expérience, ce qui permet de déterminer de façon plus précise le volume final de la chambre à échantillon.

Au cours de la montée en température, le volume des bulles d'air diminue progressivement (Fig. III.54b). La température d'homogénéisation de la phase vapeur avant cyclage est de 295 °C. La température de transition vitreuse est atteinte aux alentours de 528 °C pour une pression de 263 MPa (Fig. III.54c). La phase silicatée fond progressivement (Fig. III.54d et e) jusqu'à atteindre l'état liquide proprement dit (Fig. III.54f). La température est alors de 750 °C pour une pression de 489 MPa. Dans ces conditions, la phase silicatée forme des petits globules sphériques en suspension dans la phase aqueuse. Ces globules sont relativement mobiles et s'associent par le jeu de forces de tensions superficielles (Fig. III.54g). Le mélange se stabilise mécaniquement pour des conditions de 780 °C et de 520 MPa (Fig. III.54h).

Microscopie optique

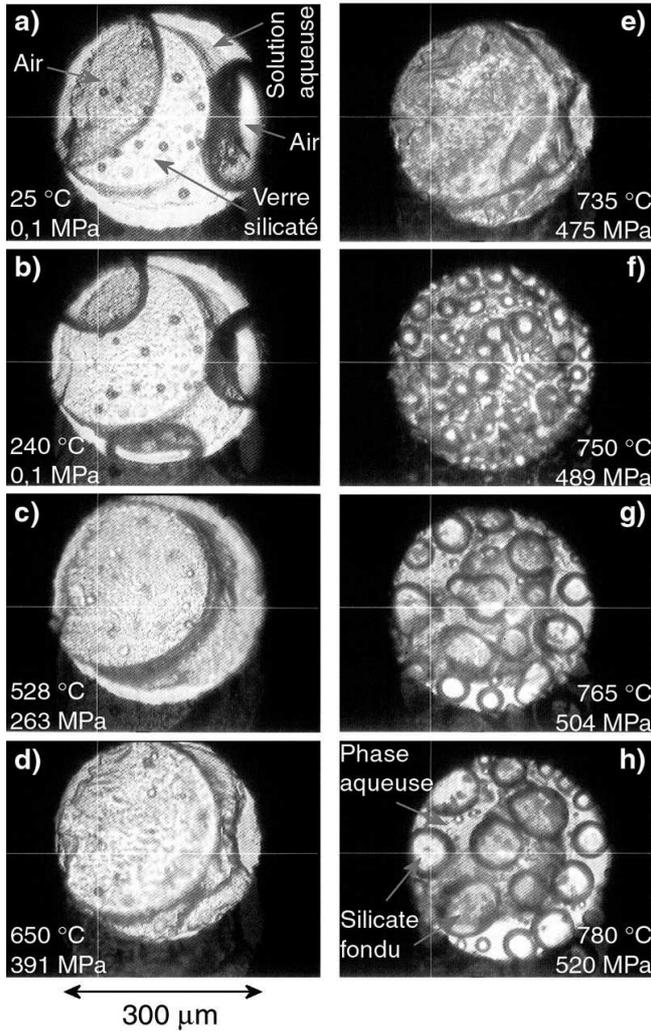


Fig. III.54 – Cyclage en cellule à enclumes diamants, jusqu'à 780 °C et 520 MPa, d'un verre d'haplorhyolite sursaturé en eau dans une solution aqueuse contenant 0,35 M de nickel.

Enfin, l'échantillon est trempé aux conditions ambiantes de température et de pressions. La température d'homogénéisation de la phase vapeur dans la phase liquide, mesurée après cyclage, est de 295 °C. Cette valeur est identique à la valeur mesurée avant le cyclage. Elle permet donc de vérifier qu'aucune fuite de solution aqueuse n'a eu lieu au cours de l'expérience. Par ailleurs après l'ouverture de la cellule à enclumes diamants, les différents globules vitreux sont récupérés avant une étude par microscopie électronique à balayage (Fig. III.55). La photographie présente plusieurs globules d'environ 10 à 15 µm de diamètre, déposés sur la paroi interne du joint en rhénium. Ces globules présentent une géométrie sphérique et un état de surface particulièrement lisse et homogène.

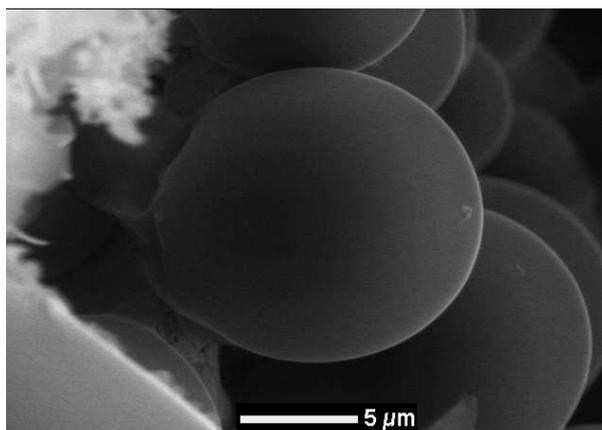


Fig. III.55 – Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage pour divers globules silicatés, après cyclage en cellule à enclumes diamants (voir Fig. III.54).

3.3.2. Spéciation du nickel

Le nickel contenu dans l'échantillon en début d'expérience est localisé exclusivement dans la phase aqueuse. Cependant, dans les conditions d'équilibre des phases à 780 °C et 520 MPa, le nickel est réparti entre phase aqueuse et phase silicatée selon un coefficient de partage « eau/silicate » particulier. L'enregistrement de spectres XANES au seuil *K* du nickel met en évidence la présence de nickel dans ces deux phases après équilibre. Les différents spectres XANES enregistrés au cours de l'expérience sont présentés sur la Figure III.56a.

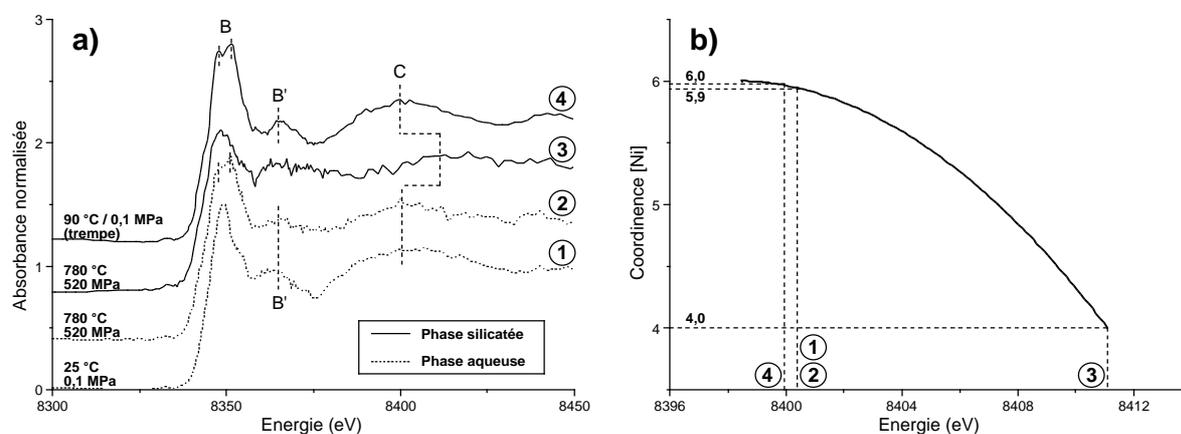


Fig. III.56 – (a) Spectres XANES normalisés, enregistrés au seuil *K* du nickel pour l'échantillon décrit sur la Figure III.54 dans les conditions ambiantes ainsi qu'à haute température et haute pression ; (b) détermination de la coordinence du nickel basée sur l'oscillation *C* des spectres XANES.

Un premier spectre est enregistré pour la solution aqueuse de départ, à 25 °C et à pression ambiante (0,1 MPa). Ensuite, nous avons enregistré un autre spectre pour cette solution dans les conditions de haute température et haute pression (780 °C / 520 MPa). Dans ces mêmes conditions, un spectre XANES a été enregistré pour la phase silicatée ; le diamètre

des globules étant relativement proche de l'épaisseur totale du joint. Enfin, un dernier spectre XANES a été enregistré pour la phase silicatée trempée aux conditions ambiantes de température et de pression.

Les différents spectres XANES obtenus (Fig. III.56a) sont interprétés en termes de coordinence du nickel en se basant sur la position en énergie de la première oscillation des spectres (voir Fig. III.56b). Ainsi, les spectres XANES enregistrés pour la solution aqueuse mettent en évidence la présence de nickel en coordinence $5,9 \pm 0,2$ dans les conditions ambiantes ainsi qu'à haute température et haute pression. Cependant, le spectre XANES enregistré *in situ* présente un dédoublement caractéristique de la raie blanche, suggérant une participation probable des atomes de silicium à la complexation (ou précipitation sous forme de nanophases) du nickel dans la solution. En effet, cette caractéristique spectrale est généralement observée lorsque le nickel se trouve dans des cristaux (ou nanocristaux) de type népouite (voir Annexe 1).

Dans les conditions de haute température et haute pression (780 °C / 520 MPa), le spectre XANES correspondant aux globules de liquide silicaté présente un net décalage de la première oscillation, excluant la possibilité d'une coordinence 6 pour le nickel. De plus malgré un bruit expérimental relativement important, la position en énergie du maximum de cette oscillation traduit une coordinence moyenne de $4,0 \pm 0,2$ pour le nickel (voir Fig. III.56b).

Après la trempe aux conditions ambiantes de température et de pression, le spectre enregistré pour la phase silicatée indique nettement une coordinence de $6,0 \pm 0,2$ pour le nickel. Par ailleurs, le dédoublement de la raie blanche (B) et l'apparition de la résonance B' vers 8365 eV suggère fortement une recristallisation de type népouite.

3.3.3. Coefficient de partage du nickel

3.3.3.1. Bilan volumique

À l'issue de l'expérience, nous avons mesuré l'épaisseur du joint en rhénium à l'aide d'un pied à coulisse suffisamment précis pour prendre la mesure sur la zone écrasée du joint. La valeur obtenue est : $e = 120 \pm 5 \mu\text{m}$. De plus, la photographie de l'échantillon à 780 °C et 520 MPa (Fig. III.57) met en évidence une forme de joint parfaitement circulaire ; ce dernier n'ayant pas été déformé par la pression hydrostatique relativement faible en cours

d'expérience. Le diamètre interne de la chambre à échantillon, mesuré après l'expérience et en dehors de la cellule, est : $d = 300 \pm 5 \mu\text{m}$. Par conséquent, le volume total de la chambre à échantillon est :

$$V_{total} = e \times \pi(d/2)^2 = 84,82.10^{-4} \pm 6.10^{-4} \text{ mm}^3$$

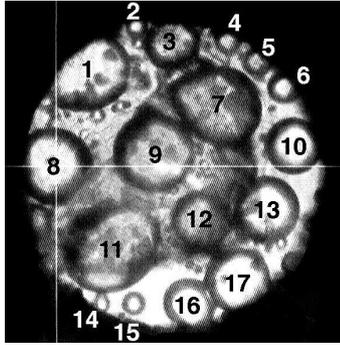


Fig. III.57 – Photographie optique de l'échantillon à 780 °C et 520 MPa ; chaque globule de silicate fondu pris en compte pour le calcul de volume est indexé.

En supposant que les globules de silicate fondu ont des formes sphériques, il est possible de mesurer le diamètre de chaque globule directement sur la photographie de la Figure III.57, et ainsi de calculer un volume pour chacun d'entre eux (voir Tab. III.3).

Numéro globule	Diamètre ($\times 10^{-2} \text{ mm}$)	Volume ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3$)	Numéro globule	Diamètre ($\times 10^{-2} \text{ mm}$)	Volume ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3$)
1	7,6901	23,8120	10	5,4085	8,2836
2	2,1972	0,5554	11	9,2958	42,0590
3	5,4085	8,2836	12	5,6620	9,5039
4	2,5352	0,8532	13	6,4225	13,8710
5	2,7887	1,1356	14	1,4366	0,1552
6	3,1268	1,6006	15	2,2817	0,6220
7	8,2817	29,7410	16	5,1549	7,1724
8	7,5211	22,2770	17	6,3380	13,3310
9	7,8592	25,4170		TOTAL	208,67

Tab. III.3 – Diamètres des globules de silicate fondu, mesurés directement sur la Figure III.57 ; les volumes sont calculés sur la base de sphères.

Le volume total de silicate ainsi obtenu est : $V_{silicate} = 20,87.10^{-4} \text{ mm}^3$. Sur cette valeur, l'incertitude est estimée à $\pm 10^{-4} \text{ mm}^3$ en se basant sur le volume d'un globule de taille moyenne. Par ailleurs en fin d'expérience, la température d'homogénéisation entre la phase liquide et la phase vapeur de l'eau est située à : $T_h = 295 \text{ °C}$. En se basant sur l'équation d'état de l'eau (Haar *et al.* 1984 ; Bakker 2003), il est possible de calculer la fraction volumique de vapeur à 25 °C et 0,1 MPa. Dans ces conditions, la valeur obtenue est de : 0,2758. Les

volumes de vapeur et de solution, à température et pression ambiantes sont alors donnés, respectivement, par les relations :

$$V_{\text{vapeur}} (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,2758 \times (V_{\text{total}} - V_{\text{silicate}}) = 17,64.10^{-4} \pm 7.10^{-4} \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{solution}} (25 \text{ }^\circ\text{C}) = V_{\text{total}} - V_{\text{silicate}} - V_{\text{vapeur}} = 46,33.10^{-4} \pm 7.10^{-4} \text{ mm}^3$$

3.3.3.2. Mesure des concentrations

i) Solution aqueuse initiale

La concentration en nickel de la solution aqueuse initiale à été déterminée en utilisant une méthode de titration par l'EDTA (voir détails en Annexe 4). Les résultats de l'analyse donnent une concentration en nickel de la solution de : $C_{Ni}^{\text{solution}} = 3,50.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. La masse molaire du nickel étant : $M_{Ni} = 58,6934 \text{ g/mol}$, nous obtenons la concentration massique suivante : $C_{Ni}^{\text{solution}} = 0,0205 \text{ g/cm}^3$. Par ailleurs, en considérant que la densité de la solution à 25 °C est proche de 1,00 g/cm³, la concentration exprimée en pourcentage de poids devient : $C_{Ni}^{\text{solution}} = 2,05 \text{ p.}\%$. Pour la solution aqueuse initiale, la fraction massique de nickel ainsi obtenus est donc : $g_{Ni}^{\text{solution}} = 0,0205$.

ii) Solution aqueuse à l'équilibre

ii.a) Mesure par spectroscopie XANES

En utilisant la valeur du saut d'absorption d'un spectre XANES au seuil *K* du nickel, enregistré pour la solution aqueuse à 780 °C et 520 MPa, il est possible de déterminer la fraction massique de nickel à l'aide de l'Équation II.5. Cependant, le dispositif expérimental mis en œuvre consiste à mesurer la fluorescence du nickel à l'arrière de l'échantillon. Le faisceau incident est donc absorbé différemment selon que l'énergie se situe avant ou après le seuil d'absorption du nickel. Par ailleurs, les différentes matrices traversées par le faisceau direct « diamant / phase aqueuse / diamant » affectent aussi la valeur du saut d'absorption du spectre XANES ; de même que le rendement de fluorescence du détecteur utilisé. Pour ces différentes raisons, il est nécessaire de déterminer pour la solution aqueuse un facteur correctif, ou facteur d'atténuation, permettant de corriger la valeur du saut d'absorption observée sur les spectres XANES expérimentaux (Fig. III.58).

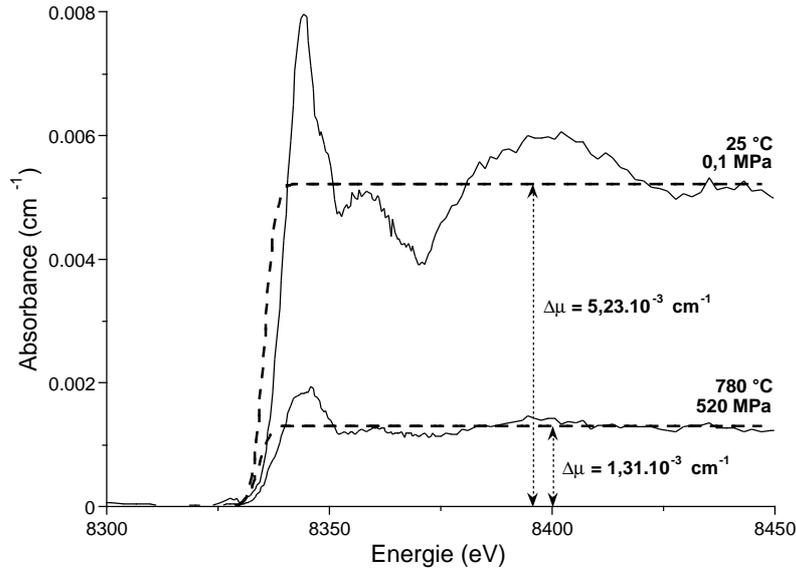


Fig. III.58 – Détermination des sauts d'absorption par modélisation en « arctangente » des spectres XANES bruts, enregistrés au seuil K du nickel pour la solution aqueuse à 25 °C / 0,1 MPa et 780 °C / 520 MPa.

Dans un premier temps, la détermination du facteur d'atténuation est basée sur le spectre XANES enregistré à 25 °C / 0,1 MPa. En effet, dans ces conditions les valeurs de la densité du liquide et de la fraction massique de nickel sont connues ($\sim 1,00 \text{ g/cm}^3$ et 0,0205, respectivement). De plus, les valeurs des coefficients d'absorption massique de part et d'autre du seuil d'absorption, à 8300 et 8450 eV, sont respectivement : $(\mu/\rho)_{8300\text{eV}}^{\text{Ni}} = 42,72 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $(\mu/\rho)_{8450\text{eV}}^{\text{Ni}} = 319,1 \text{ cm}^2/\text{g}$. Le facteur d'atténuation (α_{solution}) pour la solution aqueuse est alors donné par la relation :

$$\alpha_{\text{solution}} \approx \frac{\rho_{25^\circ\text{C}}^{\text{solution}} \cdot g_{\text{Ni}}^{\text{sol.}(25^\circ\text{C})} \cdot [(\mu/\rho)_{8450\text{eV}}^{\text{Ni}} - (\mu/\rho)_{8300\text{eV}}^{\text{Ni}}]}{\Delta\mu_{25^\circ\text{C}}^{\text{solution}}}$$

La valeur du saut d'absorption du spectre XANES enregistré dans les conditions ambiantes, obtenue par modélisation en arctangente est : $\Delta\mu_{25^\circ\text{C}}^{\text{solution}} = 5,23.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, la valeur obtenue pour le facteur d'atténuation lié à la matrice aqueuse est : $\alpha_{\text{solution}} \approx 1110$.

À 780 °C et 520 MPa, le saut d'absorption obtenu sur le spectre XANES pour la solution aqueuse (Fig. III.58) est de : $\Delta\mu_{780^\circ\text{C}}^{\text{solution}} = 1,31.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. De plus, la température d'homogénéisation de la phase vapeur et de la phase aqueuse est connue ($T_h = 295 \text{ }^\circ\text{C}$). Par conséquent, en se basant sur l'équation d'état de l'eau, la densité de la phase aqueuse *in situ*

peut être estimée à : $\rho_{780^{\circ}\text{C}}^{\text{solution}} = 0,72 \text{ g/cm}^3$. Il est alors possible de calculer la valeur de la fraction massique de nickel pour la solution aqueuse en utilisant la relation :

$$g_{\text{Ni}}^{\text{sol.}(780^{\circ}\text{C})} \approx \frac{\Delta\mu_{780^{\circ}\text{C}}^{\text{solution}} \cdot \alpha_{\text{solution}}}{\rho_{780^{\circ}\text{C}}^{\text{solution}} \cdot \left[(\mu/\rho)_{8450\text{eV}}^{\text{Ni}} - (\mu/\rho)_{8300\text{eV}}^{\text{Ni}} \right]}$$

La valeur obtenue pour la fraction massique de nickel dans la solution aqueuse *in situ* est $7,31 \cdot 10^{-3}$. Après avoir trempé l'échantillon à 25°C et $0,1 \text{ MPa}$, la densité de la solution est de nouveau proche de $1,00 \text{ g/cm}^3$. La concentration massique en nickel de la solution est alors : $C_{\text{Ni}}^{\text{solution}} = 7,31 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à une concentration molaire de : $C_{\text{Ni}}^{\text{solution}} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

ii.b) Mesure par SXRF

Parallèlement à l'enregistrement de spectres μ -XANES, différents spectres μ -SXRF sont enregistrés. Afin de déterminer la concentration en nickel dans la solution aqueuse *in situ*, un spectre SXRF de référence est enregistré dans les conditions ambiantes de température et de pression. En effet dans ces conditions, la concentration initiale en nickel a été déterminée par titration : $C_{\text{Ni}}^{\text{solution}} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. Ensuite, un autre spectre est enregistré pour la solution aqueuse à 780°C et 520 MPa ; tout paramètre étant identique par ailleurs. Ces deux spectres SXRF sont présentés sur la Figure III.59.

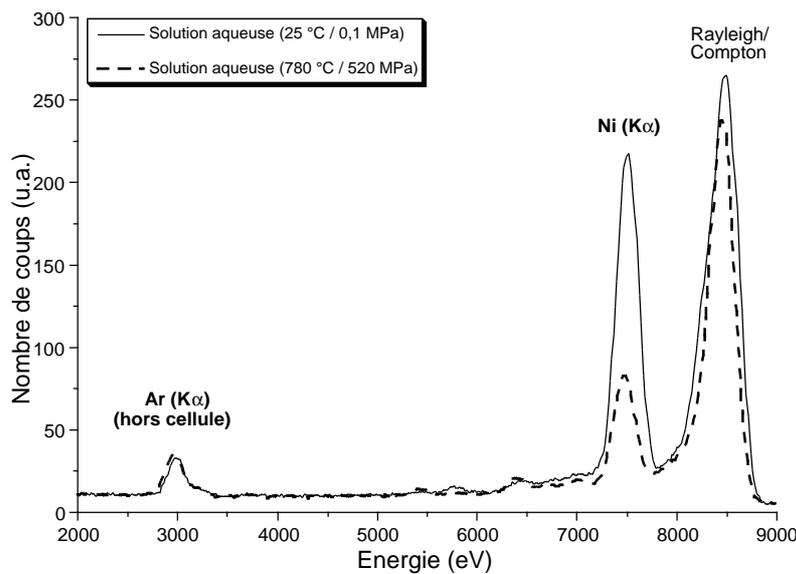


Fig. III.59 – Spectres SXRF pour la solution aqueuse à $25^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ MPa}$ et à $780^{\circ}\text{C}/520 \text{ MPa}$; l'énergie du faisceau incident est de 8450 eV .

Les spectres SXRF sont enregistrés pour une énergie du faisceau incident de 8450 eV (Fig. III.59). À cette énergie, ils présentent donc un pic important provenant essentiellement de diffusion Rayleigh et Compton. De plus, ces deux spectres présentent une raie de même intensité, localisée à 2957,70 eV. Cette raie d'excitation correspond à l'émission $K\alpha$ de l'argon situé dans la couche d'air, entre la cellule à enclumes diamants et le détecteur de fluorescence. Par ailleurs, les raies correspondant à l'émission $K\alpha$ du nickel (7478,15 eV) présentent une variation d'intensité très nette. Pour le spectre enregistré dans les conditions ambiantes, l'aire intégrée du pic est 51790. En revanche, pour le spectre correspondant aux conditions *in situ*, l'aire mesurée est 15840. Un calcul par calibration interne permet alors d'estimer la concentration en nickel dans la solution *in situ* (Ménez 1999). La valeur obtenue pour cette concentration est : $C_{Ni}^{solution} = 1,07.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

iii) Phase silicatée à l'équilibre

iii.a) Détermination par différence de concentrations

Connaissant le volume de la solution aqueuse ainsi que les concentrations en nickel avant et après équilibration à haute température et haute pression, il est possible de calculer le nombre de mole de nickel ayant quitté la phase aqueuse en cours d'expérience :

$$n_{Ni} = V_{solution} \times (C_{Ni}^{sol.\text{initiale}} - C_{Ni}^{sol.\text{finale}})$$

En supposant que cette quantité de nickel soit entièrement contenue dans la phase silicatée après équilibre, la concentration de la phase silicatée devient :

$$C_{Ni}^{silicate} = \frac{V_{solution}}{V_{silicate}} \times (C_{Ni}^{sol.\text{initiale}} - C_{Ni}^{sol.\text{finale}}) = 5,21.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

L'incertitude absolue liée au calcul de la concentration de nickel dans la phase silicatée est calculée de la façon suivante :

$$\Delta C_{Ni}^{silicate} = \left| \frac{\partial C_{Ni}^{silicate}}{\partial V_{sol.}} \right| \Delta V_{sol.} + \left| \frac{\partial C_{Ni}^{silicate}}{\partial V_{silicate}} \right| \Delta V_{silicate} + \left| \frac{\partial C_{Ni}^{silicate}}{\partial C_{Ni}^{sol.\text{initiale}}} \right| \Delta C_{Ni}^{sol.\text{initiale}} + \left| \frac{\partial C_{Ni}^{silicate}}{\partial C_{Ni}^{sol.\text{finale}}} \right| \Delta C_{Ni}^{sol.\text{finale}}$$

Pour ce calcul, l'incertitude liée à la concentration initiale en nickel de la solution est négligeable par rapport aux autres. Par ailleurs, la concentration finale de la solution a été déterminée de deux manières différentes. Les valeurs obtenues par spectroscopie XANES et

par SXRF sont $1,24 \cdot 10^{-4}$ et $1,07 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³, respectivement. Nous considérons donc la valeur moyenne de $1,15 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³ avec une incertitude estimée à $\pm 0,08 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³. L'incertitude absolue calculée pour la concentration en nickel de la phase silicatée est alors : $\Delta C_{Ni}^{silicate} = 10^{-4}$ mol/cm³. La détermination de concentration en nickel de la phase silicatée par bilan volumique et massique engendre donc une incertitude sur la mesure relativement importante (~ 20 %). Par conséquent, il est nécessaire de valider la valeur obtenue à l'aide d'une technique d'analyse chimique complémentaire.

iii.b) Mesure par microsonde nucléaire (PIXE)

Les différents globules vitreux sont extraits du joint en rhénium à l'issue du cyclage à haute température et haute pression. Ces derniers sont alors déposés sur un support adhésif en Kapton avant métallisation de la surface au graphite. Les échantillons sont ensuite analysés chimiquement par microsonde nucléaire en mode d'émission X induite par des particules chargées (PIXE) de façon à obtenir une valeur précise de la concentration en nickel au sein de la phase silicatée (voir Fig. III.60).

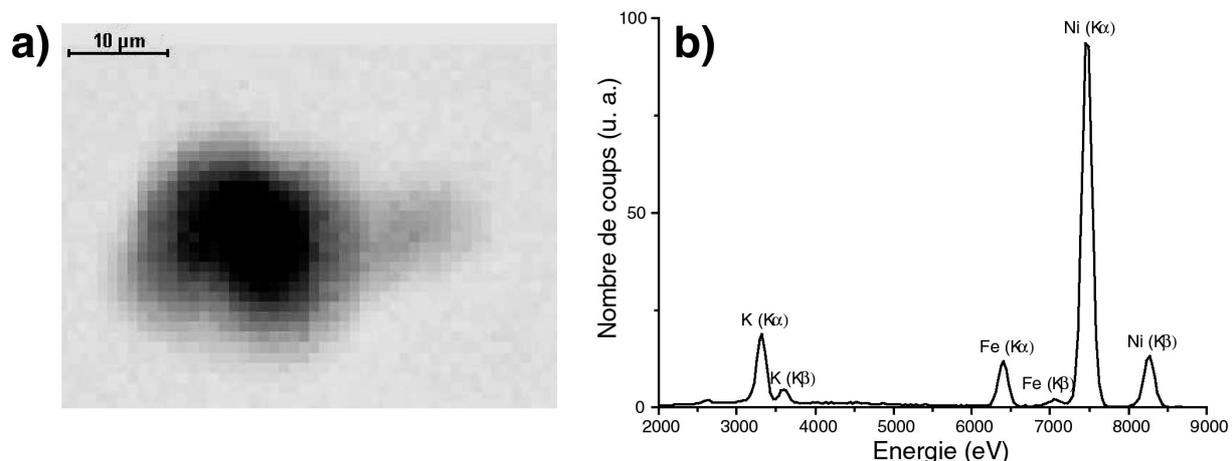


Fig. III.60 – (a) Cartographie PIXE réalisée sur un globule de silicate vitreux (voir Fig. III.57) ; (b) spectre PIXE obtenu pour les évènements de fluorescence X correspondant à la partie centrale du globule (zone sombre de la cartographie).

Pour ces analyses, l'énergie du faisceau incident de protons est de 3 MeV, pour une résolution spatiale de 2×3 μm. Le détecteur est localisé à 66 mm de l'échantillon, et la charge électrique totale déposée sur l'échantillon est de 1,5 μC. Une cartographie de 49×36 μm, basée sur le spectre total d'émission X, est alors réalisée sur un globule de silicate vitreux d'environ 20 μm de diamètre (Fig. III.60a). Cette cartographie met en évidence une répartition homogène du nickel dans le verre. Un spectre PIXE est alors filtré

pour les évènements de fluorescence X localisés sur la partie centrale de l'échantillon, couvrant une surface circulaire d'environ 15 µm de diamètre. Le spectre PIXE obtenu est présenté sur la Figure III.60b. Le traitement du spectre effectué à l'aide du programme Gupix99 (Maxwell *et al.* 1988 ; Campbell *et al.* 2000), permet de déterminer une concentration en nickel de : $C_{Ni}^{silicate} = 1,32 \text{ p.}\%$. En considérant la densité du verre d'haplorhyolite hydraté proche de 2,3 g/cm³ (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000), cette valeur équivaut à une concentration de : $C_{Ni}^{silicate} = 5,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

La méthode par différence de concentrations et l'analyse PIXE fournissent des valeurs relativement proches pour la concentration en nickel dans la phase silicatée ($5,21 \cdot 10^{-4}$ et $5,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, respectivement). Pour la suite des calculs, nous considèrerons donc une valeur moyenne de $5,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; l'incertitude absolue de cette valeur étant estimée à $0,04 \text{ mol/cm}^3$.

3.3.3.3. Résultat

Les concentrations en nickel, exprimées en nombre de mole par unité de volume, pour la phase aqueuse et la phase silicatée ont été déterminées précédemment :

$$C_{Ni}^{solution} = 1,15 \cdot 10^{-4} \pm 0,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

$$C_{Ni}^{silicate} = 5,19 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

Il est alors possible de déterminer le coefficient de partage du nickel entre ces deux phases par la relation : $D_{Ni}^{eau/silicate} = C_{Ni}^{solution} / C_{Ni}^{silicate}$. La valeur du coefficient de partage, incluant les incertitudes absolues pour les différentes concentrations en nickel, est alors estimée à :

$$D_{Ni}^{eau/silicate} = 0,22 \pm 0,02$$

Dans le contexte de l'expérience décrite précédemment, le nickel présente donc une affinité particulière pour la phase silicatée de type haplorhyolite, à l'équilibre dans une matrice aqueuse. Cependant, les mesures de concentrations effectuées montrent qu'une proportion significative de nickel est localisée dans la phase aqueuse (environ 22 %).

3.3.4. Densité apparente du magma hydraté

Différents spectres XANES ont été enregistrés au seuil *K* du nickel pour la phase silicatée à 780 °C / 520 MPa, ainsi que dans les conditions ambiantes de température et de pression après avoir trempé l'échantillon (voir Fig. III.61).

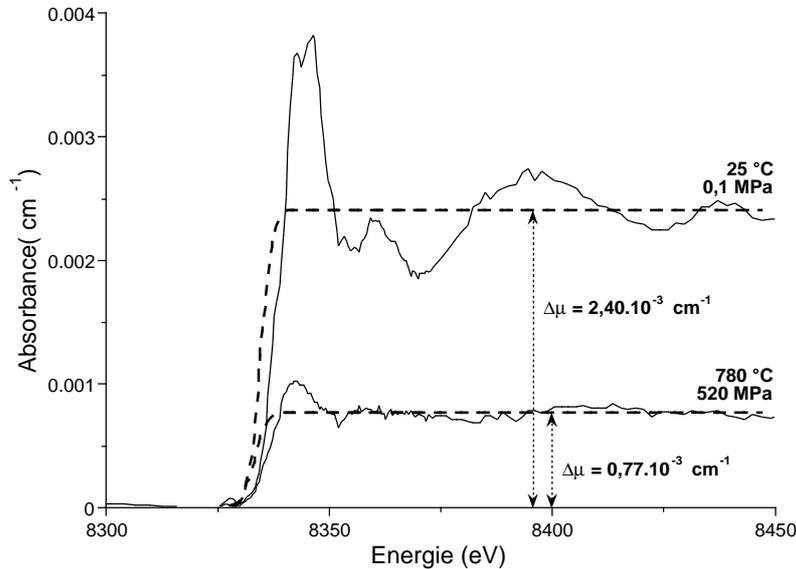


Fig. III.61 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel pour la phase silicatée à 780 °C / 520 MPa et à 25 °C / 0,1 MPa (trempe).

En se basant sur la mesure d'un spectre XANES, l'Équation II.5 permet de calculer une estimation de la densité pour le matériau sondé. Cependant, le dispositif expérimental (décrit précédemment) nécessite de déterminer un facteur d'atténuation pour la phase silicatée ; cette valeur étant différente selon le type de matrice sondé. Pour cela, nous utilisons le spectre XANES enregistré dans les conditions ambiantes de température et de pression (Fig. III.61). Le facteur d'atténuation s'exprime alors de la façon suivante :

$$\alpha_{silicate} \approx \frac{\rho_{25^{\circ}C}^{silicate} \cdot g_{Ni}^{silicate(25^{\circ}C)} \cdot [(\mu/\rho)_{8450eV}^{Ni} - (\mu/\rho)_{8300eV}^{Ni}]}{\Delta\mu_{25^{\circ}C}^{silicate}}$$

Pour un verre de type haplorhyolite hydraté, la densité est proche de 2,3 g/cm³ (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). De plus, la concentration en nickel de la phase silicatée exprimée en pourcentage massique est : $C_{Ni}^{silicate} = 1,32$ p.%. La fraction massique de nickel pour cette phase est donc : $g_{Ni}^{silicate} = 0,0132$. Par ailleurs, le saut d'absorption mesuré entre 8300 et 8450 eV sur le spectre XANES enregistré à 25 °C est : $\Delta\mu_{25^{\circ}C}^{silicate} = 2,40.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; les coefficients d'absorption massiques étant, respectivement, 42,72 et 319,1 cm²/g. La valeur

calculée pour le facteur d'atténuation est alors : $\alpha_{silicate} = 3500$. En considérant une incertitude absolue de $\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ sur la densité, l'incertitude faite sur le calcul du facteur d'atténuation est de ± 150 .

En se basant sur le spectre XANES enregistré pour la phase silicatée à $780 \text{ }^\circ\text{C}$ et 520 MPa (Fig. III.3.19), la densité de la phase silicatée *in situ* s'exprime de la façon suivante :

$$\rho_{780^\circ\text{C}}^{silicate} \approx \frac{\alpha_{silicate} \cdot \Delta\mu_{780^\circ\text{C}}^{silicate}}{g_{Ni}^{silicate} \cdot \left[(\mu/\rho)_{8450\text{eV}}^{Ni} - (\mu/\rho)_{8300\text{eV}}^{Ni} \right]}$$

Pour une valeur du saut d'absorption : $\Delta\mu_{780^\circ\text{C}}^{silicate} = 0,77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (voir Fig. III.61), la densité calculée est alors de $0,74 \text{ g/cm}^3$. Cependant, le globule de silicate étudié *in situ* et à la trempe (numéro 8 ; Fig. III.57) mesure environ $75 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (voir Tab. III.3), alors que l'épaisseur finale du joint est de $120 \text{ }\mu\text{m}$. Il est donc nécessaire de corriger la valeur de densité obtenue par l'effet de la variation de densité de la phase aqueuse.

En effet, la valeur du facteur d'atténuation $\alpha_{silicate}$ est calculée, d'une part à partir de la densité de la phase silicatée hydratée dans les conditions ambiantes de température et de pression ($\sim 2,3 \text{ g/cm}^3$), et d'autre part à partir du saut d'absorption « total » $\Delta\mu_{25^\circ\text{C}}^{silicate}$. Pour des conditions ambiantes de température et de pression, le facteur d'atténuation inclut donc la proportion de solution aqueuse (environ 38 %) dans la mesure du saut d'absorption. En revanche, la variation de densité de la solution aqueuse n'est pas prise en considération. La densité de la solution est d'environ 1 g/cm^3 à $25 \text{ }^\circ\text{C} / 0,1 \text{ MPa}$, et $0,72 \text{ g/cm}^3$ à $780 \text{ }^\circ\text{C} / 520 \text{ MPa}$. La participation de cette variation de densité à la valeur de densité calculée pour le liquide silicaté est donc de : $(1 - 0,72) \times 0,38 = 0,11 \text{ g/cm}^3$. Par conséquent, la densité *in situ* du magma haplorhyolitique hydraté est estimée à :

$$\rho_{780^\circ\text{C}}^{silicate} \approx 0,9 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$$

Dans ces conditions de température et de pression, la densité de l'eau calculée à partir de son équation d'état est d'environ $0,7 \text{ g/cm}^3$ (Haar *et al.* 1984 ; Bakker 2003). Une valeur proche de 1 g/cm^3 pour la densité *in situ* de la phase silicatée traduit donc la présence d'une importante quantité d'eau au sein de la structure du liquide silicaté, abaissant ainsi considérablement la densité apparente du matériau.

4. Conclusion

Les expériences décrites dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence le comportement structural du nickel dans différents types de verres et de liquides silicatés, anhydres et/ou hydratés. En particulier, nous avons pu observer un changement sensible de la coordinence moyenne du nickel en fonction du type d'alcalin présent dans le système. En effet, dans la plupart des verres sodiques étudiés, le nickel apparaît majoritairement en coordinence 5. Cependant, sa coordinence moyenne est proche de 6 dans les verres calciques, alors que les verres potassiques favorisent la coordinence 4.

Dans le cas de compositions sodiques, l'effet du degré de polymérisation de la structure affecte relativement peu l'environnement local du nickel. Il apparaît toutefois que les distances interatomiques Ni–O sont sensiblement inférieures dans le cas de verres fortement polymérisés de type albite ($\sim 1,99 \text{ \AA}$), en comparaison à des compositions dépolymérisées de silicates de sodium ($\sim 2,02 \text{ \AA}$). De plus, le degré de désordre structural local autour du nickel est largement plus important dans le cas de verres fortement polymérisés.

Par ailleurs, la concentration en nickel des verres silicatés n'affecte pas de manière significative la coordinence moyenne du nickel. Cependant dans le cas de compositions fortement polymérisées, le degré de désordre local augmente de manière importante lorsque la concentration passe d'environ 2000 ppm à 2 p.%. De plus, nous observons dans ce cas un changement majeur au niveau de l'organisation structurale à moyenne distance. En effet, l'enveloppe d'atomes « seconds voisins » est alors constituée en grande partie d'atomes de nickel, formant ainsi des « domaines denses » (répartition hétérogène du nickel) au sein de la structure vitreuse.

Nous avons aussi observé que la présence d'eau dans les systèmes silicatés en conditions ambiantes affecte de manière importante l'environnement structural local du nickel. En particulier pour des verres de type albite contenant 8 à 10 p.% d'eau, la coordinence moyenne du nickel est très largement dépendante de la vitesse de trempe lors de la synthèse du verre. En effet, pour des vitesses de trempe de l'ordre de $200 \text{ }^\circ\text{C/s}$, le nickel cristallise sous forme de nanocristaux hydratés (nickel en coordinence 6 et présence d'atomes de nickel seconds voisins en environnement cristallin). En revanche, lorsque la vitesse de trempe de l'échantillon est plus rapide que la cinétique de recristallisation du nickel (environ

400 °C/s), nous avons pu mettre en évidence une coordinence moyenne de 5. Notons que cette valeur est similaire à la valeur obtenue pour des verres anhydres de type albite, mais différente de la coordinence du nickel dans des silicates de sodium hydratés (nickel en coordinence 6 en environnement amorphe).

D'une manière générale, les différents types de verres silicatés sodiques caractérisés à haute température ont permis de mettre en évidence un changement très net de la coordinence moyenne du nickel lors du passage à l'état liquide. En effet, pour des compositions de type disilicate et trisilicate de sodium, mais aussi albite, la coordinence moyenne du nickel passe 5 à température ambiante vers 4 à haute température. De même, pour les caractérisations de liquides silicatés hydratés (de type trisilicate de sodium et haplorhyolite) à haute température et haute pression, le nickel apparaît majoritairement en coordinence 4.

Par ailleurs, à partir des différentes expériences réalisées *in situ* en cellule à enclumes diamants, nous avons pu mettre en évidence un coefficient de partage « eau/magma » du nickel de l'ordre de 0,2 dans le cas de compositions de type albite et haplorhyolite. Enfin, les mesures de densité de magmas hydratés à 780 °C / 520 MPa suggèrent une densité apparente proche de 1 g/cm³ pour un système haplorhyolitique.

Chapitre IV :

Comportement du zirconium

1. Conditions ambiantes

Nous avons réalisé l'étude, par spectroscopie d'absorption des rayons X, de la spéciation du zirconium dans différents types de verres silicatés synthétiques. Les compositions chimiques sont de type trisilicate de sodium (NS3), albite (ALB) et haplorhyolite (AOQ) ; chaque échantillon contenant environ 2000 ppm de zirconium (voir Annexe 3). De plus, les verres de type albite et haplorhyolite ont été synthétisés par la méthode IHPV afin de réaliser des séries contenant différentes quantités d'eau (0, 4 et 8 p.%).

1.1. Composition / degré de polymérisation

Les échantillons vitreux anhydres de type NS3, ALB et AOQ sont caractérisés par spectroscopie d'absorption des rayons X, au seuil *K* du zirconium, sur le spectromètre 11-2 (SSRL). Les spectres XANES normalisés sont présentés sur la Figure IV.1.

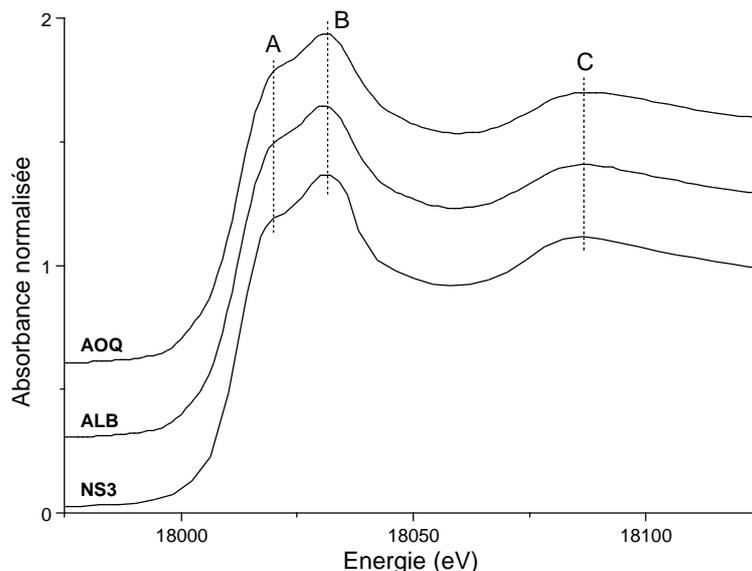


Fig. IV.1 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium pour des verres de type NS3, ALB et AOQ contenant 2000 ppm de Zr.

Chaque spectre XANES présente trois caractéristiques principales (voir Fig. IV.1). En effet, nous pouvons observer une double résonance (A et B) située au niveau de la raie blanche, ainsi que la position du maximum de la première oscillation EXAFS, localisée vers 18085 eV (notée C). En se basant sur ces caractéristiques, les différents spectres XANES mettent en évidence de très larges similitudes ; suggérant ainsi que la spéciation du zirconium ne varie pratiquement pas en fonction de la composition ou du degré de polymérisation des

verres. Par ailleurs, l'étude de Farges et Rossano (2000) montre que le zirconium est majoritairement en coordinence 6 (probablement en site octaédrique régulier) dans ces différents types de verres ; n'excluant pas la présence de clusters de type NiO₇ ou encore NiO₈, en particulier dans les verres de composition albitique.

Les parties EXAFS des spectres d'absorption des rayons X sont enregistrées pour les différents échantillons. Les spectres EXAFS normalisés, enregistrés au seuil K du zirconium, sont présentés sur la Figure IV.2a.

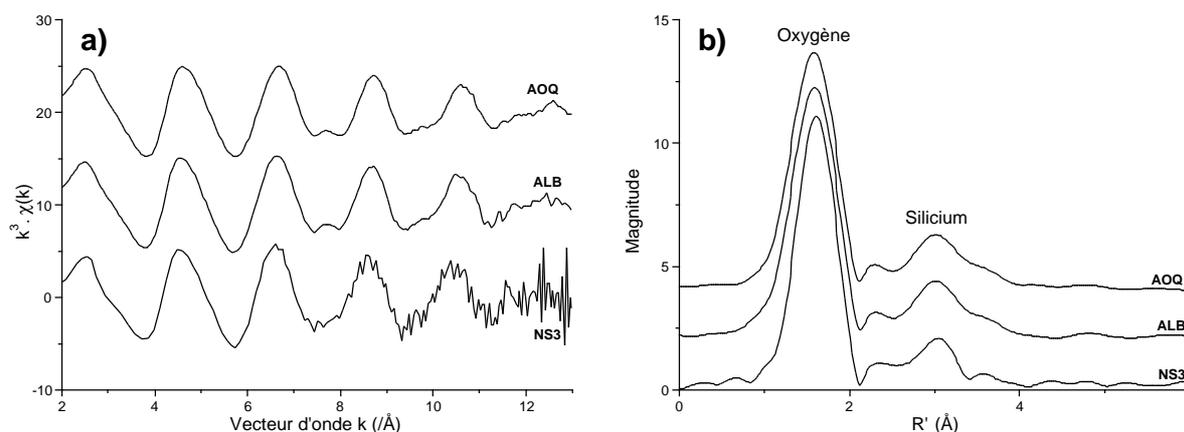


Fig. IV.2 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type NS3, ALB et AOQ ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.

Le spectre EXAFS correspondant à l'échantillon NS3 a été enregistré sur le spectromètre ID26 (ESRF), en mode « quick-EXAFS ». En revanche, les deux autres spectres ont été enregistrés sur le spectromètre 11-2 (SSRL) en mode d'acquisition « standard ». Pour cette raison, le spectre EXAFS « NS3 » présente un niveau de bruit supérieur aux deux autres (voir Fig. IV.2a). Cependant, ces différents spectres présentent de fortes similitudes concernant leurs termes d'amplitude et de phase.

L'analyse des spectres EXAFS par TF permet de mettre en évidence principalement deux contributions (voir Fig. IV.2b). La première contribution, localisée vers 1,8 Å (distance non corrigée des déphasages), correspond à l'enveloppe d'atomes d'oxygène premiers voisins. En revanche, la seconde contribution (localisée vers 3 Å) semble être une contribution mixte, provenant essentiellement d'atomes voisins de silicium (Farges et Rossano 2000). Par ailleurs entre 2 et 4 Å, les magnitudes de TF correspondant aux verres NS3, ALB et AOQ présentent des allures pratiquement identiques, suggérant un

environnement structural à moyenne distance autour du zirconium très proche pour ces différentes compositions.

Les différents spectres EXAFS (Fig. IV.2a) sont ensuite analysés par CCWT afin d'extraire les contributions liées aux oxygènes premiers voisins (voir Chapitre II). Les modules de CCWT sont calculés entre 0,5 et 4,0 Å, pour une valeur du paramètre de Cauchy de 200. Les différentes contributions EXAFS ainsi obtenues sont présentées sur la Figure IV.3a. Parallèlement, les termes de phase correspondant à ces contributions sont modélisés afin de déterminer les distances interatomiques Zr–O, ainsi que les paramètres anharmoniques c_3 . Pour ces modélisations, les déphasages de rétrodiffusion de l'oxygène et du zirconium sont extraits d'un calcul théorique d'EXAFS au seuil K du zirconium basé sur la structure cristalline de $ZrSiO_4$ (Robinson *et al.* 1971).

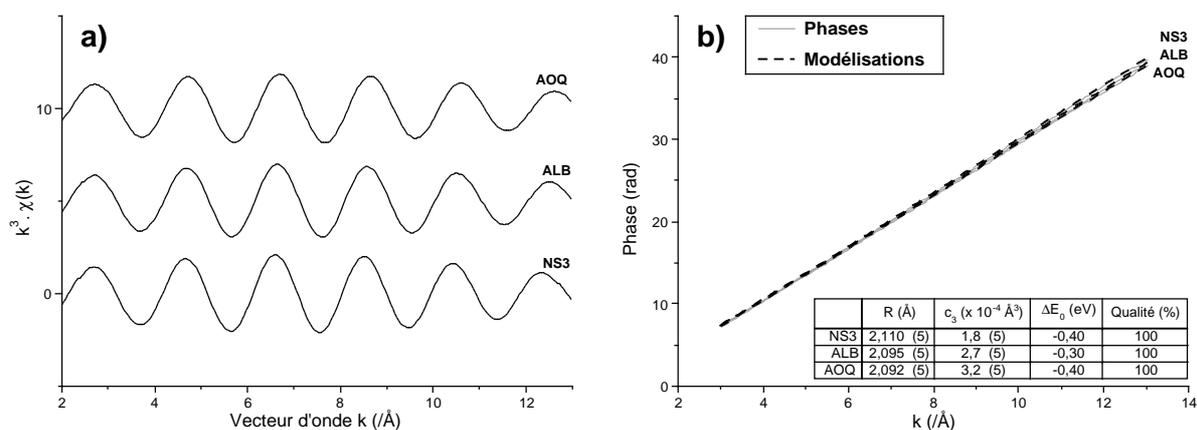


Fig. IV.3 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres NS3, ALB et AOQ ; (b) modélisations des termes de phase.

Les différentes modélisations des termes de phase mettent en évidence des distances Zr–O de l'ordre de 2,11 Å pour le verre de NS3. En revanche, pour les verres de type ALB et AOQ, ces distances sont proches de 2,09 Å. De plus, nous pouvons observer une légère augmentation du paramètre anharmonique c_3 lorsque le degré de polymérisation du verre augmente. En effet, ce paramètre est d'environ $1,8 \cdot 10^{-4}$ Å³ pour le verre NS3, alors qu'il vaut $2,7 \cdot 10^{-4}$ et $3,2 \cdot 10^{-4}$ Å³ pour les verres ALB et AOQ, respectivement. L'environnement local du zirconium apparaît donc relativement moins distordu dans les verres faiblement polymérisés. De plus dans ce type de verre, les variations observées pour les distances interatomiques suggèrent une coordinence moyenne du zirconium sensiblement supérieure. Par ailleurs, pour les verres fortement polymérisés, l'environnement local du zirconium n'est pas affecté de façon majeure par les variations de composition (ALB / AOQ).

1.2. Effet de la teneur en eau

1.2.1. Verres d'albite

Un verre synthétique d'albite (2000 ppm de Zr) a été utilisé pour la synthèse d'une série de verres hydratés contenant, nominativement, 0, 4 et 8 p.% d'eau. Chaque verre est caractérisé par spectroscopie Raman entre 200 et 1400 cm^{-1} , ainsi qu'entre 2800 et 3800 cm^{-1} . Les spectres normalisés sont présentés, respectivement, sur les Figures IV.4a et b.

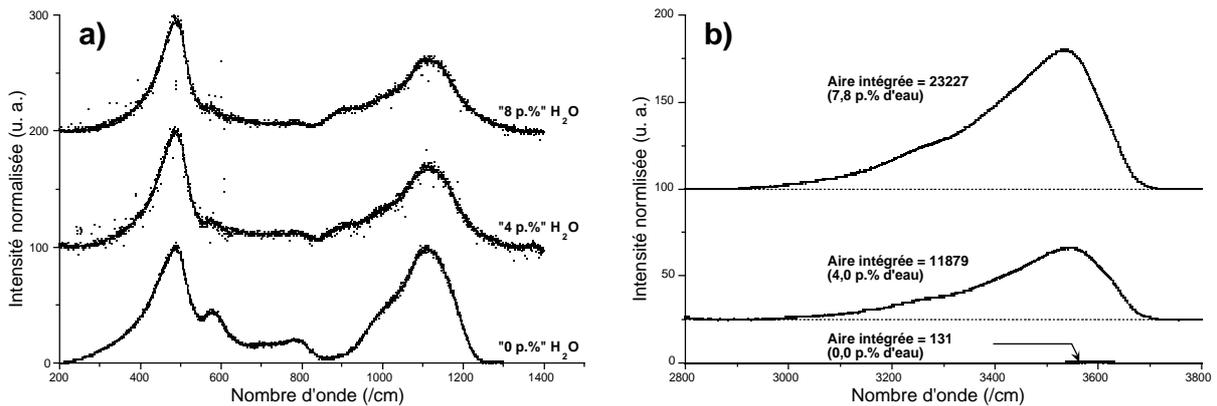


Fig. IV.4 – Spectres Raman pour des verres de type albite (2000 ppm de Zr) contenant 0, 4 et 8 p.% d'eau, entre (a) 200 et 1400 cm^{-1} ; (b) 2800 et 3800 cm^{-1} .

Les spectres enregistrés entre 200 et 1400 cm^{-1} (Fig. IV.4a) présentent des allures caractéristiques de compositions silicatées amorphes de type albite. Ces différents spectres présentent de larges similitudes en fonction de la teneur en eau des verres. Cependant, de légères différences apparaissent entre les spectres pour l'échantillon anhydre et pour les échantillons hydratés. En effet, les pics localisés vers 600 et 800 cm^{-1} sont moins intenses pour les échantillons hydratés. De plus, la bande située aux alentours de 1000 à 1200 cm^{-1} présente aussi des modifications liées à la présence d'eau dans l'échantillon. Ces variations reflètent donc probablement un léger effet de désorganisation de la structure vitreuse liée à la présence d'eau en grande quantité (majoritairement sous forme H₂O au-delà d'environ 2 p.% ; Schmidt *et al.* 2001). Une telle observation est donc en accord avec un effet général de désorganisation de la structure vitreuse due à la présence d'eau (voir McMillan 1994).

Les spectres Raman normalisés, enregistrés entre 2800 et 3800 cm^{-1} (Fig. IV.4b), présentent d'importantes variations d'intensité liées aux variations de teneur en eau dans les différents échantillons. Pour les verres à « 0 p.% », « 4 p.% » et « 8 p.% » d'eau, les aires intégrées obtenues sont, respectivement, de 131, 11879 et 23227. En se basant sur des composés hydratés de références (voir Chapitre I), ces valeurs correspondent à des teneurs en

eau de 0,0 p.% pour le verre dit à « 0 p.% » d'eau, 4,0 p.% pour le verre dit à « 4 p.% » d'eau et 7,8 p.% pour le verre dit à « 8 p.% » d'eau.

Chacun de ces verres est ensuite caractérisé par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil *K* du zirconium. Les différents spectres XANES, enregistrés sur le spectromètre 11-2 (SSRL), sont présentés sur la Figure IV.5.

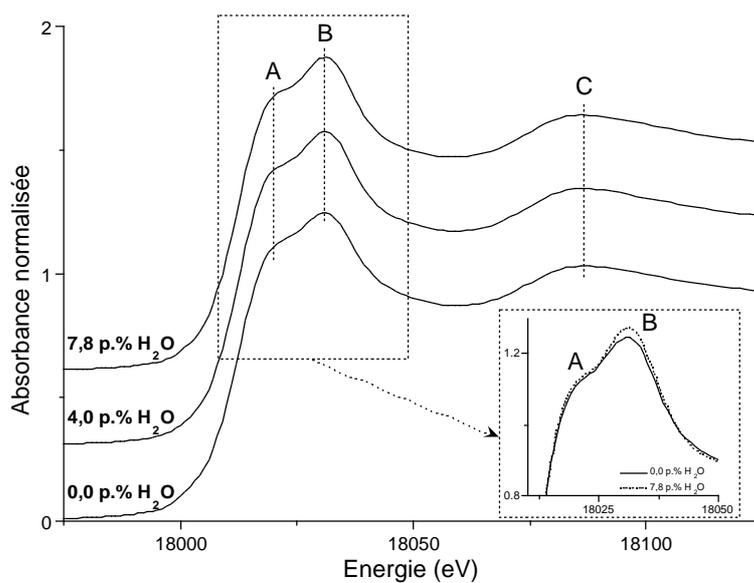


Fig. IV.5 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium pour les verres de type albite (2000 ppm de Zr) contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau.

Les caractéristiques principales des différents spectres XANES (notées A, B et C ; Fig. IV.5) ne présentent pratiquement aucune variation en fonction de la teneur en eau des échantillons. L'environnement structural direct du zirconium ne semble donc pas affecté de façon majeure par la présence d'eau au sein de la structure ; ce dernier restant essentiellement en coordinence 6 dans les différents verres étudiés. Cependant, l'intensité de la résonance B augmente sensiblement avec la teneur en eau (voir zoom, Fig. IV.5). Une telle variation au niveau du seuil d'absorption suggère un léger effet de relaxation structurale dans l'environnement local du zirconium (Farges et Rossano 2000).

Par ailleurs, nous avons enregistré la partie EXAFS des spectres d'absorption des rayons X pour les différents échantillons d'albite. Les spectres enregistrés au seuil *K* du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 sont présentés sur la Figure IV.6a pour les échantillons d'albite contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau.

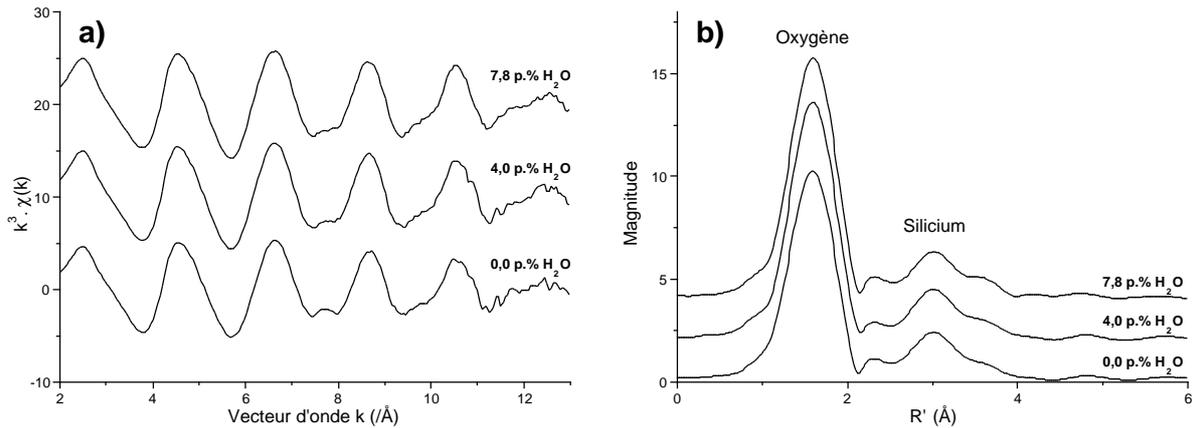


Fig. IV.6 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type albite contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.

Les différents spectres EXAFS (Fig. IV.6a) présentent de larges similitudes en ce qui concerne les termes d'amplitude et des termes de phase. Par ailleurs, les analyses par TF de ces spectres (Fig. IV.6b) confirment la très forte ressemblance des spectres pour les différents teneurs en eau. En effet sur les magnitudes de TF, les pics correspondant aux contributions d'atomes d'oxygène premiers voisins ($\sim 1,8 \text{ \AA}$; distance non corrigée des déphasages), ainsi qu'aux contributions d'atomes voisins de silicium, sont pratiquement identiques pour les différents teneurs en eau. Pour des compositions de type albite, l'environnement structural autour du zirconium, à courte et moyenne distance, ne semble donc pas affecté significativement par des variations de teneurs en eau d'environ 0 à 8 p.%.

Une analyse des différents spectres EXAFS (Fig. IV.6a) par CCWT entre 0,5 et 4,0 \AA ($n = 200$; voir Chapitre II) permet d'extraire précisément les différentes contributions liées aux atomes d'oxygène premiers voisins (Fig. IV.7a).

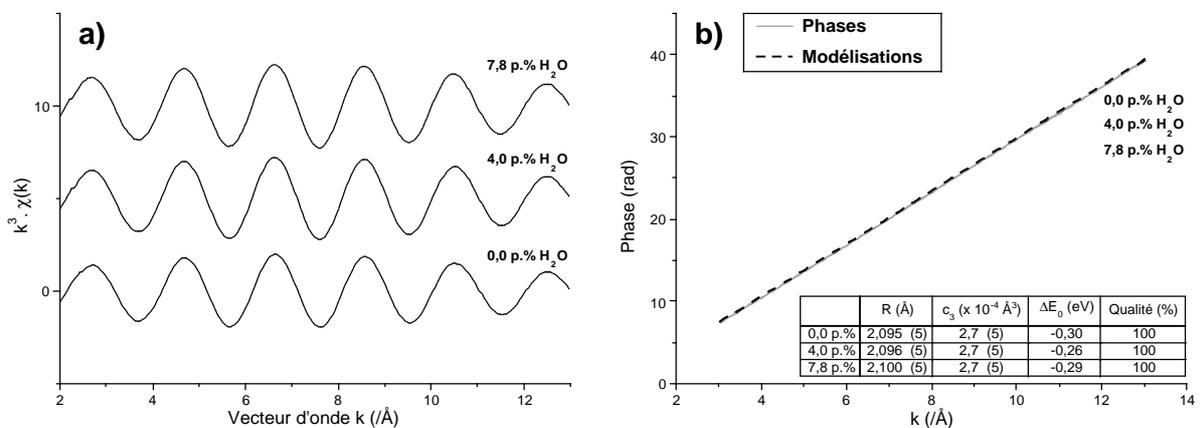


Fig. IV.7 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres ALB contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau ; (b) modélisations des termes de phase.

Pour les verres ALB contenant 0,0, 4,0 et 7,8 p.% d'eau, les différents termes de phase correspondant à ces contributions EXAFS sont présentés sur la Figure IV.7b. Chaque terme de phase est ensuite modélisé de façon à extraire les paramètres structuraux $d_{\text{Zr-O}}$ et c_3 (voir détails précédemment). Les résultats (Fig. IV.7b) mettent en évidence une très légère augmentation des distances Zr–O en fonction de la teneur en eau des échantillons ($\sim 0,005 \text{ \AA}$ entre 0,0 et 7,8 p.% d'eau). Par ailleurs, le paramètre anharmonique c_3 ne présente aucune variation pour les différents teneurs en eau. Par conséquent dans les verres de type albite, l'environnement à courte distance autour du zirconium ne présente aucune modification significative liée à la présence de l'eau dans l'échantillon.

1.2.2. Verres d'haplorhyolite

Pour cette étude, nous avons utilisé trois verres de type haplorhyolite contenant 2000 ppm de zirconium. Chaque verre a été synthétisé par la méthode IHPV de façon à introduire des teneurs en eau d'environ 0, 4 et 8 p.%. Dans un premier temps, ces différents verres sont caractérisés par spectroscopie Raman (voir Fig. IV.8).

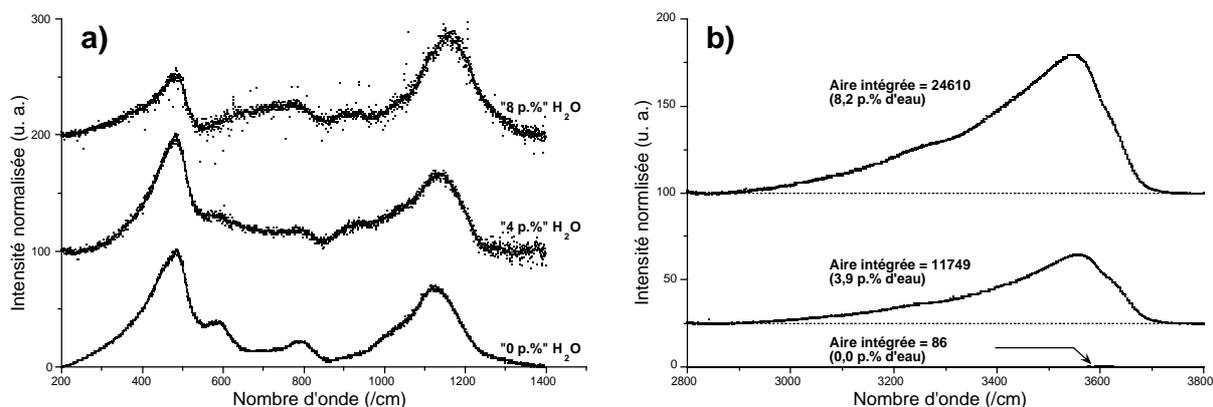


Fig. IV.8 – Spectres Raman pour des verres d'albite (2000 ppm de Zr) contenant 0, 4 et 8 p.% d'eau, entre (a) 200 et 1400 cm^{-1} ; (b) 2800 et 3800 cm^{-1} .

Les spectres Raman enregistrés entre 200 et 1400 cm^{-1} (Fig. IV.8a), présentent des allures typiques de composés aluminosilicatés vitreux. Cependant, la teneur en eau des échantillons affecte sensiblement l'allure générale des spectres, suggérant ainsi un léger effet de désorganisation du réseau vitreux. Les spectres Raman normalisés, enregistrés entre 2800 et 3800 cm^{-1} , mettent en évidence les variations de teneur en eau pour chaque échantillon (Fig. IV.8b). Une analyse des spectres permet de déterminer les différentes aires avec précision. Pour les échantillons dits à 0, 4 et 8 p.% d'eau, ces valeurs sont 86, 11749 et 24610,

respectivement. En se basant sur l'étude de composés de références (voir Chapitre I), ces valeurs correspondent, respectivement, à des teneurs en eau de 0,0, 3,9 et 8,2 p.%.

Dans un second temps, chaque verre (0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau) est caractérisé par spectroscopie d'absorption des rayons X sur le spectromètre 11-2 (SSRL). Les spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium sont présentés sur la Figure IV.9.

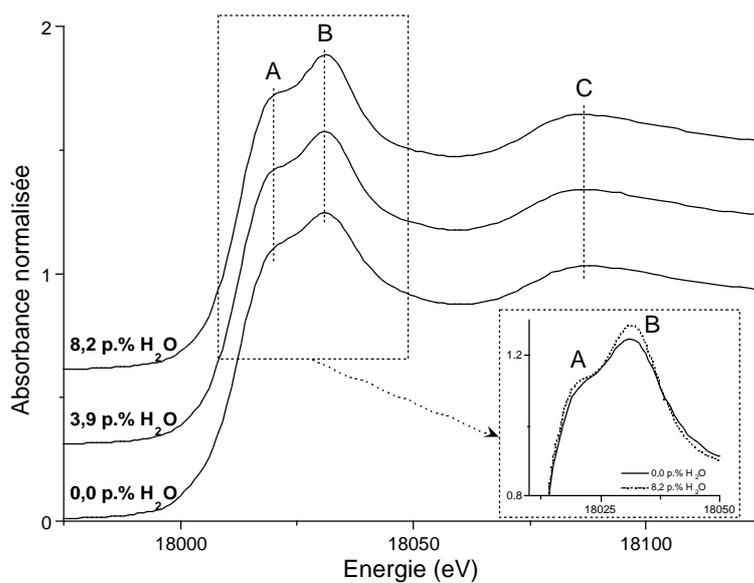


Fig. IV.9 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium pour les verres de type haplorhyolite (2000 ppm de Zr) contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau.

De même que pour les verres de type albite (Fig. IV.5), les trois caractéristiques principales (notées A, B et C ; Fig. IV.9) des spectres XANES enregistrés pour les verres de type haplorhyolite ne présentent pratiquement pas de variation en fonction de la teneur en eau. Par conséquent, la structure locale autour du zirconium n'est pas affectée de façon majeure par la présence d'eau. Cependant, l'intensité de la résonance B augmente sensiblement avec la teneur en eau ; suggérant un léger effet de relaxation structurale dans l'environnement local du zirconium (Farges et Rossano 2000).

Afin de caractériser plus finement l'environnement local du zirconium, les parties EXAFS des spectres d'absorption sont enregistrées au seuil *K* du zirconium pour les verres de type haplorhyolite contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau. Les spectres EXAFS pour les différents échantillons vitreux présentent des allures très proches concernant les termes d'amplitude et de phase (voir Fig. IV.10a). Par ailleurs, des analyses par TF permettent de mettre en évidence d'importantes similitudes au niveau des différentes composantes de ces

spectres (Fig. IV.10b). En effet, le pic lié aux atomes d'oxygène premiers voisins reste identique, tant en position qu'en intensité, lorsque la teneur en eau des verres varie de 0,0 à 8,2 p.%. De plus, les différentes contributions, liées essentiellement à la présence d'atomes voisins de silicium (entre 2 et 4 Å ; distances non corrigées des déphasages), présentent des allures particulièrement proches pour les différentes teneurs en eau. Par conséquent, l'analyse des spectres EXAFS correspondant aux différents échantillons vitreux suggère un effet mineur, voire inexistant, de la présence d'eau sur la structure locale, à courte et à moyenne distance, autour du zirconium.

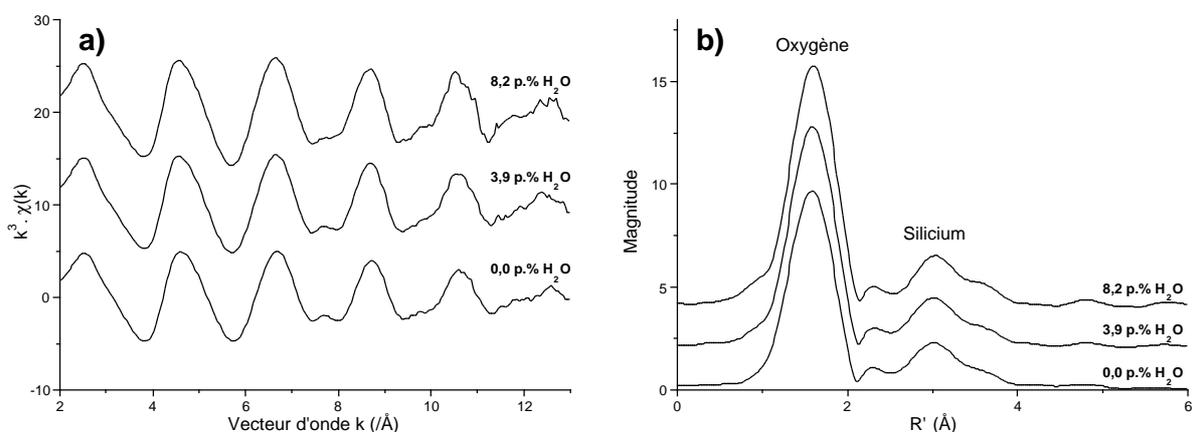


Fig. IV.10 – (a) Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du zirconium, normalisés et pondérés par k^3 pour les verres de type haplorhyolite contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau ; (b) analyses par TF des spectres EXAFS.

Une analyse des différents spectres EXAFS par CCWT (entre 0,5 et 4,0 Å ; $n = 200$) permet ensuite d'extraire les contributions liées aux atomes d'oxygène premiers voisins (voir Fig. IV.11a).

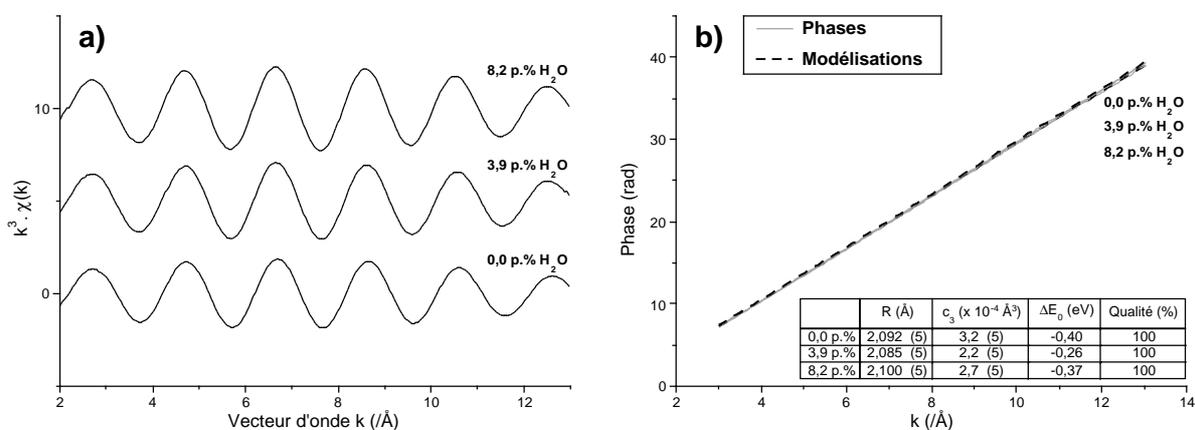


Fig. IV.11 – (a) Contributions EXAFS liées aux atomes d'oxygène premiers voisins, filtrées par CCWT, pour les verres AOQ contenant 0,0, 3,9 et 8,2 p.% d'eau ; (b) modélisations des termes de phase.

Pour chaque contribution, les termes de phase sont alors modélisés de façon à extraire les paramètres structuraux ($d_{\text{Zr-O}}$ et c_3) pour les verres étudiés. Ces modélisations sont basées sur des déphasages de rétrodiffusion théoriques pour les atomes d'oxygène et de zirconium (voir précédemment). Les résultats (voir Fig. IV.11b) mettent en évidence un effet particulièrement faible de la teneur en eau sur l'environnement structural du zirconium à courte distance (atomes d'oxygène premiers voisins). Cependant, une très légère augmentation des distances interatomique Zr-O ($\sim 0,01 \text{ \AA}$) peut être observée lorsque la teneur en eau passe de 0,0 à 8,2 p.% ; l'état de désordre local autour du zirconium n'étant pas affecté de manière significative.

2. Haute température et haute pression

Une expérience a été réalisée à haute température et haute pression pour un échantillon de verre anhydre de type trisilicate de sodium (NS3). Pour cette expérience, nous avons couplé l'utilisation d'un système de presse de type « Paris-Edinburgh » (ID30, ESRF), avec l'utilisation du spectromètre ID26 (ESRF). L'échantillon vitreux est chargé sous forme de poudre, broyée finement avec 0,7 p.% d'oxyde de zirconium (ZrO_2 monoclinique), dans une capsule de BN (voir détails, Chapitre I). Le chargement est ensuite caractérisé *in situ* par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du zirconium ; les conditions maximales de température et de pression obtenues au cours de cette expérience étant, respectivement, 1200 °C et 5 GPa. Les différents spectres XANES enregistrés au cours de cette expérience sont présentés sur la Figure IV.12a.

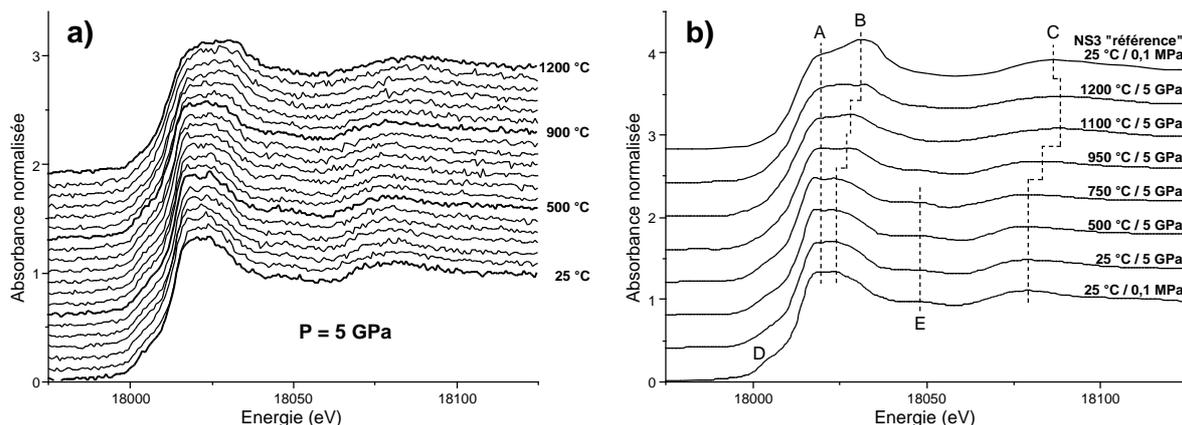


Fig. IV.12 – Spectres XANES normalisés, enregistrés au seuil K du zirconium pour un verre de type NS3 (~ 0,5 p.% de Zr) entre 0,1 MPa et 5 GPa, et entre 25 et 1200 °C ; (a) spectres « bruts » ; (b) spectres filtrés des « hautes fréquences » (bruit statistique).

L'acquisition des différents spectres est réalisée en mode « quick-XANES », sur des périodes inférieures à 3 minutes. De cette façon, il est possible d'observer en « continu » l'évolution des spectres en fonction de la température au cours de l'expérience. Cependant pour ce mode d'acquisition, le monochromateur est en rotation constante lors de l'enregistrement d'un spectre. Il n'est donc pas possible d'effectuer des « temps de pose » pour chaque point de mesure de façon à diminuer le bruit statistique (voir Fig. IV.12). Pour cette raison, nous avons effectué un filtrage des « hautes fréquences » sur différents spectres XANES (voir Fig. IV.12b).

Le spectre XANES enregistré à 25 °C et 0,1 MPa correspond au composé d'oxyde de zirconium monoclinique (ZrO_2), ce dernier ayant été mélangé au verre de départ avant le chargement. Dans ce composé, le zirconium se trouve en coordinence 7 (Smith et Newkirk 1965). Les résonances A et B du spectre XANES sont relativement proches l'une de l'autre, et le maximum de l'oscillation C est situé vers 18079 eV. De plus, nous pouvons observer un pré-seuil (D ; d'intensité relativement faible), dû au faible degré de centrosymétrie du site.

Aucune modification majeure n'est observée sur le spectre XANES lorsque la pression augmente de 0,1 MPa à 5 GPa (Fig. IV.12b). L'échantillon est alors chauffé progressivement jusqu'à 950 °C. À cette température, les différentes caractéristiques spectrales présentent des modifications importantes. En effet, la résonance B et l'oscillation C sont décalées vers les grandes énergies d'environ 3 et 4 eV, respectivement. De plus, les intensités du pré-seuil (D) et de la résonance E sont fortement atténuées. Ces variations témoignent probablement du début de la fusion du verre NS3 (liquide surfondu) ; incorporant progressivement l'oxyde de zirconium au sein de la structure silicatée. Finalement, lorsque la température augmente jusqu'à 1200 °C, les caractéristiques spectrales B et C présentent un nouveau décalage vers les grandes énergies (4 et 5 eV, respectivement), alors que le pré-seuil (D) et la résonance E disparaissent complètement ; traduisant très probablement la fusion complète du verre.

La Figure IV.12b présente un spectre XANES « de référence », correspondant au verre NS3 (2000 ppm de Zr) dans les conditions ambiantes de température et de pression (voir Fig. IV.1). Nous pouvons alors remarquer la grande similitude entre ce spectre de référence et le spectre XANES enregistré à 1200 °C / 5 GPa. En effet, les caractéristiques D et E sont absentes pour ces deux spectres. De plus, les résonances A, B et C sont localisées à des énergies pratiquement identiques ; suggérant ainsi la présence de zirconium en coordinence 6 dans le liquide silicaté à haute température et haute pression. Cependant, nous pouvons observer un léger décalage de l'oscillation C vers les grandes énergies pour le spectre XANES enregistré *in situ*. Par conséquent dans ces conditions, une faible proportion de zirconium en coordinence plus faible peut être envisagée.

Après le cyclage de l'échantillon NS3 à haute température et haute pression, nous avons effectué une caractérisation de l'interface « capsule/échantillon » par différentes méthodes. La Figure IV.13 présente une image de cette interface obtenue par microscopie électronique à balayage.

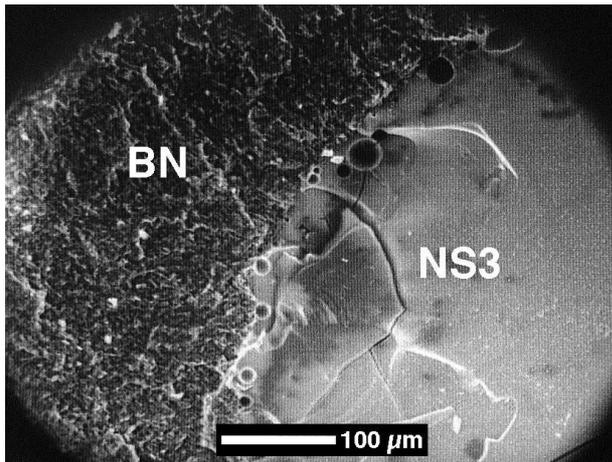


Fig. IV.13 – Caractérisation de l'interface « capsule/échantillon », après cyclage *in situ*, par microscopie électronique à balayage.

La photographie de la Figure IV.13 permet de distinguer clairement la zone qui correspond à la capsule de BN (partie gauche), de celle qui correspond à l'échantillon vitreux de type NS3 (partie droite). En effet sur cette image, la frontière entre ces deux zones apparaît de façon très nette. Il est donc probable qu'aucune interaction chimique n'ait eu lieu au cours de l'expérience entre ces différents matériaux. Par ailleurs, la texture vitreuse de l'échantillon permet de valider la fusion dans les conditions de l'expérience.

De façon à valider cette observation, nous avons réalisé une analyse chimique par microsonde ionique (SIMS) de l'interface « capsule/échantillon ». Cette analyse permet d'effectuer une cartographie élémentaire pour les éléments comme le bore, le silicium et le sodium. Les différentes cartographies sont présentées sur la Figure IV.14.

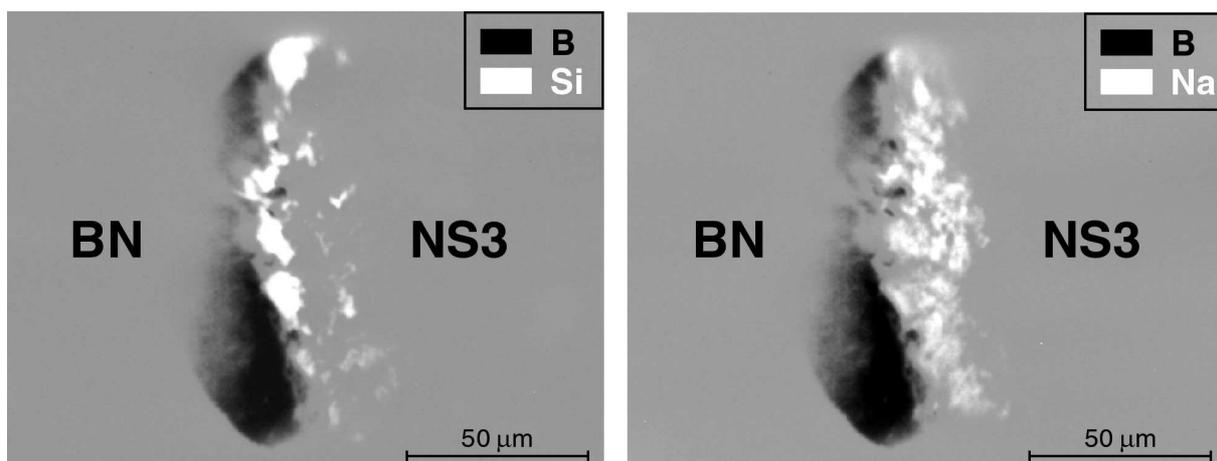


Fig. IV.14 – Caractérisation de l'interface « capsule/échantillon », après cyclage *in situ*, par microsonde ionique ; (gauche) bore et silicium ; (droite) bore et sodium.

Sur la Figure IV.14, la cartographie de l'interface « capsule/échantillon » effectuée pour le bore est superposée aux cartographies effectuées, respectivement, pour le silicium (gauche) et pour le sodium (droite). Ces différentes analyses mettent clairement en évidence une répartition distincte de chaque élément de part et d'autre de l'interface. En effet, le bore (représenté en noir) est localisé sur la partie gauche des cartographies, correspondant à la capsule en BN. En revanche, le silicium et le sodium sont localisés sur la partie droite des cartographies, et correspondent à l'échantillon de verre NS3.

Les différentes analyses effectuées sur l'ensemble « capsule/échantillon » après cyclage à haute température et haute pression montrent que les systèmes chimiques BN/NS3 n'ont pas réagi entre eux au cours de l'expérience, validant ainsi les mesures par spectroscopie XANES réalisées *in situ*.

3. Conclusion

Les expériences réalisées sur des verres de type trisilicate de sodium, albite et haplorhyolite ont permis de mettre en évidence la faible dépendance de l'environnement local du zirconium en fonction de la composition chimique et du degré de polymérisation. Toutefois, les distances interatomiques Zr–O obtenues pour les compositions dépolymérisées sont d'environ 2,11 Å, alors qu'elles sont de l'ordre de 2,09 Å pour les compositions fortement polymérisées. Par ailleurs, nous observons un désordre structural sensiblement plus important dans le cas de verres fortement polymérisés.

En faisant varier la teneur en eau de compositions de type albite et haplorhyolite (0, 4 et 8 p.% d'eau environ), nous pouvons observer une nette désorganisation de la structure générale du verre par spectroscopie Raman. Cependant, l'environnement structural local du zirconium n'est pas affecté de manière significative. Nous pouvons toutefois noter une très légère augmentation des distances interatomiques Zr–O ($\sim 0,01$ Å) dans le cas des verres fortement hydratés (~ 8 p.% d'eau).

Les expériences réalisées à l'aide d'une presse « Paris-Edinburgh » ont permis de mettre en évidence un effet quasi-nul de la température ainsi que la pression (jusqu'à environ 1200 °C et 5 GPa, respectivement) sur l'environnement structural local du zirconium dans un système de type trisilicate de sodium anhydre. Toutefois, nous avons pu observer une coordinence sensiblement plus faible dans les conditions *in situ* en comparaison au même échantillon caractérisé dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Chapitre V :
Comportement du gallium et du
germanium

1. Conditions ambiantes

Pour cette étude, le gallium et le germanium sont considérés comme éléments analogues, respectivement, de l'aluminium et du silicium. En effet, les couples « Al/Ga » et « Si/Ge » possèdent des configurations électroniques relativement proches, et plus précisément, des couches de valence constituées du même nombre d'électron ($3p^1/4p^1$ et $3p^2/4p^2$, respectivement). Par ailleurs, les seuils K d'absorption de l'aluminium et du silicium particulièrement bas (1559 et 1839 eV, respectivement) impliquent l'utilisation de rayons X de faible énergie, rendant ainsi impossible l'utilisation de dispositifs expérimentaux tels qu'une cellule à enclumes diamant ou encore une presse de type « Paris-Edinburgh ». En revanche, les seuils K du gallium et du germanium sont situés à des énergies plus importantes (10367 et 11103 eV, respectivement). L'étude de ces deux éléments permet donc de caractériser indirectement, en conditions extrêmes, le comportement des atomes Si et Al, constituants majeurs des verres et liquides silicatés d'intérêts géologiques (voir par exemple, Okuno *et al.* 1984 ; Henderson *et al.* 1985 ; Brown *et al.* 1995 ; Walton et O'Hare 2001).

1.1. Spectres XANES théoriques

Différents calculs *ab initio* de spectres XANES ont été effectués aux seuils K du gallium et du germanium à l'aide du code de calcul FEFF 8.28 (Rehr *et al.* 1992 ; Ankudinov *et al.* 1998 ; voir Chapitre II).

Dans le cas du gallium, les deux premiers calculs sont basés sur des clusters de type GaO_4 et GaO_6 , extraits respectivement des structures cristallines « Ga-analogues » d'albite ($\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$; Fleet 1991) et de diopside ($\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$; Sato *et al.* 1994), afin de mettre en évidence les caractéristiques spectrales liées au nombre d'atomes d'oxygène premiers voisins (voir Fig. V.1a). En effet lorsque le gallium est en coordinence 4, la raie blanche du spectre (A) est relativement large et peu intense ; englobant ainsi en partie la résonance B (voir Fig. V.1a). De plus, le maximum de la première oscillation du spectre (C) est localisé à des valeurs d'énergie relativement grandes. En revanche, lorsque le gallium est en coordinence 6 (cluster de type GaO_6), ces trois caractéristiques spectrales présentent des variations significatives. Notamment, l'intensité de la raie blanche augmente fortement, alors que la résonance B est mieux résolue en énergie. Par ailleurs, l'oscillation C est largement décalée vers les faibles énergies. Pour cette même structure, un autre calcul a été effectué en considérant les atomes

voisins autour du gallium jusqu'à une distance de 4 Å (Fig. V.1a). Ce spectre présente relativement peu de variation par rapport au spectre calculé pour les atomes d'oxygène premiers voisins uniquement. Cependant, nous pouvons observer une intensification significative de la résonance B. Cette dernière provient donc en partie de la diffusion multiple des atomes premiers voisins, mais essentiellement de la diffusion multiple des atomes seconds et troisièmes voisins en environnement cristallin.

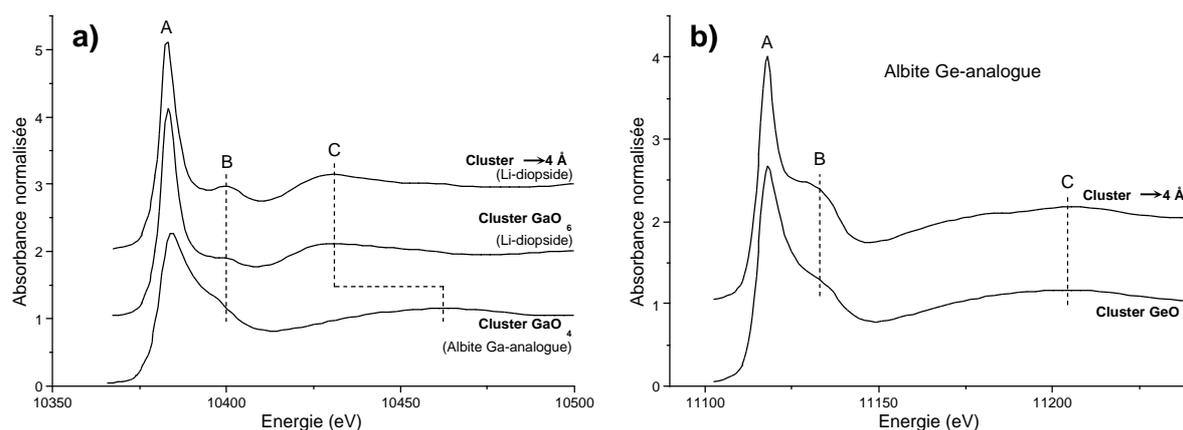


Fig. V.1 – Spectres XANES calculés *ab initio*, (a) au seuil K de Ga pour des structures de type $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ et $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$; (b) au seuil K de Ge pour une structure de type $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$.

Dans le cas du germanium, le calcul est basé sur un cluster de type GeO_4 , extrait du composé cristallisé « Ge-analogue » de type albite ($\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$; Fleet 1991). Le spectre XANES, calculé au seuil K du germanium (Fig. V.1b), présente une allure typique de coordinence 4 (voir Brown *et al.* 1995). En effet, la raie blanche A est relativement fine et intense ; incluant un épaulement B caractéristique. De plus, nous pouvons remarquer que la position du maximum de la première oscillation EXAFS (notée C) est située vers 11200 eV. Lorsque le calcul est effectué jusqu'à une distance de 4 Å autour du germanium, le spectre XANES ne présente pas de modification importante. Cependant, nous pouvons noter une intensification sensible de la raie blanche (A), ainsi que de la résonance B.

1.2. Verre de type albite ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$)

Un verre de type albite « Ga/Ge analogue » ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$) est caractérisé par spectroscopie d'absorption des rayons X, sur le spectromètre 11-2 (SSRL). Les spectres XANES enregistrés aux seuils K du gallium et du germanium, sont présentés sur les Figures V.2a et b, respectivement.

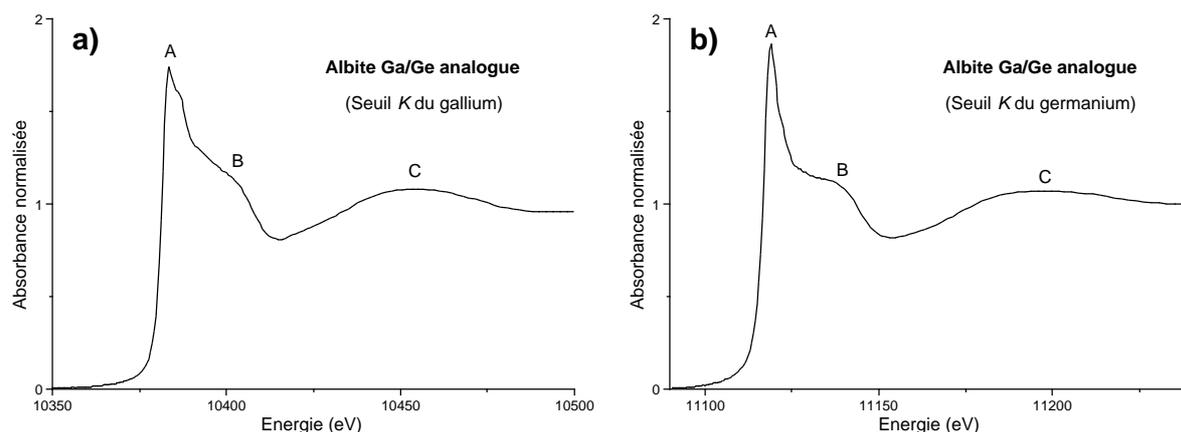


Fig. V.2 – Spectres XANES enregistrés pour un verre de type albite $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$, (a) au seuil K du gallium ; (b) au seuil K du germanium.

Dans le cas du gallium, le spectre XANES (Fig. V.2a) présente une allure typique d'un environnement structural en coordinence 4. En effet, en se basant sur les spectres de références (voir Fig. V.1a), ce dernier présente une raie blanche A relativement large et peu intense, ainsi qu'une résonance B peu résolue en énergie. De plus, la position du maximum de la première oscillation EXAFS (notée C) est localisée à relativement grande énergie, au-delà de 10450 eV. De la même manière, le spectre XANES correspondant au germanium dans le composé $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$ (Fig. V.2b) présente des caractéristiques spectrales (A, B et C) typiques d'un environnement structural local en coordinence 4. En effet, ces caractéristiques sont très proches de celles qui sont observées pour le spectre XANES théorique (voir Fig. V.1b).

Dans ce verre d'albite « Ga/Ge analogue », le gallium et le germanium sont donc essentiellement localisés en sites tétraédriques (unités GaO_4 et GeO_4 , respectivement), en accord avec l'étude de Okuno *et al.* (1984).

2. Conditions *in situ*

Le verre de type albite Ga/Ge analogue ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$) est ensuite caractérisé *in situ*, par spectroscopie d'absorption des rayons X. Différentes séries d'expériences sont alors réalisées afin de tenter d'identifier les modifications structurales éventuelles, liées à la température, à la pression ou encore à la présence d'eau dans l'échantillon.

2.1. Composé $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$ anhydre

Une première série de mesure est effectuée à haute température à l'aide d'un système de four à fil chauffant, sur le spectromètre D11 (LURE). Pour cette expérience, les différents spectres XANES enregistrés au seuil *K* du germanium entre 25 et 910 °C sont présentés sur la Figure V.3a. Parallèlement, une seconde série de mesure est effectuée à haute température et haute pression. Cette expérience est réalisée à l'aide d'un système de presse de type « Paris-Edinburgh » (ID30, ESRF), sur le spectromètre ID26 (ESRF). Les spectres XANES sont enregistrés au seuil *K* du germanium entre 25 et 855 °C, pour une pression de 2,2 GPa (voir Fig. V.3b).

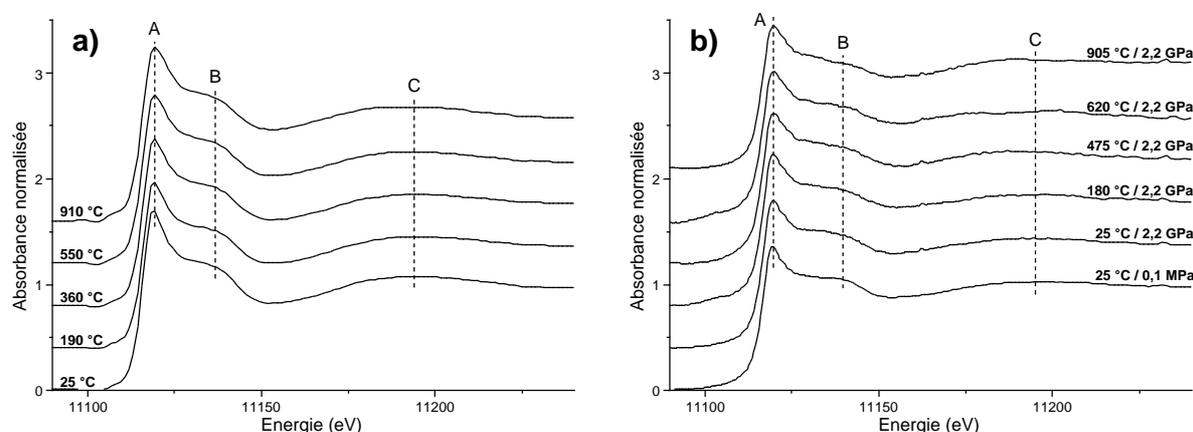


Fig. V.3 – Spectres XANES enregistrés au seuil *K* du germanium pour un verre de type $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$, (a) entre 25 et 910 °C à pression ambiante ; (b) entre 25 et 855 °C à 2,2 GPa.

Sur la Figure V.3a, le spectre XANES enregistré à 25 °C traduit une coordinence moyenne de 4 pour le germanium (voir Fig. V.2b). L'échantillon est alors porté progressivement à haute température. Les différents spectres XANES enregistrés au cours de la montée en température, à 190, 360, 550 et 910 °C, ne présentent aucun changement significatif au niveau des trois caractéristiques spectrales principales (A, B et C). Par ailleurs

au cours de l'augmentation de la température, l'état liquide est atteint aux alentours de 800 °C ; l'échantillon s'écoulant de manière fluide à 910 °C. Par conséquent, l'effet de la température, et plus précisément de la relaxation structurale du verre, n'affecte pas de façon majeure la coordinence moyenne du germanium, ce dernier restant essentiellement en coordinence 4 à l'état liquide.

La Figure V.3b présente des spectres XANES enregistrés pour le verre NaGaGe₃O₈ au seuil *K* du germanium, à 25°C / 0,1 MPa et à 25°C / 2,2 GPa. Ces deux spectres présentent des allures pratiquement identiques, notamment au niveau des caractéristiques spectrales notées A, B et C. Une telle similitude suggère donc un environnement structural à courte distance autour du germanium particulièrement peu affecté par les effets de pression (au moins jusqu'à 2,2 GPa). Après compression de l'échantillon jusqu'à 2,2 GPa, ce dernier est porté progressivement à haute température jusqu'à l'état liquide ; la fusion du verre étant vérifié visuellement en fin d'expérience. Différents spectres XANES sont alors enregistrés pour des températures de 180, 475, 620 et 905 °C (voir Fig. V.3b). De même qu'à pression ambiante, les différentes caractéristiques spectrales (A, B et C) ne présentent aucune variation significative au cours de la montée en température. Pour une pression de 2,2 GPa, l'environnement structural local du germanium n'est donc pas affecté de façon majeure par les effets de température et de relaxation structurale du verre.

2.2. Composé NaGaGe₃O₈ hydraté

Deux séries d'expérience ont été réalisées en utilisant un système de cellule à enclumes diamants de type Bassett. Ces expériences ont pour objectif la caractérisation structurale d'un échantillon de composition NaGaGe₃O₈ à l'état liquide et en milieu aqueux. La caractérisation de l'échantillon est effectuée par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils *K* du gallium et du germanium. Les acquisitions de spectres XANES sont effectuées en mode transmission sur les spectromètres 11-2 (SSRL) et D11 (LURE) pour l'étude du gallium et du germanium, respectivement. Dans les deux cas, les caractéristiques expérimentales des spectromètres, liées d'une part au mode d'enregistrement par transmission, et d'autre part à la taille relativement importante du faisceau incident (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns), nécessitent d'effectuer un type de chargement particulier du verre de départ. En effet, pour une valeur donnée de la concentration de l'élément sondé, ainsi que de la densité de l'échantillon, le mode d'enregistrement par transmission nécessite un ajustement de l'épaisseur totale de matière afin d'optimiser la

qualité des spectres d'absorption des rayons X (voir Teo 1986). Par ailleurs, l'échantillon étudié doit être relativement homogène à l'échelle de la résolution spatiale du faisceau incident.

Pour chaque expérience, l'échantillon de verre ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$) est donc chargé sous forme de poudre afin d'augmenter la quantité de matière dans un joint en rhénium ; ce dernier ayant une épaisseur de 200 μm et possédant une chambre à échantillon de 500 μm de diamètre. Après tassement de la poudre, une micro goutte d'eau distillée est introduite par capillarité dans les interstices. Le volume de la phase aqueuse (milieu transmetteur de pression) est alors largement minoritaire par rapport à la phase solide. La pression hydrostatique obtenue au cours du chauffage est donc peu élevée ; très probablement inférieure à 500 MPa en se basant sur la faible déformation du joint en rhénium en fin d'expérience. Par ailleurs dans ces proportions, l'état de miscibilité complète entre les deux phases est obtenu pour des valeurs de température proche de la température de fusion du verre. L'échantillon présente alors un aspect particulièrement homogène dans les conditions *in situ*.

Les différents spectres XANES enregistrés aux seuils K du gallium et du germanium pour l'échantillon $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$ sont présentés sur les Figures V.4a et b, respectivement.

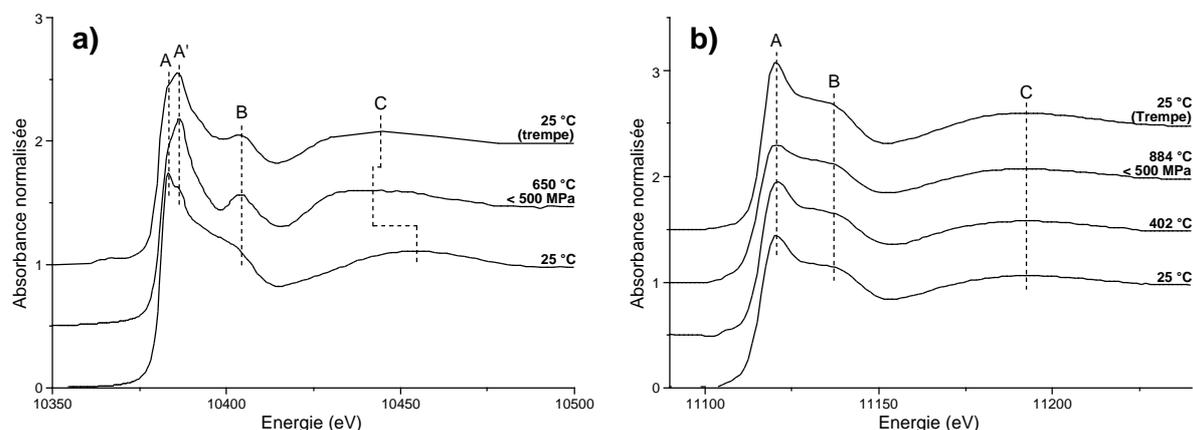


Fig. V.4 – Spectres XANES enregistrés pour un verre de type $\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$ à des pressions inférieures à 500 MPa, (a) au seuil K du gallium, entre 25 et 650 °C ; (b) au seuil K du germanium entre 25 et 884 °C.

Sur la Figure V.4a, le spectre XANES enregistré à température ambiante correspond à l'échantillon anhydre de départ. Ce spectre traduit une coordinence moyenne de 4 pour le gallium (voir Fig. V.2a). Un spectre XANES est ensuite enregistré à 650 °C, pour une pression inférieure à 500 MPa. Dans ces conditions, le spectre XANES présente

d'importantes modifications. En effet, les résonances notées A et A' présentent une inversion de leurs intensités relatives. De plus, la raie blanche s'affine et la position en énergie de la première oscillation EXAFS (C) présente un décalage de plus de 10 eV vers les faibles énergies. En se basant sur les spectres XANES théoriques calculés au seuil K du gallium (voir Fig. V.1a), ces modifications correspondent clairement à un changement de l'arrangement structural local du gallium. Plus particulièrement, le gallium passe d'une coordinence moyenne de 4 dans le verre anhydre, vers une coordinence moyenne de 6 à 650 °C. Par ailleurs, la résonance B présente une intensité particulièrement importante. L'approche théorique de spectre XANES au seuil K de Ga permet d'attribuer, en majeure partie, cette résonance à des phénomènes de diffusion multiple liés à la présence d'atomes seconds/troisièmes voisins en environnement cristallin. Par conséquent, il est probable qu'en présence d'eau, l'échantillon de NaGaGe₃O₈ ait recristallisé juste au-dessus de sa température de transition vitreuse, aux alentours de 650 °C ; suggérant ainsi que l'état liquide proprement dit n'ait pas été atteint au cours de cette expérience.

La Figure V.4b présente différents spectres XANES enregistrés au seuil K du germanium pour le composé NaGaGe₃O₈. Le spectre correspondant à l'échantillon de départ (25 °C) traduit la présence de germanium en coordinence 4 dans le verre anhydre (voir Fig. V.2b). Lors de l'augmentation de la température, les spectres XANES enregistrés à 402 et 884 °C (miscibilité complète) ne présentent aucune variation majeure des différentes caractéristiques spectrales (notées A, B et C). Seule une légère atténuation de la raie blanche traduit l'augmentation de l'agitation thermique au sein de l'échantillon. De même, le spectre XANES correspondant à l'échantillon trempé reste très similaire au spectre XANES enregistré *in situ*. Par conséquent, l'environnement structural à courte distance autour du germanium n'est pas affecté de manière significative par la teneur en eau, tant à l'état vitreux que dans des conditions de haute température.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des expériences visant à caractériser le comportement d'éléments formateurs de réseau analogues (gallium et germanium) dans un système de type albite ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$). Dans les conditions ambiantes de température et de pression, ces deux éléments apparaissent principalement en coordinence 4. De plus, nous avons montré qu'à l'état liquide (conditions de haute température), le germanium reste exclusivement en coordinence 4 dans ce type de système. De la même manière, les expériences effectuées en presse « Paris-Edinburgh » montrent que la pression couplée à la température (environ 900 °C et 2,2 GPa) n'affecte en rien la structure locale autour du germanium. Enfin, des expériences réalisées en cellule à enclumes diamants ont permis de montrer que la teneur en eau du système à l'état liquide *in situ* n'affecte pas non plus la structure locale autour du germanium ; ce dernier restant exclusivement en coordinence 4 dans le liquide hydraté.

Chapitre VI :

Discussion

1. Spéciation

1.1. Conditions ambiantes de température et de pression

1.1.1. Effets de la polymérisation

Dans le cas de verres sodiques, une analyse couplée des parties pré-seuils, XANES et EXAFS des spectres d'absorption des rayons X a permis de mettre en évidence l'effet du degré de polymérisation du réseau vitreux sur l'environnement local du nickel. Ainsi, pour différentes compositions vitreuses de type NS2, NS3, NS4 et albite, le nickel apparaît majoritairement en coordinence 5. Cependant, nous avons pu constater que les forts degrés de polymérisation favorisent significativement la présence d'environnements de type NiO₄. En effet, pour le verre de type albite, les spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel mettent en évidence une coordinence moyenne du nickel de $4,6 \pm 0,2$ (voir Fig. III.9). Pour ce même verre, les spectres EXAFS ont permis d'extraire des distances Ni–O proches de 1,995 Å, alors qu'elles sont d'environ 2,022 Å pour les autres compositions (voir Tab. III.2). De plus, l'état de désordre structural local apparaît beaucoup plus important dans les verres très fortement polymérisés de type albite ($c_3 = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$). Cependant, dans les verres dépolymérisés de silicate de sodium, le désordre augmente nettement lorsque le degré de polymérisation du réseau diminue ($2,4 \cdot 10^{-4}$, $4,2 \cdot 10^{-4}$ et $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$ pour les verres de type NS4, NS3 et NS2, respectivement).

L'étude de spectres XANES, enregistrés au seuil *K* du zirconium pour trois verres de type NS3, albite et haplorhyolite (Zr-2000 ppm), suggère que le degré de polymérisation n'affecte pas de manière significative l'environnement structural direct du zirconium (Fig. IV.1). En se basant sur l'étude de Farges et Rossano (2000), le zirconium est donc localisé majoritairement en site octaédrique de type ZrO₆ dans ce type de verre. Cependant, une approche par spectroscopie EXAFS nous a permis de mettre en évidence une diminution significative des distances interatomiques Zr–O lorsque le degré de polymérisation du verre augmente (Fig. IV.3). En effet, les distances Zr–O moyennes sont de 2,11 Å pour le verre de type NS3, alors qu'elles sont d'environ 2,09 Å pour les verres d'albite et d'haplorhyolite. Ces résultats suggèrent donc une coordinence moyenne du zirconium légèrement plus importante dans les verres faiblement polymérisés. Il est alors possible d'envisager la présence, en faible proportion, d'environnements de type ZrO₇ et ZrO₈. De plus, nous pouvons noter une

influence significative du degré de polymérisation sur le désordre structural local autour du zirconium, ce dernier étant toutefois relativement faible. En effet, le paramètre anharmonique c_3 est égal à $1,8(5).10^{-4} \text{ \AA}^3$ pour le verre de type NS3, alors qu'il est d'environ $3,0(5).10^{-4} \text{ \AA}^3$ pour les verres d'albite et d'haplorhyolite. Par ailleurs, aucune différence significative n'est observée entre ces deux verres fortement polymérisés, tant au niveau de la coordinence du zirconium, que du désordre structural local. Pour ce type de verre, les variations de composition chimiques ne semblent donc pas jouer un rôle majeur sur la spéciation du zirconium.

Pour le nickel autant que pour le zirconium, les variations de composition chimique entre des verres de type NS3, albite ou haplorhyolite n'ont pas mis en évidence de modification significative du point de vue de leurs spéciations. Cependant, le degré de polymérisation du réseau vitreux affecte sensiblement leurs environnements structuraux respectifs. En effet, pour ces deux éléments, nous pouvons constater une diminution de la coordinence moyenne, couplée à une augmentation de l'état de désordre local, lorsque le degré de polymérisation augmente.

Les différences de viscosité entre les verres fortement polymérisés (albite et haplorhyolite) et les verres dépolymérisés (NS2, NS3 et NS4) sont généralement corrélées à des différences de diffusivité pour la plupart des éléments (Chakraborty 1995). D'une manière générale, la diffusivité des éléments diminue lorsque la viscosité augmente. Ainsi, pour des vitesses de trempe identiques lors de la synthèse, les verres fortement polymérisés peuvent être considérés comme « plus représentatifs » de la structure du liquide à haute température. Dans le cas du nickel, une telle hypothèse suggère alors plutôt une coordinence 4 à l'état liquide, en se basant sur la spéciation du nickel dans le verre d'albite à température ambiante ($4,6 \pm 0,2$). De la même façon, le zirconium tendrait vers une coordinence 6 dans les liquides silicatés, en se basant sur les verres d'albite et d'haplorhyolite ; des coordinences plus fortes (type ZrO_7 et/ou ZrO_8) étant légèrement favorisées dans les verres dépolymérisés à température ambiante.

1.1.2. Effets de la concentration

Nous avons ensuite tenté d'estimer l'effet de la concentration en nickel dans différents types de verres alcalins. Pour un verre de type NS3, une analyse de spectres EXAFS montre qu'une variation de la teneur en nickel de 2000 ppm à 2,0 p.% n'impose pas de modifications

significative dans l'environnement structural local des atomes de nickel (Fig. III.17). En effet, les distances interatomiques Ni–O et l'état de désordre local ne sont pas directement affectés par les variations de concentration en nickel. Cependant, la même analyse effectuée pour un verre de type albite (Fig. III.20) met en évidence une augmentation des distances Ni–O proche de 0,01 Å lorsque la teneur en nickel passe d'environ 2000 ppm à 2,0 p.%. De plus, pour une telle augmentation de la teneur en nickel, le paramètre anharmonique (c_3) varie de $8,5(5) \cdot 10^{-4}$ à $2,1(5) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$; traduisant ainsi un état de désordre structural local environ quatre fois moins important dans le cas du verre fortement concentré.

Notons aussi que dans le verre de type NS3, l'environnement à moyenne distance autour des atomes de nickel est essentiellement constitué d'atomes de silicium seconds voisins, indépendamment de la teneur en nickel (Fig. III.18). En revanche, dans le verre de type albite, les atomes de silicium sont en grande partie remplacés par des atomes de nickel lorsque la teneur totale en nickel passe de 2000 ppm à 2,0 p.% (Fig. III.21). Une telle observation suggère donc un effet significatif de la concentration en nickel dans les compositions fortement polymérisées. Cet effet se traduit principalement par une polymérisation du nickel dans le verre, faisant ainsi apparaître des « domaines denses » ; en accord avec les observations faites dans les études de Cormier *et al.* (1999) et de Galois *et al.* (2000).

En utilisant la théorie des forces de liaisons électrostatiques « Bond Valence » (Brown et Altermatt 1985) couplée à la seconde loi de Pauling, il est possible de proposer des modèles structuraux traduisant les informations obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'environnement à courte et moyenne distance autour du nickel. La Figure VI.1a propose un modèle de la structure locale du nickel dans le cas d'un verre de type NS3 ou albite faiblement concentré (~ 2000 ppm de nickel). Dans ce cas, l'environnement moyen du nickel, au-delà de l'enveloppe d'atomes d'oxygène premiers voisins, est essentiellement constitué d'atomes de sodium et de silicium. Parallèlement, la Figure VI.1b propose un modèle structural générique pour un verre d'albite plus fortement concentré en nickel (~ 2 p.%). Dans ce cas, l'environnement d'atomes seconds voisins inclut des atomes de sodium, de silicium, mais aussi de nickel. Concernant les verres de type albite, chaque atome de silicium peut être remplacé par un atome d'aluminium formateur de réseau ($s = 0,77 \text{ uv}$) et un atome de sodium.

Ces deux modèles structuraux mettent en évidence la présence d'atomes d'oxygène non-pontants dans les verres de type albite (théoriquement 100 % polymérisés). Ces atomes d'oxygène non-pontants sont en liaison avec les atomes de nickel, signifiant que ce dernier joue un rôle dépolymérisateur au sein de la structure. Notons par ailleurs que les atomes d'oxygène non-pontants sont introduits au sein de la structure lors de la synthèse des verres, le nickel étant généralement rajouté à la composition de départ sous forme d'oxyde (NiO).

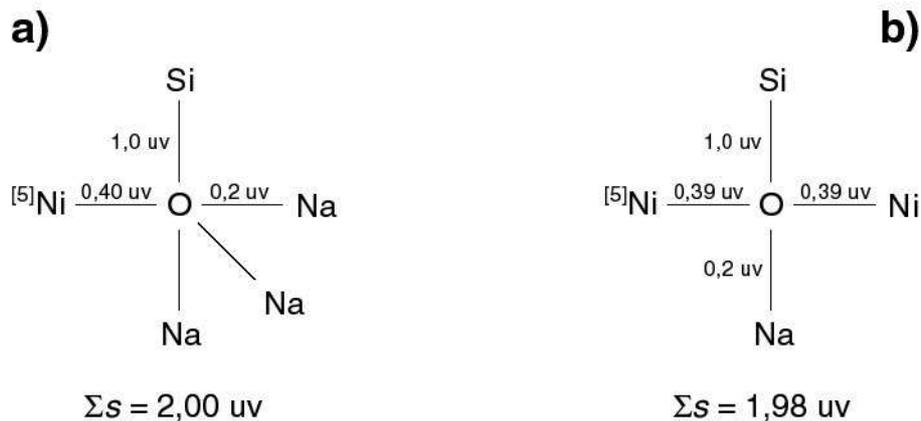


Fig. VI.1 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des verres de type, (a) NS3 ou albite (Ni-2000 ppm) ; (b) albite (Ni-2 p.%).

Indépendamment du degré de polymérisation du verre, l'environnement structural à courte distance du nickel, en particulier sa coordinence moyenne, est relativement peu affecté par les variations de concentration en nickel (pour des teneurs maximales d'environ 2 p.%). Cependant, bien que l'environnement structural à moyenne distance (enveloppe d'atomes seconds voisins) ne soit pas significativement affecté par les variations de concentration dans les verres dépolymérisés, il présente de larges modifications dans le cas de verres fortement polymérisés. Ces derniers faisant apparaître une répartition hétérogène du nickel, sous la forme possible de domaines denses relativement ordonnés, comme suggéré par les travaux de Cormier *et al.* (1999) et de Galois *et al.* (2000).

1.1.3. Effets de la teneur en eau

La teneur en eau des verres silicatés joue un rôle majeur sur l'environnement structural local du nickel. L'étude de Farges *et al.* (2001b) met en évidence une tendance prononcée vers la coordinence 6 pour les fortes teneurs en eau. Plus particulièrement, pour les compositions fortement polymérisées de type albite, le changement de coordinence est très net lorsque la teneur en eau atteint environ 4 p.%. Cependant, ce changement de coordinence

traduit essentiellement un phénomène de nanocristallisation du nickel dans une phase de type phyllosilicate hydraté. En revanche, dans des compositions dépolymérisées (de type NS3), l'augmentation de la teneur en eau tend à favoriser progressivement le nickel en coordinence 6 en environnement amorphe.

Afin de mieux comprendre les différences observées au niveau de la spéciation du nickel pour ces différents types de compositions vitreuses, nous avons effectué une synthèse de verre d'albite hydraté (contenant 8 à 9 p.% d'eau), avec des conditions de trempe de l'ordre de 400 °C/s pour la partie la plus externe de l'échantillon. Cette synthèse a été réalisée par Max Wilke à l'Institut de Minéralogie de l'Université d'Hannovre (Allemagne). L'échantillon ayant été synthétisé dans une capsule de platine de 4 mm de diamètre (voir détails Chapitre I), la vitesse de trempe est estimée à environ 300 °C/s pour la partie interne. Une découpe transversale met alors en évidence une zonation très nette entre le bord et le centre de l'échantillon (voir Fig. III.23). En bordure d'échantillon, le verre est d'aspect brun - translucide, alors qu'au centre, il présente un aspect verdâtre et opaque. Pour ces différentes zones, des analyses par microsonde électronique et par spectroscopie Raman ont permis de vérifier l'homogénéité de répartition du nickel et de l'eau. Une telle variation de couleur entre la périphérie et la partie centrale de l'échantillon suggère alors une modification de la structure locale autour du nickel. En effet, l'analyse des spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour ces deux zones met en évidence une coordinence moyenne de $5,2 \pm 0,2$ en périphérie de l'échantillon, et de $5,7 \pm 0,2$ pour la partie centrale (voir Fig. III.25). Ces changements de coordinence sont validés par une étude de la partie EXAFS des spectres d'absorption, mettant en évidence des distances Ni-O de 2,04 Å en bordure d'échantillon, et de 2,11 Å au centre ; l'état de désordre structural étant similaire dans les deux cas ($c_3 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$ et $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$, respectivement). Par ailleurs, au centre de l'échantillon, l'analyse des spectres EXAFS a permis de détecter la présence d'atomes de nickel seconds voisins en environnement cristallin, en accord avec la présence de nanocristaux nickélifères dans ce type de verre (Farges *et al.* 2001b).

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que les phénomènes de nanocristallisation du nickel dans les verres alcalins hydratés sont essentiellement liés à la vitesse de trempe lors de la synthèse de l'échantillon. Par ailleurs, si pour des compositions de type NS3, le nickel se trouve essentiellement en coordinence 6, plus ou moins complexé par des molécules d'eau ou des groupements OH (voir Farges *et al.* 2001b), il n'en est pas de même pour des

compositions fortement polymérisées de type albite. Les résultats suggèrent donc une spéciation *in situ* du nickel différente, selon que la matrice hydratée est de type NS3 ou albite. En effet, lorsque les vitesses de trempe sont suffisamment rapides pour éviter toute recristallisation, le nickel apparaît en coordinence 6 dans des verres dépolymérisés de type NS3, alors qu'il apparaît majoritairement en coordinence 5 dans des verres fortement polymérisés de type albite.

Dans le cas du zirconium, l'effet de la teneur en eau des échantillons vitreux est largement plus modéré que dans le cas du nickel. Pour des verres hydratés de type albite et haplorhyolite (Zr-2000 ppm), les différents spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium présentent toutefois des modifications sensibles avec la teneur en eau. Notamment, nous pouvons observer une intensification significative de la résonance B (voir Fig. IV.5 et IV.9) au niveau du seuil d'absorption, suggérant un léger effet de relaxation structurale lorsque la teneur en eau augmente, en accord avec l'étude de Farges et Rossano (2000). Plus précisément, cette caractéristique spectrale suggère une structure à moyenne distance, autour du zirconium, légèrement plus ordonnée. Par ailleurs, l'analyse des spectres EXAFS (Fig. IV.7 et IV.11), pour des verres de type albite et haplorhyolite, ne suggère pas de modification significative au niveau des distances interatomiques Zr-O, ou encore de l'état de désordre structural local du zirconium lorsque la teneur en eau des verres varie d'environ 0 à 8 p.%.

L'eau a donc un effet très différent concernant l'environnement structural du nickel et du zirconium dans les verres silicatés. Notamment, la teneur en eau modifie dramatiquement l'environnement local du nickel (la vitesse de trempe jouant un rôle prépondérant sur sa spéciation), alors que l'environnement du zirconium est particulièrement peu affecté. Une telle sensibilité du nickel vis-à-vis de l'eau, en particulier sa forte tendance à la cristallisation en phase de type phyllosilicate hydraté, suggère fortement la présence de groupement OH ou de molécule d'eau dans son environnement direct. Cependant, les verres hydratés dépolymérisés favorisent nettement la coordinence 6 à l'état liquide à pression ambiante (Farges *et al.* 2001b), alors que les verres hydratés fortement polymérisés favorisent la coordinence 5. La théorie des « Bond Valence » permet alors de proposer des modèles structuraux concernant l'environnement local du nickel. Pour ces modèles, les forces de liaisons des groupements OH et des molécules d'eau sont d'environ 0,7 uv et 0,2 uv, respectivement (Brown 1992). Dans le cas d'un verre hydraté de type NS3 (Fig. VI.2a), il est possible d'envisager un atome de silicium second voisin, ainsi qu'un proton formant un

groupement hydroxyle avec l'oxygène premier voisins (voir Farges *et al.* 2001b). En revanche, la présence d'un groupement OH dans l'environnement direct du nickel au sein d'un verre hydraté de type albite n'est pas probable. En effet, la force de liaison du nickel en coordinence 5 ($s \approx 0,4 \text{ uv}$) est trop importante pour autoriser une force de liaison supplémentaire de $0,7 \text{ uv}$. Toutefois, il est possible de considérer des atomes de silicium, de sodium ainsi qu'une molécule d'eau distante (voir Fig. VI.2b). Pour ce modèle, les forces de liaisons pour les atomes de sodium et pour les molécules d'eau sont du même ordre de grandeur. Il est donc possible d'envisager une substitution de ces deux espèces chimiques dans l'environnement structural à moyenne distance autour du nickel.

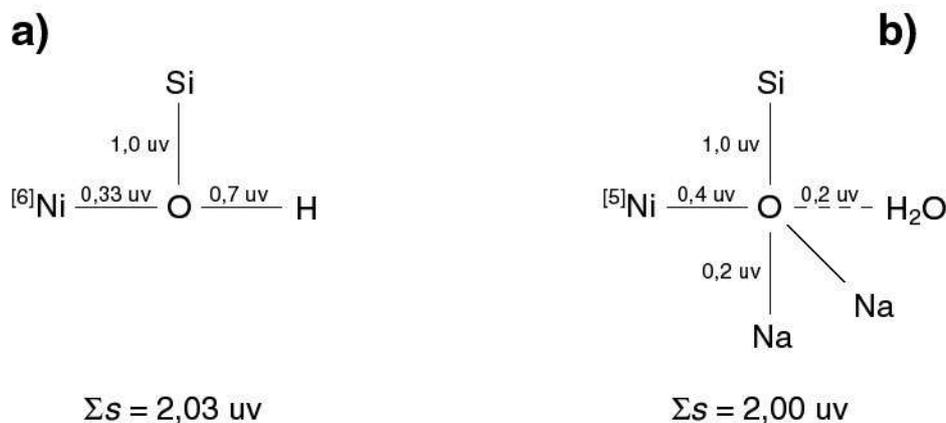


Fig. VI.2 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des verres hydratés de type, (a) NS3 ; (b) albite.

De telles interactions entre l'eau et le nickel dans les verres silicatés laissent supposer que cet élément peut être mobilisé de manière significative par la phase aqueuse lors du processus d'exsolution de l'eau au cours de l'ascension de magmas volcaniques calco-alcalins. Le zirconium en revanche ne présente que peu de modifications avec la teneur en eau des verres silicatés. L'eau ne semble donc pas intervenir dans son environnement structural direct. Cependant, cette faible affinité avec l'eau permet de caractériser « indirectement » l'état de la structure du verre à moyenne distance. En particulier, nous avons pu observer une légère diminution de l'état de désordre de la structure globale des verres fortement polymérisés (de type albite et haplorhyolite) lorsque la teneur en eau augmente. De telles observations sont en accord avec les travaux de Kohn *et al.* (1998).

1.2. Conditions de haute température

Les expériences réalisées à haute température ont permis de mettre en évidence les effets de la relaxation structurale de différents types de verres sur l'environnement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau. Notamment, les spectres XANES enregistrés au seuil K du germanium pour un verre d'albite analogue ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$) montrent que le germanium, initialement en coordinence 4 à température ambiante, reste majoritairement en coordinence 4 à l'état liquide (voir Fig. V.3a) ; l'expérience ayant été réalisée jusqu'à 910 °C, bien au-delà de la température de transition vitreuse. Un tel résultat suggère donc que l'environnement structural local du silicium dans les verres silicatés ne présente pas de modification majeure due à la relaxation structurale à haute température, en accord avec les observations faites par Résonance Magnétique Nucléaire (Stebbins 1995).

En revanche, les spectres XANES enregistrés au seuil K du nickel pour différents verres et liquides silicatés mettent en évidence d'important changement dans l'organisation structurale à courte et moyenne distance autour du nickel. En particulier, les résultats basés sur l'analyse des pré-seuils et des spectres XANES pour un verre fortement dépolymérisé de type NS2 (Ni-2000 ppm) mettent en évidence un changement de la coordinence moyenne du nickel, qui passe de 5 dans le verre vers 6 dans le liquide surfondu (entre 550 et 750 °C environ). De plus, dans cette gamme de température, les spectres XANES mettent en évidence la présence d'atomes de nickel seconds voisins en environnement cristallin de type bunsénite (NiO). Cependant, le nickel passe clairement en coordinence 4 à l'état liquide proprement dit (jusqu'à 1030 °C ; voir Fig. III.38a et III.41a), en accord avec l'étude de Farges *et al.* 1994.

Dans le cas d'un verre de type albite contenant 2000 ppm de nickel, la température semble avoir un effet plus modéré (voir Fig. III.38b et III.41b). En effet, pour des températures de l'ordre de 1100 °C, aucune modification significative de la coordinence du nickel n'est observée. De même qu'à température ambiante, le nickel est donc essentiellement réparti en site de type NiO_5 et NiO_4 ; sa coordinence moyenne étant de $4,6 \pm 0,2$. Cependant, bien que l'échantillon ait visiblement fondu en cours d'expérience, il est possible que la structure n'ait pas été totalement relaxée du fait de l'importante viscosité de cette composition. En effet, selon la vitesse de trempe mise en jeu, la température de transition vitreuse d'un verre d'albite est relativement importante, typiquement comprise entre 800 et 900 °C (Richet et Bottinga 1995). Ceci permettait d'expliquer l'importante stabilité de la coordinence du nickel observée entre 25 °C et 1100 °C.

Par ailleurs, une étude à haute température par « quick-XANES » a été réalisée pour un échantillon vitreux de type NS3 contenant 8 p.% d'eau et 2 p.% de nickel. Pour ce mode d'acquisition, l'enregistrement d'un spectre nécessite moins de trois minutes. Ainsi, l'échantillon a été porté à l'état liquide (jusqu'à 910 °C) moins de 5 minutes au total. Cependant, en se basant sur les études effectuées sur les verres hydratés à température ambiante, le spectre XANES enregistré au seuil *K* du nickel pour l'échantillon trempé met en évidence une très large déshydratation de l'échantillon. En effet, le nickel se trouve initialement en coordinence 6, alors qu'à la trempe, sa coordinence moyenne est de $4,9 \pm 0,2$. Par ailleurs, nous pouvons constater une coordinence moyenne du nickel de $4,1 \pm 0,2$ dans le liquide silicaté déshydraté à 910 °C.

Par conséquent, pour les différentes compositions chimiques abordées, le nickel montre une tendance générale à passer d'une coordinence 5 à l'état vitreux vers une coordinence 4 à l'état liquide. La Figure VI.3 propose alors un modèle structural à courte et moyenne distance autour du nickel dans les liquides silicatés à haute température, basé sur la théorie des « Bond Valence ». Pour ce modèle, les valeurs des forces de liaisons correspondent à des températures proches de 1000 °C (Brown et Altermatt 1985). Le nickel étant localisé en site tétraédrique, les atomes d'oxygène premiers voisins sont, en moyenne, liés à un atome de silicium et trois atomes de sodium (Fig. VI.3a). Notons cependant que le remplacement d'un atome de silicium par un atome d'aluminium implique l'ajout d'un atome de sodium, en position de compensateur de charge, dans l'environnement direct de l'oxygène (Fig. VI.3b).

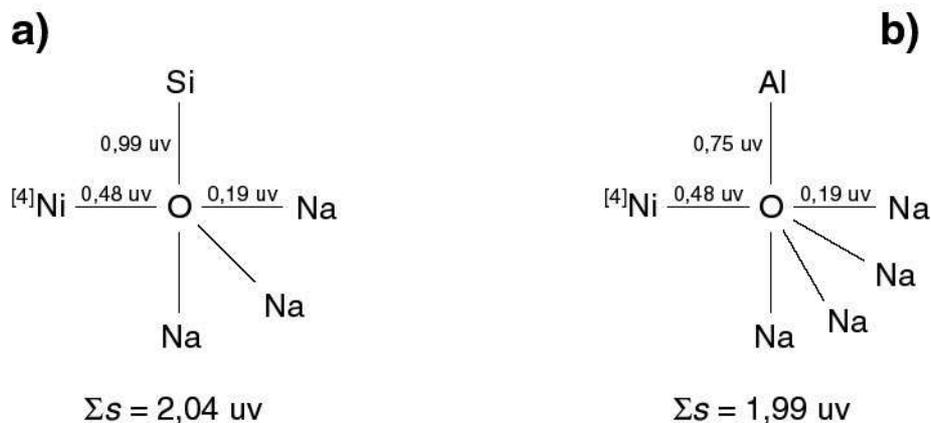


Fig. VI.3 – Modèles structuraux selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des liquides silicatés à haute température, basés sur la présence d'atomes seconds voisins de silicium (a), ou d'aluminium (b).

1.3. Conditions de haute température et de haute pression

Le comportement du germanium dans un verre de type albite analogue ($\text{NaGaGe}_3\text{O}_8$) a été caractérisé par spectroscopie XANES à haute température et haute pression. Deux expériences ont alors été réalisées. D'une part, l'utilisation d'une presse de type « Paris-Edinburgh » a permis de caractériser l'échantillon en milieu anhydre jusqu'à 905 °C et 2,2 GPa. D'autre part, l'utilisation d'un système de cellule à enclumes diamant a permis une caractérisation en milieu aqueux, jusqu'à 884 °C et 500 MPa environ. Dans les deux cas, les résultats mettent en évidence une coordinence moyenne de 4 pour le germanium, indépendamment de la pression, de la température ou encore de la présence d'eau dans l'échantillon. En particulier, les différents spectres XANES enregistrés ne présentent aucune modification majeure entre le liquide anhydre et le liquide hydraté. Un tel résultat suggère donc un environnement à moyenne distance autour du germanium peu ou pas affecté par la présence d'eau dans les magmas. En effet, bien que les protons ne soient pas directement détectables par spectroscopie d'absorption des rayons X, la présence d'eau (OH et/ou H_2O) dans l'environnement direct du germanium tendrait à dépolymériser le réseau, et ainsi à modifier l'organisation structurale à moyenne distance. Par analogie, ces résultats suggèrent donc une stabilité importante de l'environnement structural du silicium à courte distance dans les verres et liquides silicatés hydratés. Toutefois, la présence d'eau dans l'environnement direct du germanium ne peut être exclue de manière catégorique, et une étude plus précise par spectroscopie EXAFS de l'environnement atomique « seconds voisins » autour du germanium dans des liquides hydratés reste nécessaire.

Dans le cas du zirconium, nous avons réalisé l'étude d'un verre anhydre de type NS3 à haute température et haute pression, en utilisant un système de presse « Paris-Edinburgh ». Les conditions atteintes en cours d'expérience sont de l'ordre de 1200 °C et 5 GPa. Différents spectres XANES enregistrés au seuil *K* du zirconium ont alors permis de caractériser l'environnement structural local du zirconium dans le liquide silicaté *in situ*. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, la coordinence du zirconium est légèrement supérieure à 6 dans un verre silicaté de type NS3 (voir Fig. IV.3). En se basant sur le spectre XANES enregistré dans les conditions ambiantes, il est alors possible d'interpréter le spectre XANES enregistré *in situ*. Ce spectre traduit une coordinence moyenne du zirconium sensiblement inférieure à la coordinence moyenne observée dans les conditions ambiantes. Ainsi, le zirconium apparaît essentiellement en coordinence 6 à 1200 °C et 5 GPa (voir Fig. IV.12b). Cet élément ne présente donc pas de modification majeure au niveau de

son environnement structural à courte distance dans les gammes de température et de pression étudiées. Les images « figées » données par les différents verres peuvent donc être, en première approximation pour le zirconium, représentatives des conditions *in situ* de magmas silicatés.

Les différentes expériences réalisées en cellule à enclumes diamant ont permis de déterminer la spéciation du nickel dans différents types de magmas hydratés à haute température et haute pression. Deux expériences ont été réalisées pour un composé vitreux dépolymérisé de type NS3. Les températures atteintes en cours d'expérience sont de l'ordre de 700 à 900 °C, pour des pressions inférieures à 500 MPa. Dans les deux cas, les informations extraites des pré-seuils et des spectres XANES, enregistrés au seuil *K* du nickel, ont permis de mettre en évidence une coordinence moyenne de 4 pour le nickel dans les magmas hydratés *in situ*. Par ailleurs, une troisième expérience a été réalisée pour un verre fortement polymérisé de type haplorhyolite, saturé en eau, et contenant environ 1,3 p.% de nickel. Pour cette expérience, les conditions températures étaient de 780 °C pour une pression d'environ 520 MPa. Dans ce cas, les spectres XANES enregistrés au seuil *K* du nickel traduisent également une coordinence moyenne de 4 pour le nickel.

Ces résultats montrent que les différents états de coordinence du nickel dans des verres silicatés hydratés en conditions ambiantes ne sont pas représentatifs de l'état structural *in situ*. En effet, dans un verre dépolymérisé hydraté de type NS3, le nickel se trouve principalement en coordinence 6, alors que dans des verres hydratés fortement polymérisés de type albite, il apparaît principalement en coordinence 5. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la coordinence du nickel dans les liquides silicatés hydratés est identique à celle observée dans les liquides silicatés anhydres. Par conséquent, aucune interaction directe entre l'eau et le nickel dans les liquides silicatés *in situ* ne peut être clairement mise en évidence. Dès lors, l'environnement structural du nickel à courte et à moyenne distance peut être décrit comme dans le cas des systèmes silicatés anhydres (voir Fig. VI.3). Par analogie, une telle hypothèse pourrait alors suggérer une interaction relativement faible entre l'eau et le fer dans les magmas calco-alcalins naturels.

Cependant, la présence d'eau sous forme moléculaire dans l'environnement local du nickel ne peut être exclue de manière catégorique ; les protons ne pouvant être détectés directement par spectroscopie d'absorption des rayons X. De plus, l'hypothèse de la présence

d'eau dans l'environnement direct du nickel est soutenue par les importants réarrangements structuraux observés autour du nickel lors de la trempe de verres silicatés hydratés. La théorie des « Bond Valence » permet alors de proposer un modèle structural impliquant la présence d'eau dans l'environnement proche du nickel (voir Fig. VI.4). Ce modèle est basé sur la présence de molécules d'eau, et non de groupement OH autour du nickel. En effet, la présence de groupements OH ne peut être envisagée lorsque le nickel se trouve en coordinence 4 ($s \approx 0,48 \text{ uv}$). Dans ce cas les atomes d'oxygène autour du nickel seraient « surliés » ; la somme des forces de liaisons autour du nickel étant largement supérieure à 2.

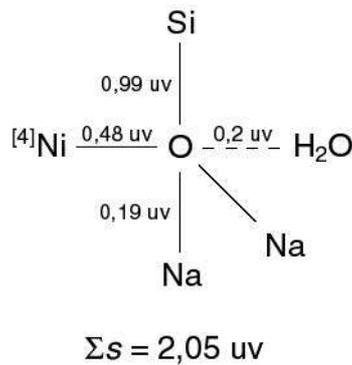


Fig. VI.4 – Modèle structural selon la théorie des « Bond Valence » pour l'environnement du nickel dans des liquides silicatés hydratés de type NS3 ou haplorhyolite à haute pression et haute température.

2. Propriétés des magmas hydratés

2.1. Coefficient de partage « eau/magma » du nickel

Au cours de cette étude, deux expériences réalisées en cellule à enclumes diamant nous ont permis de déterminer le coefficient de partage « eau/magma » du nickel. Les systèmes étudiés sont de type albite et haplorhyolite, disposés dans une solution aqueuse chlorée dopée en nickel (NiCl_2 -0,35 M). Les teneurs en nickel des phases aqueuses et silicatées, déterminées *in situ* et/ou après équilibration, sont alors basées sur l'interprétation couplée de spectres μ -XANES (saut d'absorption), μ -SXRF et μ -PIXE. Dans le cas de l'échantillon de type albite, la solution aqueuse s'est fortement appauvrie en nickel, passant de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ dans la solution de départ, à $1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ dans la solution finale. De plus, la concentration en nickel du verre trempé, après cyclage à 880 °C et 1,15 GPa, est de 1,39 p.% ; largement en dessous de la saturation en nickel du verre. Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon de type haplorhyolite, équilibré à 780 °C et 520 MPa, la solution aqueuse passe d'une concentration initiale en nickel de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, à une concentration finale de $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. De plus, la concentration en nickel du verre trempé est de 1,32 p.%, bien en dessous du niveau de saturation.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de partage « eau/magma » du nickel sont alors $0,23 \pm 0,02$ et $0,22 \pm 0,02$ pour les compositions de type albite et haplorhyolite, respectivement. De tels résultats mettent en évidence une forte affinité du nickel avec la phase silicatée. Cependant, une proportion relativement importante (environ 20 %) de nickel est localisée dans la phase aqueuse. Ce coefficient de partage suggère donc une mobilisation significative du nickel par la phase aqueuse lors des processus de démixtion au cours de la phase d'ascension magmatique. Ce partage permet alors de mieux comprendre la présence de nickel dans les vapeurs et les gaz expulsés dans l'atmosphère, pouvant dans certains cas atteindre près de 1000 g/jour (Symonds *et al.* 1987 ; Taran *et al.* 1995 ; Allen *et al.* 2000). Par ailleurs, un tel partage du nickel entre magma silicaté et phase aqueuse permet d'envisager la présence de minéralisations nickélifères en contexte hydrothermal. Ces résultats soulignent notamment le rôle fondamental que jouent les divers volatils dans les magmas volcaniques au niveau des propriétés de transport de certains éléments comme les métaux de transition. Au même titre que les mécanismes de cristallisation fractionnée, généralement favorisés pour des

compositions basiques relativement peu visqueuses, les mécanismes de « dégazage » des systèmes magmatiques naturels peuvent avoir un impact significatif au niveau des caractéristiques géochimiques des magmas acides plus visqueux.

2.2. Densité *in situ* des magmas hydratés

En couplant l'utilisation d'un système de cellule à enclumes diamant à l'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X (basée sur le saut d'absorption des spectres XANES), nous avons pu effectuer une première tentative de mesure de la densité d'un magma silicaté hydraté *in situ*, à haute température et haute pression. La composition du liquide magmatique étudié est de type haplorhyolite saturée en eau, contenant près de 1,3 p.% de nickel. Pour effectuer la mesure de densité, les sauts d'absorption sont corrigés d'un facteur d'atténuation basé sur le spectre XANES enregistré au seuil *K* du nickel pour l'échantillon trempé après cyclage ; la densité d'un tel échantillon étant estimée à environ 2,3 g/cm³ (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). Nous obtenons alors une densité apparente du magma silicaté proche de 1 g/cm³ pour des conditions de 780 °C et 520 MPa environ.

Les mesures thermodynamiques relatives au volume molaire partiel de l'eau dans les verres silicatés, juste au-dessus de la température de transition vitreuse, permettent de calculer la densité des magmas contenant une certaine quantité d'eau dissoute dans la structure du liquide silicaté (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). Une telle approche permet ainsi d'estimer la densité d'un magma hydraté à 2 g/cm³ environ. Or, la valeur mesurée par spectroscopie d'absorption des rayons X est pratiquement deux fois moins importante. Une telle différence ne peut alors s'expliquer que par la présence d'une quantité relativement importante d'eau supercritique non-dissoute au sein du matériau. Il est en effet possible d'envisager une certaine proportion d'eau moléculaire « immiscible », non connectée au réseau silicaté, qui formerait des clusters ou « nanobulles » à l'échelle nanométrique ; le mélange hétérogène « eau-magma » étant alors de type « émulsion ». Dans cette hypothèse, la limite d'exsolution de l'eau ne concernerait qu'une faible proportion d'eau effectivement dissoute dans le liquide silicaté (probablement sous forme de groupements OH essentiellement liés aux alcalins ; Kohn *et al.* 1998). De plus, la fraction volumique d'eau immiscible au sein du magma évoluerait relativement peu au cours de l'ascension magmatique, par opposition au volume moyen des bulles d'eau, qui évoluerait de manière continue, et probablement non linéaire, depuis la formation du magma jusqu'à la surface.

Dans les conditions expérimentales mises en jeu (780 °C / 520 MPa), la densité de l'eau supercritique est proche de 0,7 g/cm³ (basée sur l'équation d'état de l'eau ; Haar *et al.* 1984 ; Bakker 2002). De plus, la densité du liquide silicaté hydraté proprement dit est proche de 2 g/cm³ (Ochs et Lange 1999 ; Richet *et al.* 2000). Il est alors possible d'effectuer un calcul par combinaison linéaire, de manière à estimer la fraction molaire d'eau « immiscible » nécessaire à un mélange « eau - liquide silicaté » pour obtenir une densité apparente totale proche de 1 g/cm³ :

$$\rho_{\text{eau}} \times x_{\text{eau}} + \rho_{\text{silicate}} \times x_{\text{silicate}} \approx 1 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{avec } x_{\text{silicate}} = 1 - x_{\text{eau}})$$

Nous obtenons alors une fraction molaire x_{eau} de l'ordre de 0,7. La présence d'une telle quantité d'eau moléculaire serait alors en accord avec les travaux de Burnham et Jahns (1962), Paillat *et al.* (1992) ou encore Stalder *et al.* (2000) qui mettent en évidence, par divers procédés expérimentaux, des quantités d'eau largement supérieures à 10 p.% dans des verres silicatés de type albite. Dans l'hypothèse structurale de type « émulsion », une telle quantité d'eau modifierait dramatiquement les propriétés macroscopiques des magmas à haute température et haute pression. En particulier, cette quantité d'eau aurait comme influence une diminution importante de la viscosité du magma, ainsi que de sa densité apparente. Une meilleure connaissance de la densité des magmas silicatés hydratés permettrait aux géophysiciens, par exemple, de mieux modéliser les dynamiques de rupture au sein des chambres magmatiques (Jaupart 1996).

Des mesures préliminaires par spectroscopie d'absorption des rayons X, effectuées sur le spectromètre D11 (LURE) au seuil *K* du germanium pour un composé hydraté de type NaGaGe₃O₈, ont permis d'obtenir une densité d'environ 1,1 g/cm³ pour des températures proches de 880 °C et des pressions inférieures à 500 MPa. Un tel résultat est en bon accord avec la mesure de densité de magma hydraté *in situ* présentée dans ces travaux. Cependant, des mesures complémentaires, optimisées pour la détermination de densités, restent nécessaires afin de conforter plus largement ces résultats. Notamment, la réalisation d'études par spectroscopie XANES « multi-seuils », en mode transmission micro-focalisé, sur des sources synchrotron très stable, aiderait fortement à l'aboutissement de ce travail.

Conclusions générales - Perspectives

L'objectif de cette étude vise à mieux comprendre l'environnement de différents types de cations dans des magmas calco-alcalins hydratés en conditions *in situ*. Nous nous sommes intéressés en particulier à des éléments de transition présentant un comportement compatible comme le nickel, ou incompatible comme le zirconium ; la concentration de ces éléments pouvant atteindre plusieurs dizaines, voire centaines, de ppm dans certains systèmes magmatiques naturels (exemple de la « New Hebrides Central Chain » dans le Sud-Ouest du Pacifique ; Monzier *et al.* 1997). Différentes méthodes d'étude ont été utilisées afin de caractériser des systèmes magmatiques analogues de type silicates de sodium, albite ou haplorhyolite, tant d'un point de vue chimique que structural. Cependant, une large partie de cette étude est axée sur la technique de caractérisation structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Cela nous a amené à développer l'utilisation d'un outil efficace pour le traitement et l'interprétation de spectres EXAFS, la transformation continue en ondelettes de Cauchy (CCWT). En effet, cette méthode d'analyse offre une amélioration considérable de la qualité du traitement du signal. Elle permet notamment de caractériser précisément et de manière directe les différents termes d'amplitude d'un spectre EXAFS, et ainsi d'identifier les différents types d'atomes voisins mis en jeu (Muñoz *et al.* 2003). De plus, nous avons pu développer une approche quantitative du traitement des spectres EXAFS. Cette approche est basée sur le filtrage par CCWT des termes de phase pour différentes contributions EXAFS, l'extraction des déphasages étant généralement effectuée de façon théorique en utilisant le code de calcul FEFF (Rehr *et al.* 1992). Cette méthode permet d'aborder les processus d'ajustement de manière simple et directe. De plus, il en résulte une grande précision concernant la détermination des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les paramètres anharmoniques (inférieure à 10^{-2} Å et 10^{-4} Å³, respectivement, dans les cas favorables). Une telle précision est en grande partie attribuée à l'importante stabilité de l'analyse par CCWT, et en particulier de la méthode d'extraction des arêtes pour la reconstruction du signal filtré.

Par la suite, nous projetons de poursuivre le développement de cette méthode par une étude approfondie des termes de phase, de façon à mieux caractériser les distorsions anharmoniques induites par des conditions de haute température sur les spectres EXAFS. De plus pour la caractérisation de contributions EXAFS, nous projetons de coupler l'analyse quantitative des termes de phase à celle des termes d'amplitude afin de déterminer

précisément les paramètres structuraux tels que la coordinence de l'élément sondé, ou encore le paramètre de Debye-Waller traduisant l'état de désordre structural et/ou thermique du matériau étudié.

La spectroscopie d'absorption des rayons X nous a permis de déterminer la spéciation du nickel, du zirconium, du gallium et du germanium dans des verres et des liquides de type magmas en conditions *in situ*. Notamment, cette étude présente les premiers résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X pour des magmas hydratés (silicatés et analogues) à haute température et haute pression. En plus des informations relatives à la spéciation des éléments étudiés, les différents spectres micro-XANES enregistrés *in situ* nous ont permis de déterminer des propriétés importantes des systèmes magmatiques. Ces propriétés sont essentiellement basées sur la valeur du saut d'absorption des différents spectres XANES ; les sauts d'absorption étant directement fonction de la concentration de l'élément sondé ainsi que de la densité apparente du matériau.

La détermination *in situ* des concentrations en nickel pour des phases silicatées et des phases aqueuses chlorées à l'équilibre, nous a permis en outre de calculer les valeurs de coefficients de partage « eau/magma » pour cet élément. Les résultats mettent en évidence une grande affinité du nickel pour la phase silicatée. Cependant, les coefficients de partage « eau/magma » du nickel sont de $0,23 \pm 0,02$ et $0,22 \pm 0,02$ pour des systèmes hydratés de type albite et haplorhyolite, respectivement. Ces valeurs témoignent donc d'une proportion non-négligeable, bien que minoritaire, de nickel mobilisé par la phase aqueuse. En contexte volcanique, une telle mobilisation suggère alors l'expulsion d'une certaine quantité de nickel dans l'atmosphère, induite par les phénomènes d'exsolution de l'eau au cours de la remontée magmatique. Ces résultats sont en accord avec les quantités de nickel observées en surface au niveau de fumeroles, pouvant atteindre près de 1000 g/jour (exemple du Mont Merapi, Java, Indonésie ; Symonds *et al.* 1987). Par ailleurs, un partage « eau/magma » du nickel de l'ordre de 0,2 suggère un transport significatif via les fluides hydrothermaux, ainsi qu'une pré-concentration possible entraînant la formation de gîtes métallifères (exemples d'ophiolites remobilisées par des événements métasomatiques : Sainte Marie aux Mines, Alsace ; Freiberg, Saxe ; ou encore Bou-Azzer, Maroc).

D'un point de vue structural, nous avons pu observer le comportement du nickel dans des verres et liquides silicatés hydratés présentant différents degrés de polymérisation. Malgré

la forte dépendance, à l'état vitreux, de l'environnement structural du nickel en fonction de la teneur en eau, cet élément présente la même coordinence dans les liquides silicatés anhydres et hydratés (sites tétraédriques majoritaires). Une interaction entre l'eau et le nickel dans les magmas hydratés n'est donc pas clairement mise en évidence. Toutefois, un modèle structural faisant intervenir des liaisons de type Ni–O–H₂O reste envisageable (voir Fig. VI.4). La présence, en proportion significative, de ce type de liaison permettrait notamment de valider les mesures concernant le coefficient de partage « eau/magma » du nickel.

Par ailleurs, l'environnement à courte distance autour du zirconium ne présente aucune modification majeure due à la présence d'eau dans des verres silicatés de type albite et haplorhyolite. À l'inverse du nickel, le zirconium ne semble donc pas complexé par des molécules d'eau ou des groupements OH dans les verres silicatés hydratés. Cette approche structurale suggère alors, dans des conditions d'équilibre *in situ*, une mobilisation particulièrement faible, voire nulle, du zirconium par la phase aqueuse. Dans ce cas, le coefficient de partage « eau/magma » pour cet élément serait très probablement proche de 0.

D'une manière générale, les résultats concernant le comportement du nickel et du zirconium suggèrent une interaction relativement faible des éléments de transition avec la phase aqueuse dans les liquides silicatés hydratés. De plus, le partage « eau/magma » de ces éléments ne semble pas être en lien direct avec leurs caractères compatible ou incompatible (partage « magma/cristal »). En revanche, il semble que les cations divalents présentent une affinité « relative » avec la phase aqueuse (coefficient de partage « eau/magma » du nickel de 0,2), alors que les cations tétravalents comme le zirconium ne présenteraient aucune affinité particulière.

L'environnement structural à courte distance autour du germanium, utilisé comme analogue du silicium dans les magmas, ne présente aucune modification significative liée aux variations de température, de pression ou encore de teneur en eau dans les gammes étudiées. En effet, pour une composition analogue de type albite (NaGaGe₃O₈), le germanium est essentiellement en coordinence 4 dans les verres, ainsi que dans les liquides silicatés hydratés. De plus, l'environnement à moyenne distance autour du germanium ne semble pas être affecté par la présence d'eau dans le liquide silicaté. Un tel résultat suggère donc que l'eau n'ait pas d'effet « dépolymérisateur » au sein de la structure silicatée, en accord avec l'étude de Kohn

et al. (1998) concernant les mécanismes d'hydratation de verres aluminosilicatés fortement polymérisés.

Les résultats obtenus pour la densité de magmas hydratés à haute température et haute pression (proche de 1 g/cm^3), suggère, en plus d'une proportion d'eau dissoute au sein du liquide silicaté, la présence d'une importante quantité d'eau moléculaire (peut-être « immiscible » sous forme de nanobulles d'eau ?). Dans cette hypothèse, le magma hydraté est décrit comme un mélange hétérogène d'eau et de liquide silicaté hydraté de type « émulsion ». Une telle hypothèse apparaît alors cohérente avec les analyses structurales réalisées *in situ* pour des magmas contenant du germanium et du nickel. En effet, dans des magmas hydratés de type trisilicate de sodium ou haplorhyolite, l'eau ne semble pas interagir de façon majeure avec les clusters de type GeO_4 ou NiO_4 ; l'hydratation du liquide silicaté s'effectuant vraisemblablement par le biais des atomes modificateurs de réseau (de type Na-OH et $\text{Na-H}_2\text{O}$; Kohn *et al.* 1998). Dans cette hypothèse structurale, les liaisons entre l'eau (OH et/ou H_2O) et la structure du liquide silicaté sont essentiellement dépendantes des alcalins. Elles sont donc relativement limitées d'un point de vue quantitatif ; confortant ainsi la présence possible d'une quantité d'eau « immiscible » au sein de la structure des liquides silicatés. Les propriétés physiques macroscopiques des magmas, comme la densité apparente ou la « viscosité apparente », seraient alors largement affectées, modifiant considérablement les caractéristiques dynamiques des modèles d'ascension magmatique (Jaupart 1996).

Afin de valider ces hypothèses, nous envisageons de poursuivre la caractérisation de systèmes magmatiques analogues en cellule à enclumes diamant, à haute température et haute pression. En particulier, il s'avère nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures *in situ* de densité de magmas hydratés. Pour cela, nous proposons tout d'abord une optimisation expérimentale visant à enregistrer les spectres micro-XANES en mode transmission de manière à réduire les perturbations liées au facteur d'atténuation. De plus, nous envisageons d'obtenir une meilleure statistique sur les mesures de densité *in situ* en effectuant des « raffinements multi-seuils » en session unique. Cette approche consiste à enregistrer simultanément, pour un même composé *in situ*, différents spectres XANES correspondant à différents seuils d'absorption (par exemple, aux seuils K de Zn, Ga, Ge, Zr, etc.). Ensuite, nous proposons une caractérisation précise, en cellule à enclumes diamant, des effets de température et de pression sur la densité des magmas hydratés, au-delà de la température de transition vitreuse.

Par ailleurs, il s'avère nécessaire pour le nickel, le gallium et le germanium, de caractériser rigoureusement l'environnement structural lié aux atomes seconds voisins dans différents types de liquides silicatés. En effet, une comparaison entre magma anhydre et magma hydraté, basée sur l'analyse de spectres EXAFS, permettrait d'observer l'effet de l'eau sur l'environnement « seconds voisins » de ces éléments. Ainsi, dans le cas du gallium et du germanium, analogues respectifs de l'aluminium et du silicium, il serait possible de confirmer l'effet non-dépolymérisateur de l'eau sur la structure des liquides silicatés. En revanche, des modifications observées dans l'environnement structural à moyenne distance autour des atomes formateurs de réseau permettraient de mettre en évidence une dépolymérisation du réseau engendrée par la présence d'eau au sein de la structure. De telles informations structurales sont essentielles pour la compréhension des mécanismes de dissolution de l'eau dans les magmas et de nucléation (éventuelle) des bulles d'eau pendant la phase d'exsolution, ou encore pour la mise en évidence de la présence d'eau immiscible au sein des magmas.

Finalement, nous proposons de poursuivre la comparaison entre éléments compatibles et incompatibles dans les systèmes magmatiques hydratés en étudiant le comportement du fer ainsi que celui d'actinides naturels comme le thorium et l'uranium. Le fer est en effet l'élément de transition majeur dans les magmas naturels. Il présente ainsi un intérêt fondamental pour la compréhension des propriétés physiques et structurales des magmas hydratés. Des expériences préliminaires réalisées en cellule à enclumes diamant, en collaboration avec Christian Schmidt et Max Wilke, sur le micro-spectromètre ID22 (ESRF) nous ont permis de valider la faisabilité d'un tel projet. Notamment, nous avons pu enregistrer différents spectres XANES au seuil *K* du fer pour un verre de type haplorhyolite contenant 1,0 p.% de fer, ainsi que pour une solution aqueuse chlorée contenant 0,3 M de fer (voir Fig. VII.1).

Par ailleurs, des expériences préliminaires, effectuées sur différents verres silicatés hydratés dopés en actinides, suggèrent des comportements très différents selon l'état d'oxydoréduction des éléments et la teneur en eau des verres. Ces données préliminaires, couplées avec celles d'autres éléments compatibles, incompatibles et formateurs de réseau, mettent en évidence la grande diversité des comportements structuraux dans les silicates fondus en conditions extrêmes. L'étude de systèmes analogues hydratés, à haute température et haute pression, semble donc indispensable pour une meilleure compréhension de la

géochimie des magmas volcaniques ; les études réalisées dans les conditions ambiantes pouvant conduire à des conclusions erronées. De plus, bien que l'eau soit l'élément volatil le plus abondant dans les systèmes naturels, l'étude de systèmes enrichis en divers volatils peut permettre de mieux définir les propriétés de transport des éléments de transition. En effet, les halogènes (F et Cl), le CO₂ et le soufre peuvent avoir un effet important sur la spéciation et le transport en contexte magmatique/hydrothermal (voir entre autres Ayers et Eggler 1995 ; Bai et Koster van Groos 1999 ; Bureau *et al.* 2003).

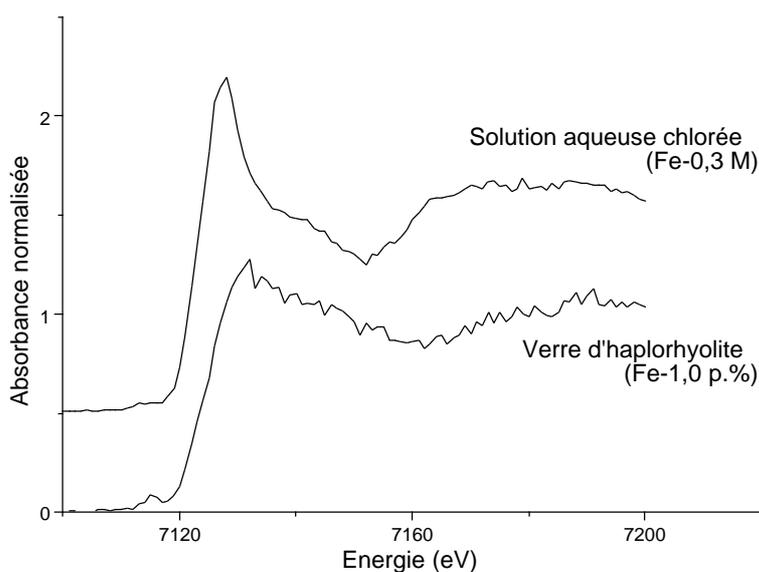


Fig. VII.1 – Spectres XANES enregistrés en cellule à enclumes diamant pour un verre de type haplorhyolite (Fe-1,0 p.%) et pour une solution aqueuse chlorée (Fe-0,3 M).

La disponibilité à court terme de nouveaux spectromètres d'absorption des rayons X micro-focalisés, sur des sources stabilisées de 3^{ème} génération (comme ESRF en France, mais aussi SLS, Suisse ou encore SOLEIL, France), permettra certainement d'obtenir un nombre plus conséquent de données spectroscopiques de haute qualité. Il sera alors envisageable de repousser les limites expérimentales visant à caractériser la structure locale autour d'éléments faiblement concentrés dans des systèmes magmatiques confinés en cellules à enclumes diamant. Les protocoles expérimentaux resteront néanmoins dans la lignée des expériences présentées pour la première fois dans cette étude.

Bibliographie

- ALLEN A.G., BAXTER P.J., OTTLEY C.J. Gas and particle emissions from Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies: characterization and health hazard assessment. *Bulletin of Volcanology*, 2000, 62, 8-19
- ANKUDINOV A.L., RAVEL B., REHR J.J., CONRADSON S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 1998, 58, 7565-7576
- ARGOUL P., LE T.-P. Instantaneous indicators of structural behavior based on the continuous Cauchy wavelet analysis. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2003a, 17, 243-250
- ARGOUL P., LE T.-P. Wavelet analysis of transient signals in civil engineering. In : FRÉMOND M., MACERI F. (éds.), *Novel approaches in civil engineering*. Springer Publishers, 2003b, sous presse
- ARGOUL P., YIN H.-P., GUILLERMIN B. Use of wavelet transform for the processing of mechanical signals. In : SAS P. (éd.), *Proceedings of ISMA23 International Conference on Noise and Vibration Engineering*. Leuven, Belgium : Katholieke Universiteit Leuven Publishers, 1998, 329-336 p.
- AYERS J.C., EGGLEER D.H. Partitioning of elements between silicate melt and H₂O-NaCl fluids at 1.5 and 2.0 GPa pressure: Implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 4237-4246
- BAI T.B., KOSTER VAN GROOS A.F. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 1117-1131
- BAKKER R.J. *Computer programs (applied thermodynamics)*, [référence du 11/02/2003], Loner14, <http://www.unileoben.ac.at/~buero62/minpet/ronald/Programs/Computer.html>
- BASSETT W.A., SHEN A.H., BUCKNUM M., CHOU I.-M. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190°C to 1200°C. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64, 2340-45
- BAYLISS P. Unit cell data of serpentine group minerals. *Mineralogical Magazine*, 1981, 44, 153-156
- BEHRENS H., JANTOS N. The effect of anhydrous composition on water solubility in granitic melts. *American Mineralogist*, 2001, 86, 14-20
- BERNARD, A. *Les mécanismes de condensation des gaz volcaniques*. Thèse de doctorat, Université de Bruxelles, Belgique, 1985, 412 p.

- BERNARD-GRIFFITHS J., GRUAU G., CORNEN G., AZAMBRE B., MACE J. Continental lithospheric contribution to alkaline magmatism: isotopic (Nd, Sr, Pb) and geochemical (REE) evidence for Serra de Monchique and Mount Ormonde complexes. *Journal of Petrology*, 1997, 38, 115-132
- BERNHARDT F., HOPPE R. Das erste Oxoferrat(II): Zur Konstitution von $K_3[FeO_2]$ und $K_3[NiO_2]$. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1993, 619, 969
- BINSTED N., HASNAIN S. State-of-the-art analysis of whole X-ray absorption spectra. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1996, 3, 185-196
- BLAKE S. Volatile oversaturation during the evolution of silicic magma chambers as an eruption trigger. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89, 8237-8244
- BOBROVSKII A.B., KARTMAZOV N., FINKEL V.A. *Neorganic Materials*, 1973, 9, 1075-1076
- BONNIN D., CALAS G., SUQUET H., PEZERAT H. Sites occupancy of Fe^{3+} in Grafield nontronite: a spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, 12, 55-64
- BOTTINGA Y., WEILL D.F., The viscosity of magmatic silicate liquids. A model for calculation. *American Journal of Science*, 1972, 272, 438-475
- BOTTINGA Y., RICHEL P. Silicate melts: The "anomalous" pressure dependence of the viscosity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 2725-2731
- BOTTINGA Y., RICHEL P., SIPP A. Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American Mineralogist*, 1995, 80, 305-318
- BOTTINGA Y., RICHEL P. Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chemical Geology*, 1996, 128, 129-141
- BROWN I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta Crystallographica*, 1992, B48, 553-572
- BROWN I.D., ALTERMATT, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica*, 1985, B41, 244-247
- BROWN Jr. G.E., CALAS G., WAYCHUNAS G.A., PETIAU J. X-ray absorption spectroscopy: Application in mineralogy and geochemistry. In : HAWTHORNE F.C. (éd.), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geochemistry*. Reviews in Mineralogy, 1988, 18, 431-512 p.
- BROWN Jr. G.E., FARGES F., CALAS G. X-ray scattering and x-ray spectroscopy studies of silicate melts. In : STEBBINS J.F., McMILLAN P.F., DINGWELL D.B. (éds.), *Structure*,

- Dynamics, and Properties of silicate Melts. Reviews in Mineralogy vol.32.* Chelsea, Michigan : BookCrafters, Inc., 1995, 616 p.
- BULLARD F.M. *Volcanoes of the Earth.* Austin: University of Texas Press (second edition), 1984, 629 p.
- BUREAU H., KEPPLER H. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 165, 187-196
- BUREAU H., KEPPLER H., MÉTRICH N. Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 183, 51-60
- BUREAU H., MÉNEZ B., KHODJA H., DAUDIN L., GALLIEN J.-P., MASSARE D., SHAW C., MÉTRICH N. The partitioning of barium and lead between silicate melts and aqueous fluids at high pressures and temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, 210, 434-440
- BURNHAM C.W., JAHNS R.H. A method for determining the solubility of water in silicate melts. *American Journal of Science*, 1962, 260, 721-745
- BURNS R.G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, second edition.* London : Cambridge University Press, 1993, 551 p.
- CALAS G., PETIAU J. Structure of oxide glasses. Spectroscopic studies of local order and crystallochemistry. Geochemical implications. *Bulletin de Minéralogie*, 1983, 106, 33-55
- CALAS G., BROWN Jr. G.E., WAYCHUNAS G.A., PETIAU J. X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1987, 15, 19-29
- CAMPBELL J.L., HOPMAN T.L., MAXWELL J.A., NEJEDLY Z. The Guelph PIXE Software Package III: alternative proton data base. *Nuclear Instrumentation and Methods B*, 2000, 170, 193-204
- CARMONA R., HWANG W.L., TORRÉSANI B. Characterisation of signals by the ridges of their wavelet transforms. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 1997, 45, 2586-2590
- CARMONA R., HWANG W.L., TORRÉSANI B. Practical Time-Frequency analysis: Gabor and Wavelet Transforms With an Implementation in s. In : CHUI C.K. (éd.), *Wavelet Analysis and Its Applications (vol.9)*, New York : Academic Press, 1998, 490 p.

- CHAKRABORTY S. Diffusion in Silicate Melts. In : STEBBINS J.F., McMILLAN P.F., DINGWELL D.B. (éds.), *Structure, Dynamics, and Properties of silicate Melts. Reviews in Mineralogy vol.32*. Chelsea, Michigan : BookCrafters, Inc., 1995, 616 p.
- CHEMARIN C., CHAMPAGNON B. Medium range order in sodium silicate glasses: role of the network modifier. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 243, 281-284
- CHUI C.K. *An introduction to wavelets*. San Diego, London : Academic Press, 1992, 264 p.
- CORMIER L., GALOISY L., CALAS G. Evidence of Ni-containing ordered domains in low-alkali borate glasses. *Europhysics Letters*, 1999, 45, 572-578
- DAUBECHIES I. Orthonormal bases of compactly supported wavelets. *Communication on Pure and Applied Mathematics*, 1988, 41, 909-996
- DAVIS M.J. The effect of water on the viscosity of silicate melts: A configurational entropy approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 63, 167-173
- DINGWELL D.B. The glass transition in hydrous albitic melts. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1998, 107, 1-8
- DINGWELL D.B., WEBB S.L. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geological processes. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1989, 16, 508-516
- DINGWELL D.B., PARIS E., SEIFERT F., MOTTANA A., ROMANO C. X-ray absorption study of Ti-bearing silicate glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994, 21, 501-509
- DINGWELL D.B., ROMANO C., HESS K.-H. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 124, 19-28
- DOSTAL J., DUPUY C., CARRON J.P., LE GUEN DE KERNEIZON M., MAURY R.C. Partition coefficient of trace elements: application to volcanic rocks of St. Vincent, West Indies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47, 525-533
- FARGES F., CALAS G. Structural analysis of alpha-radiation damage in zircon and thorite: A x-ray absorption study. *American Mineralogist*, 1991, 76, 60-73
- FARGES F., BROWN Jr. G.E. An empirical model for the anharmonic analysis of high-temperature XAFS spectra of oxide compounds with applications to the coordination environment of Ni in NiO, γ -Ni₂SiO₄ and Ni-bearing Na-disilicate glass and melt. *Chemical Geology*, 1996, 128, 93-106

- FARGES F., BROWN Jr. G.E. Coordination chemistry of titanium (IV) in silicate glasses and melts: IV. XANES studies of synthetic and natural volcanic glasses and tektites at ambient temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, 1863-1870
- FARGES F., ROSSANO S. Water in Zr-bearing synthetic and natural glasses. *European Journal of Mineralogy*, 2000, 12, 1093-1107
- FARGES F., SHARPS J.A., BROWN Jr. G.E. Local environment around gold (III) in aqueous chloride solutions: An EXAFS spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57, 1243-1252
- FARGES F., BROWN Jr. G.E., CALAS G. GALOISY L., WAYCHUNAS G.A. Structural transformation in Ni-bearing $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ glass and melt. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21, 1931-1934
- FARGES F., BROWN Jr. G.E., PETIT P.-E., MUÑOZ M. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals, glasses, and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001a, 65, 1665-1678
- FARGES F., MUÑOZ M., SIEWERT R., MALAVERGNE V., BROWN Jr. G.E., BEHRENS H., NOWAK M., PETIT P.-E. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001b, 65, 1679-1693
- FARNAN I. Structure and dynamics in glassy and molten silicates. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, 3, 371-377
- FILIPPONI A., DI CICCIO A. X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter (II): data-analysis and applications. *Physical Review B*, 1995, 52, 15135-15149
- FILIPPONI A., DI CICCIO A., NATOLI C.R. X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter (I): theory. *Physical Review B*, 1995, 52, 15122-15134
- FLEET M.E. Structures of low gallium albite ($\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$) and intermediate germanium albite ($\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$): Tetrahedral-site ordering in sodium feldspar. *American Mineralogist*, 1991, 76, 92-99
- FUJIKAWA T., YIMAGAWA M., MIYANAGA T. Theory of anharmonic Debye-Waller factors in spherical wave EXAFS. *Physica B*, 1995, 208&209, 91-92

- FURUKAWA Y., TATSUMI Y. Melting of a subducting slab and production of high-Mg andesite magmas: unusual magmatism in SW Japan at 13-15 Ma. *Geophysical Research Letters*, 1999, 26, 2271-2274
- GALOISY L., CALAS G. Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993a, 57, 3613-3626
- GALOISY L., CALAS G. Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 2. Geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993b, 57, 3627-3633
- GALOISY L., CORMIER L., ROSSANO S., RAMOS A., CALAS G., GASKELL M., LE GRAND M. Cationic ordering in oxide glasses: the example of transition elements. *Mineralogical Magazine*, 2000, 64, 40-424
- GALOISY L., CORMIER L., CALAS G., BRIOIS V. Environment of Ni, Co and Zn in low alkali borate glasses: information from EXAFS and XANES spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 293-295, 105-111
- GOUPILLAUD P., GROSSMANN A., MORLET J. Cycle-octave and related transforms in seismic signal analysis. *Geoexploration*, 1984, 23, 85-102
- GREAVES G.N., FONTAINE A., LAGARDE P., RAOUX D., GURMAN S.J. Local structure of silicate glasses. *Nature*, 1981, 293, 611-616
- HAAR L., GALLAGHER J.S., KELL G.S. *NBS/NRC steam tables: thermodynamic and transport properties for vapor and liquid states of water in SI units*. New York : Hemisphere publishing corporation, 1984, 320 p.
- HAZEN R.M., BURNHAM C.W. *American Mineralogist*, 1974, 59, 1166-1176
- HEDENQUIST J.W., LOWENSTERN J.B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 1994, 370, 519-527
- HENDERSON C.M.B., CRESSEY G., REDFERN S.T.A. Geological applications of synchrotron radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 45, 459-481
- HENDERSON G.S., BANCROFT G.M. FLEET M.E., ROGERS D.J. Raman spectra of gallium and germanium substituted silicate glasses: variations in intermediate range order. *American Mineralogist*, 1985, 70, 946-960
- HESS P.C. The role of high field strength cations in silicate melts. In : PERCHUK L.L., KUSHIRO I. (éds.), *Physical Chemistry of Magmas*. New York : Springer-Verlag, 1991, 152-191 p.

- HESS K.-U., DINGWELL D.B., RÖSSLER E. Parametrization of viscosity-temperature relations of aluminosilicate melts. *Chemical Geology*, 1996, 128, 155-163
- HESS K.-U., DINGWELL D.B., GENNARO C., MINCIONE V. Viscosity-temperature behavior of dry melts in the Qz-Ab-Or system. *Chemical Geology*, 2001, 174, 133-142
- HEUMANN D., DRÄGER G., BOCHAROV S. Angular-dependance in the K pre-edge XANES of cubic crystals: the separation of the empty metal e_g and t_{2g} states of NiO and FeO. *Journal de Physique IV France* 7, 1997, C2, 481-483
- HILL R.I., CRAIG J.R., GIBBS G.V. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, 4, 317-339
- HOLTZ F., JOHANNES W. Maximum and minimum water contents of granitic melts: implications for chemical and physical properties of ascending magmas. *Lithos*, 1994, 32, 149-159
- HOLTZ F., BÉNY J.-M., MYSEN B.O., PICHAVANT M. High-temperature Raman spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses: Implications for water speciation. *Chemical Geology*, 1996, 128, 25-39
- HOLTZ F., ROUX J., BEHRENS H., PICHAVANT M. Water solubility in silica and quartzofeldspathic melts. *American Mineralogist*, 2000, 85, 682-686
- HOLTZ F., JOHANNES W., TAMIC N., BEHRENS H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications. *Lithos*, 2001, 56, 1-14
- IHINGER P.D., ZHANG Y., STOPLER E.M. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 3567-3578
- KAMENETSKY V.S., DAVIDSON P., MERNAGH T.P., CRAWFORD A.J., GEMMELL J.B., PORTNYAGIN M.V., SHINJO R. Fluid bubbles in melt inclusions and pillow-rim glasses: high-temperature precursors to hydrothermal fluids? *Chemical Geology*, 2002, 183, 349-364
- KIRKPATRICK R.J., OESTRIKE R., WEISS Jr. C.A., SMITH K.A., OLDFIELD E. High-resolution ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of glasses and crystals along the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. *American Mineralogist*, 1986, 71, 705-711
- KLOTZ S., BESSON J.M., HAMEL G., NERMES R.J., LOVEDAY J.S., WILSON R.M., HULL S. Neutron diffraction to 10 GPa and beyond. The state of the art with the Paris-Edinburgh cell. In : STEIGENBERGER U., BROOME T., REES G., SOPER A. (éds.), *Proceedings of the ICANS XII, Abingdon, Oxfordshire, UK, 24-28 mai 1993*. Chilton, Oxon, UK : Science and Engineering Research Council, 1994, 1, 268

- KNOCHE R., LUTH R.W. Density measurements on melts at high pressure using the sink/float method: Limitations and possibilities. *Chemical Geology*, 1996, 128, 229-243
- KOGISO T., TATSUMI Y., NAKANO S. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148, 193-205
- KOHN S.C., SMITH M.E., DIRKEN P.J., VAN ECK E.R.H., KENTGENS A.P.M., DUPREE R. Sodium environments in dry and hydrous albite glasses: Improved ^{23}Na solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62, 79-87
- KUSHIRO I., YODER Jr. H.S., MYSEN B.O. Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures. *Journal of Geophysical Research*, 1976, 81, 6351-6356
- KÜMMERLEN J., MERWIN L.H., SEBALD A., KEPPLER H. Structural role of H_2O in sodium silicate glasses: results from ^{29}Si and ^1H NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96, 6405-6410
- LEE P.A., PENDRY J.B. Theory of the x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, 1975, 11, 2795-2811
- LIEBSKE C., BEHRENS H., HOLTZ F., LANGE R.A. The influence of pressure and composition on the viscosity of andesitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67, 473-485
- LIU J., BOHLEN S.R., ERNST W.G. Stability of hydrous phases in subducting oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143, 161-171
- LONG D.A. *Raman Spectroscopy*. Great Britain : McGraw-Hill, Inc., 1977, 275 p.
- LOUIS A.K., MAAß P., RIEDER A. *Wavelets: theory and applications. Pure and Applied Mathematics*. Chichester, England : John Wiley & Sons, 1997, 324 p.
- LYUTIN V., TUTOV A.G., ILLYUKHIN V.V., BELOV V.V. Crystal structure of the antiferromagnetic K, Ni phosphate KNiPO_4 . *Soviet Physics Doklady*, 1973, 18, 12-14
- MAEKAWA H., YOKOKAWA T. Effects of temperature on silicate melt structure: A high temperature ^{29}Si NMR study of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61, 2569-2575
- MAEKAWA H., MAEKAWA T., KAWAMURA K., YOKOKAWA T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991a, 127, 53-64

- MAEKAWA H., MAEKAWA T., KAWAMURA K., YOKOKAWA T. ^{29}Si MAN NMR investigation of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 1991b, 95, 6822-6827
- MAEKAWA H., NAKAO T., SHIMOKAWA S., YOKOKAWA T. Coordination of sodium ions in $\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2$ melts: a high temperature ^{23}Na NMR study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1997, 24, 53-65
- MAEKAWA H., SAITO T., YOKOKAWA T. Water in silicate glass: ^{17}O NMR of hydrous silica, albite, and $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, 7523-7529
- MAHOOD G., HILDRETH W. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47, 11-30
- MARTEL C., BUREAU H. In situ high-pressure and high-temperature bubble growth in silicic melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 191, 115-127
- MASSOL H., JAUPART C. The generation of gas overpressure in volcanic eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 166, 57-70
- MAXWELL J.A., CAMPBELL J.L., TEESDALE W.J. The Guelph PIXE Software Package. *Nuclear Instrumentation and Methods B*, 1988, 43, 218-230
- McKEOWN D.A., GALEENER F.L., BROWN Jr. G.E. Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, 68, 361-378
- McMILLAN P.F. Water solubility and speciation models. In: CARROLL M.R., HOLLOWAY J.R. (éds.), *Volatiles in magmas. Reviews in Mineralogy vol.30*. Fredericksburg, Virginia : BookCrafters, Inc., 1994, 517 p.
- MELNIK O. Dynamics of two-phase conduit flow of high-viscosity gas-saturated magma: large variations of sustained explosive eruption intensity. *Bulletin of volcanology*, 2000, 62, 153-170
- MENEZ B. *Les microsondes photon et proton appliquées à l'analyse ponctuelle d'inclusions fluides : un outil pour reconstituer l'évolution des paléosystèmes hydrothermaux*. Université de Paris 7, 1999, 205 p.
- MONZIER M., ROBIN C., EISSEN J.-P., COTTEN J. Geochemistry vs. seismo-tectonics along the volcanic New Hebrides Central Chain (Southwest Pacific). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1997, 78, 1-29

- MORLET J., GROSSMANN A. A decomposition of hardy functions into square integrable wavelets of constant shape. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 1984, 15, 723-736
- MUÑOZ M., ARGOUËL P., FARGES F. Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach. *American Mineralogist*, 2003, 88, 694-700
- MOORE G., VENNEMANN T., CARMICHAEL I.S.E. An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *American Mineralogist*, 1998, 83, 36-42
- MOYNIHAN C.T. Structural relaxation and the glass transition. In: STEBBINS J.F., McMILLAN P.F., DINGWELL D.B. (éds.), *Structure, Dynamics, and Properties of silicate Melts. Reviews in Mineralogy vol.32*. Chelsea, Michigan : BookCrafters, Inc., 1995, 616 p.
- MYSEN B.O. *Structure and Properties of Silicate Melts*. Amsterdam : Elsevier, 1988, 354 p.
- MYSEN B.O. Haploandesitic melts at magmatic temperatures: In situ, high-temperature structure and properties of melts along the join K₂Si₄O₉-K₂(KAl)₄O₉ to 1236°C at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60, 3665-3685
- MYSEN B.O. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 95-112
- MYSEN B.O., ACTON M. Water in H₂O-saturated magma-fluid systems: Solubility behaviour in K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O to 2.0 GPa and 1300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 3799-3815
- NASH W.P., CRECRAFT H.R. Partition coefficient for trace elements in silicic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49, 2309-2322
- NAVROTSKY A., GEISINGER K.L., McMILLAN P.F., GIBBS G.V. The tetrahedral framework in glasses and melts. Influences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics, and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, 11, 284-298
- NERI A., PAPAË P., MACEDONIO G. The role of magma composition and water content in explosive eruptions: 2. Pyroclastic dispersion dynamics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1998, 87, 95-115
- NHO E.Y., LE CLOAREC M.-F., ARDOUIN B., TJETJEP W.S. Source strength assessment of volcanic trace elements emitted from the Indonesian arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1996, 74, 121-129

- NOWAK M., BEHRENS H. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 3445-3450
- NOWAK M., KEPPLER H. The influence of water on the environment of transition metals in silicate glasses. *American Mineralogist*, 1998, 83, 43-50
- OCHS F.A., LANGE R.A. The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, 1999, 283, 1314-1317
- OKUNO M., MARUMO F., SAKAMAKI T., HOSOYA S., MIYAKE M. The structure analysis of NaGaSi₃O₈, NaAlGe₃O₈ and NaGaGe₃O₈ glasses by X-ray diffraction and EXAFS measurements. *Mineralogical Journal*, 1984, 12, 101-121
- PAILLAT O., ELPHICK S.C., BROWN W.L. The solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: a re-examination of Ab-H₂O phase relationships and critical behaviour at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1992, 112, 490-500
- PAPALE P., POLACCI M. Role of carbon dioxide in the dynamics of magma ascent in explosive eruptions. *Bulletin of volcanology*, 1999, 60, 583-594
- PAPALE P., NERI A., MACEDONIO G. The role of magma composition and water content in explosive eruptions: 1. Conduit ascent dynamics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1998, 87, 75-93
- PAPALE P., NERI A., MACEDONIO G. The role of water content and magma composition on explosive eruption dynamics. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*, 1999, 24, 969-975
- PECK J.A., TAIT C.D., SWANSON B.I., BROWN Jr. G.E. Speciation of aqueous gold(III) chlorides from ultraviolet/visible absorption Raman/resonance Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55, 671-676
- PROUTEAU G., SCAILLET B., PICHAVANT M., MAURY R.C. Fluid-present melting of ocean crust in subduction zones. *Geology*, 1999, 27, 1111-1114
- PROUTEAU G., SCAILLET B., PICHAVANT M., MAURY R.C. Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 2001, 410, 197-200
- REHR J.J., ZABINSKY Z.I., ALBERS, R.C. High-order multiple scattering calculations of x-ray-absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 1992, 69, 3397-4000
- RICHET P. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48, 471-483

- RICHET P., BOTTINGA Y. Glass transition and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_n\text{O}_{2n+2}$ and KAlSi_3O_8 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48, 453-470
- RICHET P., BOTTINGA Y. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: A review. *Reviews of Geophysics*, 1986, 24, 1-25
- RICHET P., BOTTINGA Y. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In : STEBBINS J.F., McMILLAN P.F., DINGWELL D.B. (éds.), *Structure, Dynamics, and Properties of silicate Melts. Reviews in Mineralogy vol.32*. Chelsea, Michigan : BookCrafters, Inc., 1995, 616 p.
- RICHET P., GILLET P., BOUHFID M.A., DANIEL I., FIQUET G. A versatile heating stage for measurements up to 2700 K, with applications to phase relationships determinations, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73, 5446-5451
- RICHET P., LEJEUNE A.-M., HOLTZ F., ROUX J. Water and the viscosity of andesite melts. *Chemical Geology*, 1996, 128, 185-197
- RICHET P., WHITTINGTON A., HOLTZ F., BEHRENS H., OHLHORST S., WILKE M. Water and the density of silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 138, 337-347
- ROBERT E., WHITTINGTON A., FAYON F., PICHAVANT M., MASSIOT D. Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR. *Chemical Geology*, 2001, 174, 291-305
- ROBINSON K., GIBBS G.V., RIBBE P.H. The structure of zircon: A comparison with garnet. *American Mineralogist*, 1971, 56, 782-790
- ROMANO C., POE B., MINCIONE V., HESS K.U., DINGWELL D.B. The viscosities of dry and hydrous XAlSi_3O_8 ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}$) melts. *Chemical Geology*, 2001, 174, 115-132
- SATO A., OSAWA T., OHASHI H. $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica C*, 1994, 50, 487-488
- SAYERS D.E., LYTLE F.W., STERN E.A. Point scattering theory of X-ray K-absorption fine structure. *Advances in X-ray analysis*, 1970, 248-271
- SCAMBELLURI M., PHILIPPOT P. Deep fluids in subduction zones. *Lithos*, 2001, 55, 213-227

- SCARFE C.M., MYSEN B.O., VIRGO D. Changes in viscosity and density of melts of sodium disilicate, sodium metasilicate, and diopside composition with pressure. *Yearbook, Carnegie Inst. Washington*, 1979, 78, 547-551
- SCHAFFER B., FRISCHKNECHT R., GUNTHER D., DINGWELL D.B. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11, 415-426
- SHAO X., SHAO L., ZHAO G. Extraction of extended X-ray absorption fine structure information from the experimental data using the wavelet transform. *Analytical Communications*, 1998, 35, 135-137
- SCHMIDT B.C., BEHRENS H., RIEMER T., KAPPES R., DUPREE R. Quantitative determination of water speciation in aluminosilicate glasses: a comparative NMR and IR spectroscopic study. *Chemical Geology*, 2001, 174, 195-208
- SCHULZE F., BEHRENS H., HURKUCK W. Determination of the influence of pressure and dissolved water on the viscosity of highly viscous melts: Application of a new parallel-plate viscometer. *American Mineralogist*, 1999, 84, 1512-1520
- SHEN A.H., KEPPLER H. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000 °C and 10 kbar: Direct observation of H₂O speciation in a diamond-anvil cell. *American Mineralogist*, 1995, 80, 1335-1338
- SHEN A.H., KEPPLER H. Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *Nature*, 1997, 385, 710-712
- SIMAKIN A., BOTCHARNIKOV R. Degassing of stratified magma by compositional convection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2001, 105, 207-224
- SIPR O., SIMUNEK A., BOCHAROV S., KIRCHNER T., DRÄGER G. Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8, 235-237
- SMITH D.K., NEWKIRK H.W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) and its relation to the polymorphism of ZrO₂. *Acta Crystallographica*, 1965, 18, 983-991
- SOWERBY J.R., KEPPLER H. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 1999, 84, 1843-1849
- STALDER R., ULMER P., THOMPSON A.B., GÜNTHER D. Experimental approach to constrain second critical end points in fluid/silicate systems: Near-solidus fluids and melts in the system albite-H₂O. *American Mineralogist*, 2000, 85, 68-77

- STAUDACHER T., ALLÈGRE C.J. Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89, 173-183
- STEBBINS J.F. Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance studies. In : STEBBINS J.F., McMILLAN P.F., DINGWELL D.B. (éds.), *Structure, Dynamics, and Properties of silicate Melts. Reviews in Mineralogy vol.32*. Chelsea, Michigan : BookCrafters, Inc., 1995, 616 p.
- STEBBINS J.F., SEN S., GEORGE A.M. High temperature nuclear magnetic resonance studies of oxide melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 192&193, 298-305
- STEBBINS J.F., OGLESBY J.V., LEE S.K. Oxygen sites in silicate glasses: a new view from oxygen-17 NMR. *Chemical Geology*, 2001, 174, 63-75
- STERN E.A., HEALD S.M. Basic principles and applications of EXAFS. *Handbook on Synchrotron Radiation*, 1983, 955-1014
- STERN E.A., LIVINS P., ZHANG Z. Thermal vibration and melting from a local perspective. *Physical Review B*, 1991, 43, 8850-8860
- STOLPER E. The speciation of water in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46, 2609-2620
- SYMONDS R.B., REED M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St, Helens. *American Journal of Science*, 1993, 293, 758-864
- SYMONDS R.B., WILLIAM I.R., REED M.H., LICHTER F.E., FINNEGAN D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51, 2083-2101
- TAIT S., JAUPART C., VERGNIOLLE S. Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallizing magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92, 107-123
- TAKAHASHI E. Partitioning of Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42, 1829-1844
- TARAN Y.A., HEDENQUIST J.W., KORZHINSKY M.A., TKACHENKO S.I., SHMULOVICH K.I. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59, 1749-1761

- TARAN Y.A., BERNARD A., GAVILANES J.-C., LUNEZHEVA E., CORTES A., ARMIENTA M.A. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2001, 108, 245-264
- TAYLOR M., EWING R.C. The crystal structures of the ThSiO₄ polymorphs: Huttonite and thorite. *Acta Crystallographica B*, 1978, 34, 1074-1079
- TEO B.K. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (ninth edition). *Inorganic Chemistry Concepts*. Berlin : Springer-Verlag, 1986, 349 p.
- THOMAS R. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 2000, 85, 868-872
- TORAMARU A. Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100, 1913-1931
- TORRÉSANI B. Time-frequency and time-scale analysis. In : BYRNES J.S. (éd.), *Signal Processing for Multimedia*. Amsterdam : IOS Press, 1999, 55-70 p.
- TRANQUADA J.M., INGALLS R. Extended x-ray-absorption fine-structure study of anharmonicity in CuBr. *Physical Review B*, 1983, 28, 3520-3528
- TSANG T., PHILPOTTS J.A., YIN L. Trace element partitioning between ionic crystal and liquid. *Journal of the Physics and Chemistry of the Solids*, 1978, 39, 439-442
- VAN HUNG N., FRAHM R. Temperature and shell size dependence of anharmonicity in EXAFS. *Physica B*, 1995, 208&209, 97-99
- WALLACE P.J., CARMICHAEL I.S.E. Quaternary volcanism near the Valley of Mexico: Implications for subduction zone magmatism and the effects of crustal thickness variations on primitive magma compositions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 135, 291-314
- WALTON R.I., O'HARE D. An X-ray absorption fine structure study of amorphous precursors of a gallium silicate zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, 62, 1469-1479
- WEBB S. Silicate melts: relaxation, rheology, and the glass transition. *Reviews of Geophysics*, 1997, 35, 191-218
- WEBB S., KNOCHÉ R. The glass-transition, structural relaxation and shear viscosity of silicate melts. *Chemical Geology*, 1996, 128, 165-183

- WEBSTER J.D., HOLLOWAY J.R., HERVIG R.L. Partitioning of lithophile trace elements between H₂O and H₂O+CO₂ fluids and topaz rhyolite melt. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 1989, 84, 116-134
- WEBSTER J.D., KINZLER R.J., MATHEZ E.A. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 729-738
- WHITTINGTON A., RICHEL P., LINARD Y., HOLTZ F. The viscosity of hydrous phonolites and trachytes. *Chemical Geology*, 2001, 174, 209-223
- WILKE M., FARGES F., BEHRENS H., BURKHARD D., PETIT P.-E. The effect of Water on the local environment of Fe in silicate Glasses. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11, 244
- WILKE M., FARGES F., PETIT P.-E., BROWN Jr. G.E., MARTIN F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 2001, 86, 714-730
- WINTERER M. The XAFS package. In : GOULON J., GOULON-GINET C., BROOKES N.B. (éds.), *Proceedings of the International Conference XAFS IX, Grenoble, Août 1996*. Les Ullis : Les Editions de Physique, 1997, 243 p.
- WITHERS A.C., BEHRENS H., Temperature-induced changes in the NIR spectra of hydrous albitic and rhyolitic glasses between 300 and 100 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, 27, 119-132
- YAGI T., MARUMO F., AKIMOTO S. Crystal structures of spinel polymorphs of Fe₂SiO₄ and Ni₂SiO₄. *American Mineralogist*, 1974, 59, 486-490
- YAMAGUCHI K., ITO Y., MUKOYAMA T. The regularization of the basic x-ray absorption spectrum fine structure equation via the wavelet-Galerkin method. *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, 1999, 32, 1393-1408
- ZOTOV N., KEPPLER H., HANNON A.C., SOPER A.K. The effect of water on the structure of silicate glasses - A neutron diffraction study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 202, 153-163
- ZOTOV N., KEPPLER H. The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy. *Physics and chemistry of Minerals*, 1998a, 25, 259-267
- ZOTOV N., KEPPLER H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *American Mineralogist*, 1998b, 83, 823-834

- ZOTOV N., KEPPLER H. In-situ Raman spectra of dissolved silica species in aqueous fluids to 900 °C and 14 kbar. *American Mineralogist*, 2000, 85, 600-604
- ZOTOV N., KEPPLER H. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures. *Chemical Geology*, 2002, 184, 71-82
- ZOTOV N., DELAPLANE R.G., KEPPLER H. Structural changes in sodium tetrasilicate glass around the liquid-glass transition: a neutron diffraction study. *Physics and chemistry of Minerals*, 1998, 26, 107-110
- ZSCHECH E., TRÖGER L., ARVANITIS H., GRIMM U., BABERSCHKE K. A study of the self-absorption effect in the fluorescence yield of NiO at the oxygen K-edge. *Solid State Communications*, 1992, 82, 1-5

Annexes

Annexe 1 – Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals, glasses, and melts

Annexe 2 – Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses

Annexe 3 – Analyse chimique des verres synthétisés

Échantillon	Concentration (poids %)								
	Na	Al	Si	K	Fe	Ni	Zr	O	Total
NS2 (Ni-2000 ppm)	20,65	0,00	32,81	0,00	0,00	0,21	0,00	42,92	96,59
NS2 (Ni-2 p.%)	24,04	0,00	30,63	0,00	0,00	1,57	0,00	34,66	99,90
NS3 (Ni-2000 ppm)	18,09	0,00	34,81	0,00	0,00	0,19	0,00	46,00	99,09
NS3 (Ni-2 p.%)	18,65	0,00	34,11	0,00	0,00	1,98	0,00	45,77	100,51
NS4 (Ni-2000 ppm)	15,11	0,00	35,96	0,00	0,00	0,18	0,00	46,44	97,68
NS4 (Ni-2 p.%)	15,32	0,00	35,84	0,00	0,00	1,89	0,00	46,21	99,26
ALB (Ni-40 ppm)	8,90	10,11	32,22	0,00	0,00	0,004	0,00	48,76	99,99
ALB (Ni-2000 ppm)	8,58	9,34	31,60	0,00	0,00	0,21	0,00	47,55	97,28
ALB (Ni-2 p.%)	8,49	9,32	31,42	0,00	0,00	2,02	0,00	47,64	98,89
NS3 _{Hydr}	16,46	0,00	32,63	0,00	0,00	1,78	0,00	47,12	97,99
ALB _{Hydr}	8,56	9,23	31,21	0,00	0,00	0,22	0,00	48,51	97,73
ALB _{Hydr_RQ}	8,22	9,63	29,88	0,00	0,00	0,20	0,00	48,69	96,42
NS3	18,48	0,00	34,29	0,00	0,00	0,00	0,00	44,49	97,74
AOQ ₁ (Hydr)	5,38	9,14	32,75	4,09	0,00	0,00	0,00	47,40	98,76
NS3 (H ₂ O-0 p.%)	17,65	0,00	34,94	0,00	0,00	0,00	0,17	46,17	98,93
ALB (H ₂ O-0 p.%)	8,15	9,74	32,13	0,00	0,00	0,00	0,19	48,32	98,53
ALB (H ₂ O-4 p.%)	8,17	9,69	31,28	0,00	0,00	0,00	0,19	48,87	98,20
ALB (H ₂ O-8 p.%)	8,20	9,63	30,07	0,00	0,00	0,00	0,19	49,37	97,46
AOQ ₂ (H ₂ O-0 p.%)	3,42	7,13	35,07	4,41	0,00	0,00	0,19	48,64	98,86
AOQ ₂ (H ₂ O-4 p.%)	3,49	7,11	34,58	4,62	0,00	0,00	0,19	48,99	98,98
AOQ ₂ (H ₂ O-8 p.%)	3,57	7,04	33,23	4,76	0,00	0,00	0,19	49,73	98,52
	Na	Ga	Ge	K	Fe	Ni	Zr	O	Total
NaGaGe ₃ O ₈	4,64	14,55	48,95	0,00	0,00	0,00	0,00	31,81	99,95

Annexe 4 – Titration du nickel par l'EDTA

Le dosage du nickel en solution aqueuse repose sur la titration, par une solution d'EDTA (éthylène diamine tétracétique), de la solution tamponnée à $\text{pH} = 10$, et contenant un indicateur coloré. La titration s'effectue alors jusqu'à un virement de couleur de la solution.

La préparation de la solution d'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) s'effectue à partir d'une poudre pure à 99 %. Nous préparons alors une solution concentrée à 0,10 M en mélangeant, dans une fiole jaugée, 3,72 g de poudre dans 100 mL d'eau distillée. Après homogénéisation du mélange, nous obtenons une concentration exacte de la solution à $0,09996 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le cadre de cette étude, la solution dopée en nickel, pour la réalisation d'expériences *in situ*, est préparée en mélangeant 8,1 g de $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ dans 100 cm^3 d'eau distillée. Nous obtenons ainsi une concentration d'environ 2 p.% de nickel dans la solution.

Avant d'effectuer le dosage précis du nickel dans la solution « échantillon », nous effectuons le mélange suivant :

- 5 mL de solution « échantillon » (solution dopée en nickel) dilués dans 50 mL d'eau distillée,
- 10 mL de solution tampon à $\text{pH} = 10$ (préparée en mélangeant 57 mL de NH_3 concentré, 7 g de NH_4Cl et de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL),
- 0,1 g d'indicateur coloré (murexide ; $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$).

La titration s'effectue alors en disposant la solution à doser dans un bécher placé sur un agitateur magnétique. La solution d'EDTA est ensuite déversée progressivement à l'aide d'une burette graduée jusqu'à obtenir un changement de couleur de la solution, qui vire du jaune au violet de façon très nette. Plusieurs dosages ont été réalisés pour la même solution de départ de manière à réduire statistiquement l'incertitude liée à l'appréciation du changement de couleur. Nous obtenons au final, une concentration moyenne en nickel de la solution « échantillon » de $0,34987 \text{ mol.L}^{-1}$.

