



HAL
open science

Approche spectroscopique de la structure de verres silicatés. Application au cas du fer et du magnésium

Stéphanie Rossano

► **To cite this version:**

Stéphanie Rossano. Approche spectroscopique de la structure de verres silicatés. Application au cas du fer et du magnésium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Marne la Vallée, 2008. tel-00742233

HAL Id: tel-00742233

<https://theses.hal.science/tel-00742233>

Submitted on 16 Oct 2012

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 Paris-Est Marne la Vallée

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

**Approche spectroscopique de la structure de
verres silicatés. Environnement du fer et du
magnésium**

Stéphanie Rossano

30 juin 2008

Table des matières

Introduction	3
1 Le fer dans les verres	7
1.1 Distribution de sites	11
1.2 Spéciation des ions ferreux et ferrique	16
1.3 Mesure du degré d'oxydation d'un verre	23
1.4 conclusion	27
2 Environnement du magnésium dans les verres silicatés	28
2.1 Modèles structuraux	30
2.2 Spéciation du magnésium	35
2.3 Distribution d'espèces Q^n et connectivité du réseau silicaté .	43
2.4 conclusion	50
I Projet de recherche	53
3 Projets de recherche	54
3.1 Rôle du fer lors des phénomènes d'irradiations de verres d'intérêt nucléaire	55
3.2 Interaction verre / micro-organismes	58
3.2.1 Variations de degrés d'oxydation du fer dans des ba- saltes de ride médio-océanique (MORB) altérés in situ	58
3.2.2 Etude minéralogique fine des matériaux et de leur bio-alterations : implications sur l'évolution chimique de la Terre primitive	60

Introduction

Les matériaux silicatés sont les constituants principaux des planètes telluriques du système solaire et sont de ce fait largement étudiés dans des domaines de pression et de température allant de l'ambiante (étude des processus d'altération des roches) à des pressions et températures de l'ordre d'une centaine de GPa et 2000 - 3000 K (étude de l'interface noyau-manteau). À des pressions et températures intermédiaires les phénomènes mis en jeu peuvent concerner des processus ayant lieu dans le manteau (différentiation chimique, dynamisme éruptif) ou les mécanismes des premiers stades de l'accrétion dans des planétésimaux de petite taille. Suivant les domaines de pression et de température, les composés silicatés seront sous forme solide (cristallisés ou amorphes), liquide ou partiellement fondue et les interactions avec leur environnement se feront selon des processus physico-chimiques différents (diffusion, convection...).

Les verres silicatés naturels représentent une part non négligeable de ces composés silicatés complexes et sont les témoins directs de l'activité dynamique de la Terre. Les verres volcaniques sont en effet issus de la fusion du manteau (à des profondeurs variables) et permettent d'accéder à des échantillons non accessibles par prélèvement, remontés en surface via les éruptions volcaniques. Les différences de composition observées d'un verre volcanique à l'autre sont les signes de l'hétérogénéité de la Terre ou de phénomènes de différenciation chimique complexes. Les tectites, autres verres naturels silicatés, sont quant à elles des témoins très anciens (de 35 millions d'années à moins d'1 million d'années) des chutes d'objets météoritiques à la surface de la Terre et apportent des informations indirectes sur la composition de la planète à ces époques lointaines et sur ce qu'elle subissait. L'existence de verres aussi anciens permet également de les utiliser comme des analogues de matrices vitreuses de stockage de déchets ménagers ou nucléaires qui auraient subi l'action d'agents altérants sur des échelles de temps géologiques courtes (basaltes) ou très longues (tectites).

Du point de vue technologique, les verres silicatés font partie intégrante de notre quotidien (habitat, vaisselle, automobile, verres techniques...) et ce depuis plusieurs milliers d'années. La conception de nouveaux matériaux nécessite une compréhension fine de la structure des verres eux-mêmes pour faire le lien avec les propriétés attendues. L'étude des liquides silicatés permet, quant à elle, de contrôler les différentes étapes de la fabrication des verres. Dans le domaine spécifique des matériaux du patrimoine, la compréhension des processus d'altération de notre patrimoine (vitrail notamment) permet certes de protéger les vitraux actuels et de limiter les processus d'altération des vitraux historiques mais fournit également des analogues pour les études de l'altération des verres de stockage à des échelles de temps intermédiaires entre l'échelle des temps géologiques et l'échelle de temps d'une expérience au laboratoire.

Une connaissance approfondie de la structure des verres et des liquides silicatés, via notamment les comportements des différents oxydes qui les composent, s'avère indispensable pour mieux contraindre les modèles géochimiques de description du comportement dynamique de notre planète, pour maîtriser les propriétés des verres technologiques et en concevoir de nouvelles, pour comprendre les phénomènes d'altération des verres sous l'action de divers agents altérants et pour prévoir la durabilité des matériaux créés. D'un point de vue fondamental, la compréhension de la structure du verre et du phénomène de la transition vitreuse reste d'actualité.

Si l'étude des liquides à des conditions de pression et de température adéquates permet d'envisager l'observation directe des phénomènes qui ont lieu dans le manteau ou lors des premiers stades de l'accrétion, les expériences restent difficiles à mener techniquement, du fait des températures de fusion élevées, et analytiquement, du fait de problèmes d'interprétation des résultats liés à la difficulté qu'il y a à séparer les effets de température des effets purement structuraux. Concernant l'étude de la structure des verres, la complexité des compositions naturelles ou technologiques (tel que le verre de stockage français R7T7) couplée à la nature désordonnée de ces matériaux rend difficile l'utilisation directe des outils développés par les physiciens du solide.

Dans un souci de compromis entre l'objectif du laboratoire G2I d'aborder des sujets Sciences de la Terre / Environnement et ma formation initiale de physicienne, la thématique principale de mes travaux concerne l'étude de la structure de verres silicatés.

Un verre silicaté est constitué d'entités SiO_4 reliées entre elles, formant

un réseau tri-dimensionnel. Les cations, autres que le silicium, viennent s'insérer dans ce réseau, soit en le renforçant - ils sont alors formateurs de réseau - soit en le modifiant. Dans les verres contenant de l'aluminium, les cations autres que le silicium vont devoir compenser la charge de l'entité AlO_4^- . Ils sont alors décrits comme des compensateurs de charge. La présence simultanée de plusieurs cations non-formateurs va instaurer une compétition entre ces cations quant aux différents rôles à jouer. Une des difficultés des études sur les verres vient du fait qu'un changement de composition, même subtil va entraîner des variations de propriétés importantes (même si par ailleurs c'est cette variété de propriétés qui rend le verre aussi intéressant du point de vue des applications technologiques). La systématisation du rôle des différents composants d'un verre est donc extrêmement délicate à envisager.

La structure d'un verre peut-être décrite de plusieurs points de vue, qui s'avèrent complémentaires, et qui sont liés aux différentes échelles d'organisation (courte et moyenne distances). La mesure de grandeurs macroscopiques (viscosité, capacité calorifique, ...) permet de mettre en évidence des phénomènes dont l'origine est à trouver dans le détail des arrangements atomiques et de leur évolution sous l'effet de paramètres tels que la pression, la température ou la composition. Les spectroscopies vibrationnelles (Infra-rouge, Raman) ou de diffusion aux petits angles (neutrons ou rayons X) informent sur la connectivité du réseau silicaté. Enfin, l'étude de la structure d'un verre peut se faire via des techniques chimiquement sélectives (telles que la résonance magnétique nucléaire du solide, la spectroscopie d'absorption des rayons X, la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie Mössbauer, la diffusion de neutrons avec substitution isotopique...) qui procurent des informations sur l'ordre local autour d'un élément particulier qui peut être un cation ou de façon plus originale, mais aussi plus délicate à mettre en œuvre, l'oxygène. Il existe bien évidemment de nombreuses autres techniques. Le but de ce paragraphe n'est pas d'être exhaustif en ce qui concerne ces techniques mais bien de souligner que la structure d'un verre peut être sondée de diverses façons qui doivent converger en ce qui concerne l'interprétation des résultats observés.

Outre l'absence d'ordre à longue distance qui est une caractéristique intrinsèque du verre, la variabilité des sites cristallographiques accessibles aux différents éléments est une spécificité à prendre en compte lors de l'interprétation des données. L'élargissement des signaux expérimentaux des verres, quelque soit la technique choisie, est un signe de la distribution des

environnements. Les méthodes d'analyse classiques, dérivées de l'étude des matériaux cristallisés sont alors inadaptées à l'analyse des spectres des verres.

Enfin, l'absence de modèle structural, lié au fait que contrairement aux cristaux, la structure des verres ne peut pas être déterminée de façon univoque par diffraction des rayonnements (X ou neutrons) est aussi un souci constant lors de l'interprétation des résultats. A l'heure actuelle, de nombreux outils numériques ou basés sur les principes de la mécanique quantique se développent pour pallier ce manque. Le choix de l'outil adéquat va dépendre, entre autres paramètres, des grandeurs auxquelles on souhaite accéder (fonctions de distribution radiale, grandeurs thermodynamiques, structure électronique...), de la complexité des compositions et de l'échelle de temps du phénomène étudié.

Au cours de ces 10 années de travaux de recherche sur la structure des verres silicatés, j'ai multiplié les approches dans un souci constant de tirer le plus d'informations fiables possibles de l'analyse des spectres expérimentaux. J'ai ainsi sondé la structure du verre depuis le point de vue de l'oxygène ou des cations en couplant les techniques de façon à sonder des ordres différents et/ou afin de limiter les erreurs d'interprétation. Les méthodes d'analyse utilisées ont été adaptées à la nature désordonnée des verres ce qui permet d'avoir des informations sur la distribution des environnements. Dans la mesure du possible je me suis appuyée sur des modèles structuraux obtenus par dynamique moléculaire classique. Cette méthodologie a généralement été mise en place pour des compositions de verres simplifiées avant d'être appliquée à des verres complexes. Ces différents points sont illustrés dans les deux chapitres suivants qui traitent respectivement de l'environnement du fer et du magnésium. Dans le troisième chapitre de ce mémoire, je discuterai ces résultats d'un point de vue plus général. Enfin je terminerai par un chapitre décrivant les orientations futures de mes travaux.

Chapitre 1

Le fer dans les verres

Le fer est un composant essentiel des verres/liquides silicatés d'intérêt technologique et géologique tant du point de vue de son abondance (jusqu'à 15 % en masse dans les roches magmatiques) que de son influence sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (voir [Mysen and Richet, 2005a] pour une revue). Il possède la particularité d'exister sous trois formes différentes (Fe métal, Fe^{2+} et Fe^{3+}), ce qui fait de lui un traceur des conditions de formation ou d'évolution des systèmes géochimiques de la surface (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ou de l'intérieur de la Terre (Fe métal, Fe^{2+} et Fe^{3+}), sous réserve que le rapport redox soit déterminé de façon précise et que le rapport aux autres paramètres soit connu. D'un point de vue technologique, sa capacité à changer de degré d'oxydation est cruciale pour comprendre par exemple l'évolution des verres de stockage de déchets nucléaires sous irradiation [Boizot et al., 2005] ou pour maîtriser l'absorption de la lumière dans le domaine de l'infra-rouge ou de l'ultra-violet par les verres notamment destinés au vitrage bâtiment ou voiture [Lefrère, 2002, Uchino et al., 2000]. Présent dans les matières premières, il est par ailleurs la principale impureté colorante des verres technologiques et même une très faible proportion de fer conduit à des colorations fortes qui varient d'un verre à l'autre. Ces variations de couleur sont liées à des changements structuraux dans l'environnement local du fer à cause d'effets de composition (présence de sulfates [Guloyan, 2005]) ou de trempe. La compréhension de ces variations et l'ajustement des propriétés du matériau verre ou la compréhension de l'évolution des systèmes géochimiques au cours du temps passe par une maîtrise de l'insertion des cations dans la matrice vitreuse et par une connaissance de leur environnement.

La plupart des systèmes, naturels ou synthétiques, contiennent les deux degrés d'oxydation du fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) à l'état d'ions libres dilués dans la

matrice ou bien en association avec d'autres atomes (complexes fer-soufre, petits oxydes de fer ou agrégats métalliques), ce qui les rend difficiles à étudier spectroscopiquement. Dans le cas où seuls coexistent les deux ions du fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), la séparation complète des deux contributions est en général difficile à réaliser, et ce quelle que soit la technique concernée. De plus, l'existence d'interactions entre les deux formes du fer peut encore compliquer la tâche. Par exemple, en spectroscopie d'absorption optique, les deux régions d'absorption se recouvrent et les transferts de charges entre les ions ferreux et ferrique donnent lieu à des structures supplémentaires [Lefrère, 2002] même pour des concentrations en fer très faibles (cf [Bingham et al., 2007, Bingham et al., 1999] et références citées).

Dans la majeure partie des cas, on est donc amené à étudier des échantillons complexes qui peuvent être multiphasés avec des ions fer présents sous différentes valences et dans les différentes phases. La caractérisation de ces échantillons, préalable indispensable avant toute interprétation physico-géo-chimique, passe par (i) la détermination des différentes phases porteuses de fer, (ii) la détermination, pour chaque phase, des différents sites contenant le fer et enfin, paramètre fondamental, (iii) la mesure du degré d'oxydation de l'échantillon, $\text{Fe}^{3+} / \sum \text{Fe}$. Si les différents points précédemment abordés peuvent être résolus par des techniques diverses (spectroscopie d'absorption des rayons X [Calas and Petiau, 1983, Hannyoyer et al., 1992, Mosbah et al., 1999, Rossano et al., 2000a, Rossano et al., 2000b, Wilke et al., 2001, Galois et al., 2001, Simionovici et al., 2001, Bonnin-Mosbah et al., 2002, Giuli et al., 2003, Berry et al., 2003, Antoni et al., 2004, Farges et al., 2004, Quartieri et al., 2005, Botcharnikov et al., 2005, Jackson et al., 2005, Giuli et al., 2005, Wilke, 2005, Wilke et al., 2006, Metrich et al., 2006, Magnien et al., 2006], spectroscopie d'absorption optique [Hannyoyer et al., 1992, Leister and Ehrt, 1999, Ehrt et al., 2001, Lefrère, 2002], et dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine de l'optique [Jackson et al., 2005], microsonde [Fialin et al., 2001]) j'ai pour ma part utilisé principalement la spectroscopie par effet Mössbauer pour extraire des informations sur ces trois points simultanément.

Dans ce chapitre, je décrirai tout d'abord la méthodologie utilisée pour l'analyse des spectres Mössbauer des verres afin de mettre en évidence sur quelques exemples son intérêt lors de l'étude de la distribution et de la spéciation des ions du fer. J'aborderai ensuite la question de la mesure du degré d'oxydation.

Le spectre Mössbauer d'un verre (ne contenant pas de phase magnétique) présente peu de structure (Fig. 1.1) mais est large et asymétrique

du fait de la distribution des environnements du fer. Dans la plupart des cas on observe trois pics correspondant aux deux pics à haute vitesse des ions ferreux (vers 2 mm/s) et ferrique (vers 1 mm/s). Le troisième pic provient de la superposition des deux pics de basse vitesse qui émergent sensiblement au même endroit pour Fe^{2+} et Fe^{3+} (entre -0,5 mm/s et 0 mm/s). L'évolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ va influencer les intensités relatives entre ces trois pics. On remarque ainsi qu'en faisant varier l'atmosphère de synthèse d'un verre de composition basaltique, on obtient des spectres très différents (Fig. 1.1). Sous atmosphère oxydante (ici O_2) une contribution due au fer ferreux est aisément mise en évidence même lorsqu'elle est très faible alors que sous atmosphère réductrice (ici H_2 dilué dans N_2) la contribution du fer ferrique, si elle existe, est entièrement masquée par la contribution du fer ferreux.

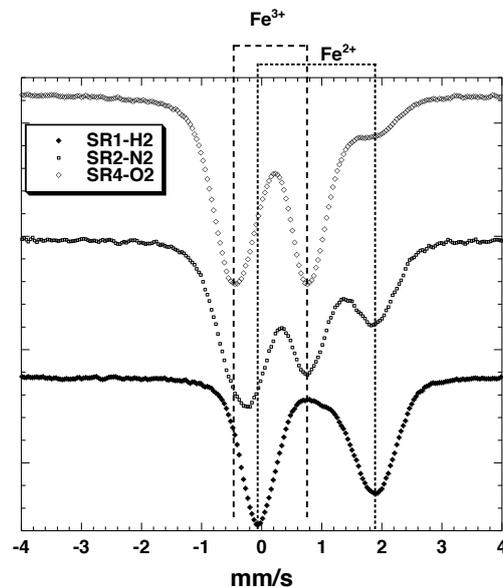


FIGURE 1.1 – Spectres Mössbauer de basaltes de même composition (en poids % d'oxyde : 48,6 SiO_2 - 15,7 Al_2O_3 - 1,4 TiO_2 - 12,5 FeO - 11,1 CaO - 7,7 MgO - 2,7 Na_2O - 0,2 K_2O) synthétisés dans des conditions identiques de température et de trempe mais sous des atmosphères différentes (N_2 , 4,5 % H_2/N_2 et O_2).

La méthode conventionnelle d'analyse des spectres Mössbauer consiste à ajuster le spectre expérimental par des doublets de Lorentziennes associés aux différents environnements du fer existant dans l'échantillon. Une fois l'ajustement réalisé, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ est obtenu en faisant le rapport entre la somme des aires des contributions liées au fer ferrique

à l'aire totale du spectre (en prenant éventuellement en compte la correction due aux fractions sans recul, point que l'on abordera plus tard dans ce mémoire). Dans le cas des cristaux, le nombre de sites est habituellement petit et la géométrie des sites est suffisamment bien définie pour que le nombre de doublets et leur paramètres soient déterminés de façon non ambiguë. Dans le cas des verres, la décomposition du spectre expérimental en un nombre discrets de doublets devient arbitraire puisque le nombre de sites distincts n'est pas connu et dépend fortement de la composition. Pour pallier ces inconvénients, des méthodes plus sophistiquées sont utilisées actuellement pour l'analyse des spectres de verre et font appel à des distributions des paramètres hyperfins : (i) distribution de l'écart quadripolaire seulement [Dunlap, 1997, Karabulut et al., 2002, Partzsch et al., 2004, Botcharnikov et al., 2005, Gunnlaugsson, 2006] ou distributions des deux paramètres Mössbauer (déplacement isomérique et écart quadripolaire) simultanément [Levitz et al., 1980, Alberto et al., 1996, Rossano et al., 1999, Wilke et al., 2002, Mysen, 2006, Dunlap and McGraw, 2007]. Ce type d'analyse est possible uniquement car le signal Mössbauer élémentaire d'un ion isolé (ne présentant pas un comportement magnétique) est un doublet de raies de forme lorentzienne, quelle que soit la symétrie du site ou l'état d'oxydation de l'ion. Dans le cas d'échantillons présentant un signal magnétique, une distribution du champ magnétique peut aussi être prise en compte [Nemtsova, 2006].

Pour aller plus loin dans l'analyse des spectres Mössbauer des verres tout en limitant les problèmes d'interprétation, j'utilise pour ma part, deux méthodes complémentaires adaptées à la nature désordonnée des verres, la méthode dite Shape Independent Distribution (SID) [Rossano et al., 1999] et la méthode extended-Voigt based Function (x-VBF). La méthode x-VBF n'a absolument pas été développée par moi-même et est utilisée par quelques auteurs [Rancourt et al., 1994b, Rancourt et al., 1994a, Alberto et al., 1996, Rancourt et al., 1996, Lagarec and Rancourt, 1997, Mysen, 2006, Dunlap and McGraw, 2007]. C'est son utilisation, en complément de la méthode SID qui m'est propre. La méthode SID a été pensée par Levitz et coll. [Levitz et al., 1980] et a été améliorée suivant une procédure mise au point pour l'analyse des spectres de résonance paramagnétique électronique [Balan et al., 1999]. Ces deux méthodes d'analyse permettent d'accéder aux distributions des paramètres Mössbauer (déplacement chimique, IS et écart quadripolaire, QS) dans le cas des verres ne présentant pas de structure magnétique et à la probabilité qu'un doublet décrit par ces deux paramètres participe au spectre Mössbauer expérimental.

1.1 Distribution de sites

La première méthode, dite SID, permet d'accéder à la probabilité de distribution des paramètres Mössbauer sans qu'il soit nécessaire de faire aucune hypothèse sur les sites du fer préalablement à l'analyse. En pratique, le spectre Mössbauer expérimental est reproduit à partir d'une grille de doublets Mössbauer décrits par leurs paramètres (IS, QS). Typiquement, le déplacement isomérique est choisi entre 0 et 2 mm/s et le déplacement quadripolaire varie entre 0 et 3,5 mm/s. Le poids relatif de chacun des doublets est déterminé via une procédure de minimisation quadratique [Levitz et al., 1980, Balan et al., 1999, Rossano et al., 1999]. Cette procédure mathématique présente le grand avantage de déterminer le minimum absolu du système du fait du caractère positif semi-défini de la matrice Hessienne de la fonction quadratique d'intérêt. Ceci assure l'unicité de la solution sur la grille choisie. L'absence d'hypothèse préalable à l'analyse en ce qui concerne les sites du fer est une caractéristique fondamentale puisqu'aucun biais interprétatif n'est introduit.

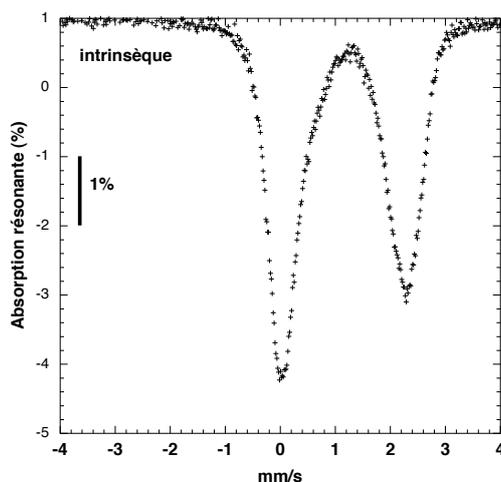


FIGURE 1.2 – Spectre expérimental d'un verre de composition tonalitique hydratée [Rossano et al., 2008].

Considérons un verre de composition tonalitique hydratée ($\text{SiO}_2(\text{Qz}) - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{Ab}) - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{An}) - \text{H}_2\text{O}$ dopée avec 1,5 poids % de Fe_2O_3 enrichi en ^{57}Fe [Wilke et al., 2002, Rossano et al., 2008]) dont le spectre Mössbauer expérimental est reproduit sur la figure 1.2. On remarque que ce spectre est constitué d'un doublet principal et d'un épaulement vers 1 mm/s. Le doublet principal est dû au fer ferreux tandis que l'épaulement signe la présence d'une contribution liée au fer ferrique quasi masquée par

le doublet principal.

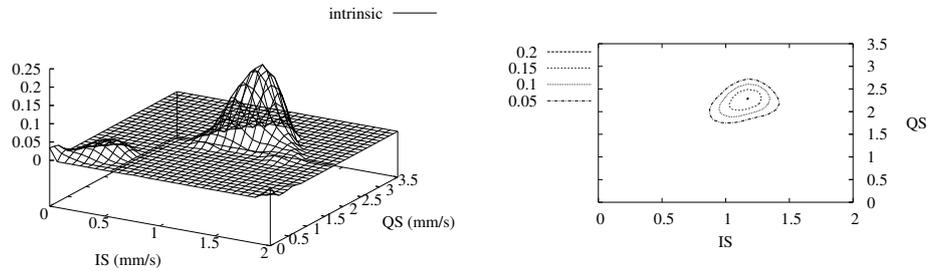


FIGURE 1.3 – Distribution des paramètres Mössbauer extraite par la méthode SID pour un verre de composition tonalitique. La représentation à 2D est obtenue en projetant la distribution à 3D sur le plan (IS, QS) [Rosano et al., 2008].

La distribution des paramètres Mössbauer, pour ce verre, obtenue par la méthode SID est représentée en 3 dimensions (IS, QS, probabilité de présence) et en projection sur le plan (IS, QS) sur la figure 1.3. La distribution est composée de deux massifs attribués aux ions du fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} . La contribution due au fer ferrique, minoritaire dans ce verre, apparaît à bas IS et QS tandis que le signal dû au fer ferreux se trouve situé dans la région définie par un déplacement chimique entre 0,6 mm/s et 1,2 mm/s et un écart quadripolaire entre 1 et 3,5 mm/s.

Le premier point remarquable est que dans cette représentation, le signal dû au fer ferrique est désormais séparé du signal dû au fer ferreux et ce même lorsqu'il est difficilement discernable sur le spectre expérimental (Fig. 1.2). Cette caractéristique sera utilisée dans le calcul du degré d'oxydation du verre dans la suite de ce manuscrit. Dans des cas moins favorables (Fig. 1.4 spectre du haut), la distribution des paramètres Mössbauer est continue et les contributions du fer ferreux et du fer ferrique se recouvrent.

Utilisée seule, la méthode SID apporte peu d'informations quantitatives. Néanmoins elle permet de visualiser la forme de l'enveloppe des probabilités de présence des différents doublets Mössbauer et d'évaluer les paramètres les plus représentés via la position des différents maxima. La simple observation de la forme des distributions permet de mettre en évidence des effets physiques importants. Ainsi, l'effet de l'eau sur la distribution des ions du fer dans un verre est flagrant lorsque l'on compare

les distributions de deux verres de même composition hydratée ou non (Fig. 1.4).

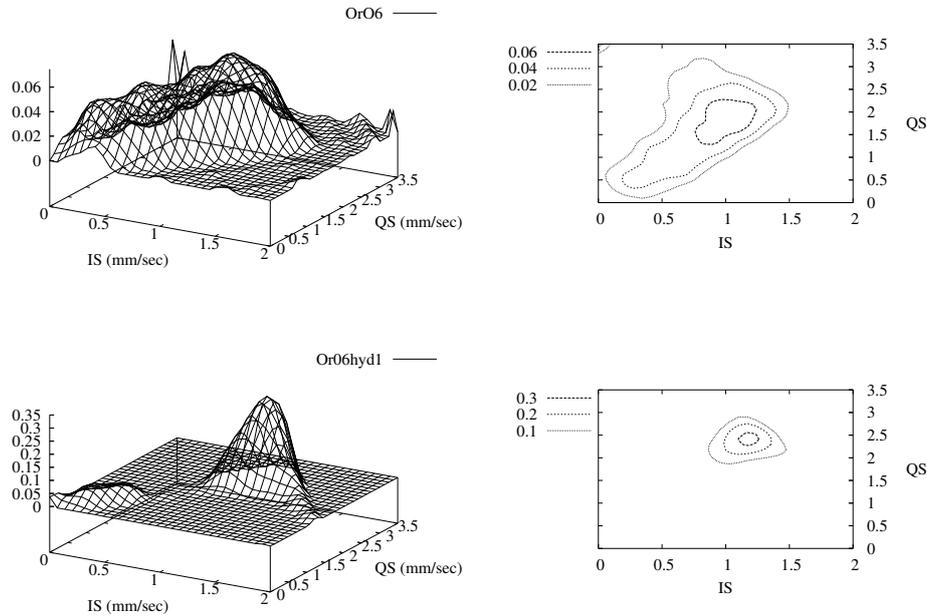


FIGURE 1.4 – Distribution des paramètres Mössbauer extraite par la méthode SID pour un verre sec et un verre hydraté de composition KAlSi_3O_8 contenant 0,5 poids % d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Le verre hydraté contient 5 poids % d'eau. [Rossano et al., 2008].

Dans le verre sec, la distribution des environnements accessibles est large et les domaines des ions ferreux et ferrique ne peuvent pas être séparés. La dispersion des environnements est forte dans ce verre entièrement polymérisé où le fer doit probablement subir un environnement qui lui est imposé. Dans le verre hydraté en revanche, les domaines des ions ferreux et ferrique sont clairement distincts et la distribution des environnements respectifs de ces ions est beaucoup moins large. Un effet similaire a été observé sur une série de verre de composition tonalitique [Wilke et al., 2002, Rossano et al., 2008]. Compte tenu de l'expérience que j'ai, la plupart des verres secs, qu'ils soient naturels comme dans le cas d'un basalte de type MORB [Rossano et al., 2008] ou synthétiques, présentent une distribution continue des environnements des ions ferreux et ferrique.

Un autre exemple de l'utilisation potentielle de la forme de ces distributions concerne la mise en évidence de l'effet de la vitesse de trempe sur

la distributions des ions du fer dans des verres hydratés (Fig. 1.5). Sans faire d'analyse quantitative, et sans faire d'hypothèse sur la spéciation des ions préalablement à l'analyse, on remarque immédiatement que le verre trempé lentement (SQ) présente une distribution beaucoup plus étroite que le verre trempé rapidement. D'autre part, le maximum apparent de la distribution du fer ferreux dans le cas du verre SQ pointe à des valeurs de déplacement isomérique et d'écart quadripolaire plus élevées que la distribution du fer ferreux dans le verre trempé rapidement (RQ). L'interprétation qui en découle est que le verre trempé lentement contient une phase cristallisée contenant du fer ferreux avec une coordinence plus élevée que dans le cas du verre trempé rapidement qui lui est encore vitreux et de ce fait présente une distribution des environnements du fer.

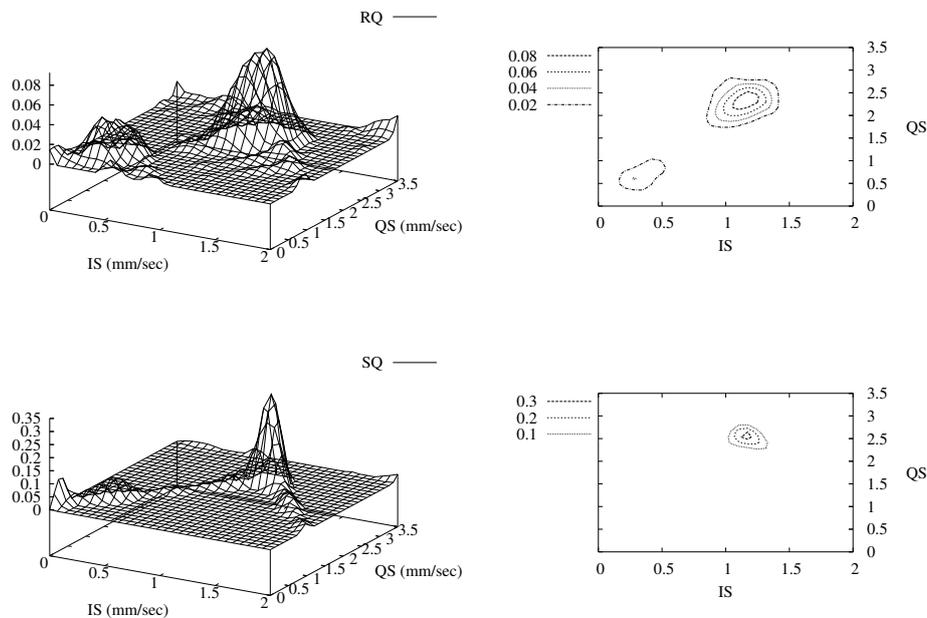


FIGURE 1.5 – Spectres Mössbauer de deux verres de composition tonalitique synthétisés dans les mêmes conditions de température et de fugacité d'oxygène mais ayant été trempés avec deux vitesses de refroidissement différentes (RQ : vitesse de trempé > 150 K/s ; SQ : vitesse de trempé de 150 K/min au dessus de 500°C , 100K/min entre 500°C et 360°C , 1K/min jusqu'à température ambiante) [Wilke et al., 2002, Rossano et al., 2008].

La visualisation des distributions de sites, bien que peu quantitative, permet également de discuter différemment la structure du verre. Prenons

l'exemple de trois verres contenant 1 poids % d'oxyde de fer, de rapport cation/Al = 1, mais dont la nature du compensateur de charge de l'aluminium varie : verre d'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et d'orthose KAlSi_3O_8 . Les distributions de paramètres Mössbauer sont représentées sur la figure 1.6.

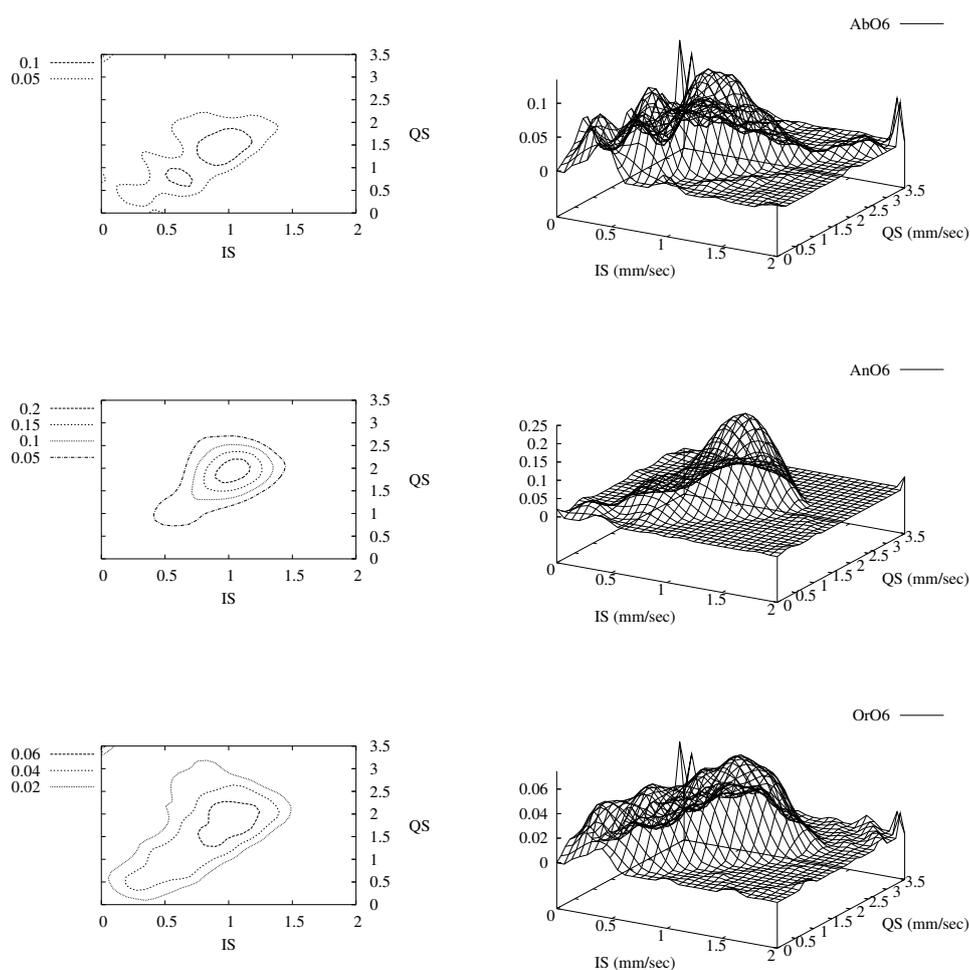


FIGURE 1.6 – Distribution des paramètres Mössbauer et probabilité de présence pour 3 verres de composition $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite), KAlSi_3O_8 (orthose) et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite) [Rossano et al., 2008].

Les distributions sont extrêmement larges et continues entre la région du fer ferreux et la région du fer ferrique. D'autre part, bien que les verres

aient été synthétisés dans des conditions similaires, le verre d'anorthite paraît beaucoup moins oxydé que les deux autres verres, sur la base de l'intensité de la région à bas IS et bas QS. Enfin, l'environnement du fer dans le verre d'anorthite semble être beaucoup moins dispersé que dans les verres contenant des alcalins. Ceci pourrait résulter de la compétition entre fer et alcalins / alcalino-terreux en ce qui concerne le rôle de compensateur de charge de l'aluminium [Hess, 1995]. Quelle que soit la réalité, la forme de la distribution apporte des nouvelles questions / informations sur la structure du verre.

1.2 Spéciation des ions ferreux et ferrique

Pour accéder aux paramètres Mössbauer des ions du fer et à la largeur des distributions à la fois en IS et en QS, une deuxième méthode est employée, la méthode x-VBF. En effet, la méthode SID ne permet d'accéder qu'à l'enveloppe globale des différents doublets présents. La méthode x-VBF va permettre de décomposer le spectre expérimental en plusieurs contributions. A la différence des analyses classiques de spectres Mössbauer, les contributions considérées dans la méthode x-VBF sont des distributions de forme gaussienne de doublets de Lorentziennes et non pas des doublets de Lorentziennes simples. Contrairement à la méthode SID, l'ajustement du spectre nécessite de faire des hypothèses sur le nombre de contributions à prendre en compte et sur les paramètres de départ permettant de les décrire.

Considérons le spectre d'un verre naturel d'impact, une irghizite du cratère de Zhamanshin. Le spectre expérimental et son ajustement par la méthode x-VBF sont représentés sur la figure 1.7.

Le spectre est correctement reproduit en considérant deux distributions gaussiennes de Lorentziennes représentatives du fer ferreux et du fer ferrique. La probabilité de distribution correspondant à cet ajustement est représentée sur la figure 1.8 (à droite) et comparée à la probabilité de distribution extraite par la méthode SID (à gauche).

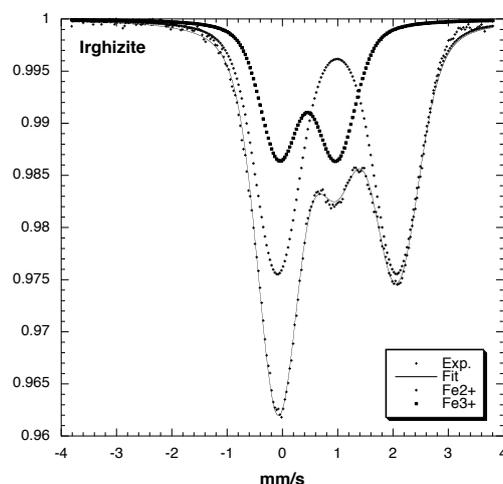


FIGURE 1.7 – Spectre expérimental et ajustement par la méthode x-VBF d’une irghizite naturelle.

Les deux distributions sont très similaires, à l’approximation Gaussienne près. La comparaison de l’enveloppe de la probabilité de distribution des paramètres Mössbauer obtenue par les deux méthodes de façon indépendante permet donc de valider l’ajustement mathématique qui prend alors toute sa signification physique.

L’utilisation de la méthode x-VBF seule, comme tout programme d’ajustement, peut conduire à un ajustement mathématique "parfait" du spectre expérimental mais sans signification physique. Ainsi, lors d’une étude récemment publiée [Dunlap and McGraw, 2007], le spectre Mössbauer d’une irghizite naturelle a été analysé par la méthode x-VBF uniquement. Bien que le spectre expérimental (fig. 1.9, spectre c) soit très semblable à celui présenté dans ce manuscrit (Fig. 1.7), l’ajustement conduit à des paramètres Mössbauer totalement différents et de ce fait à des interprétations divergentes.

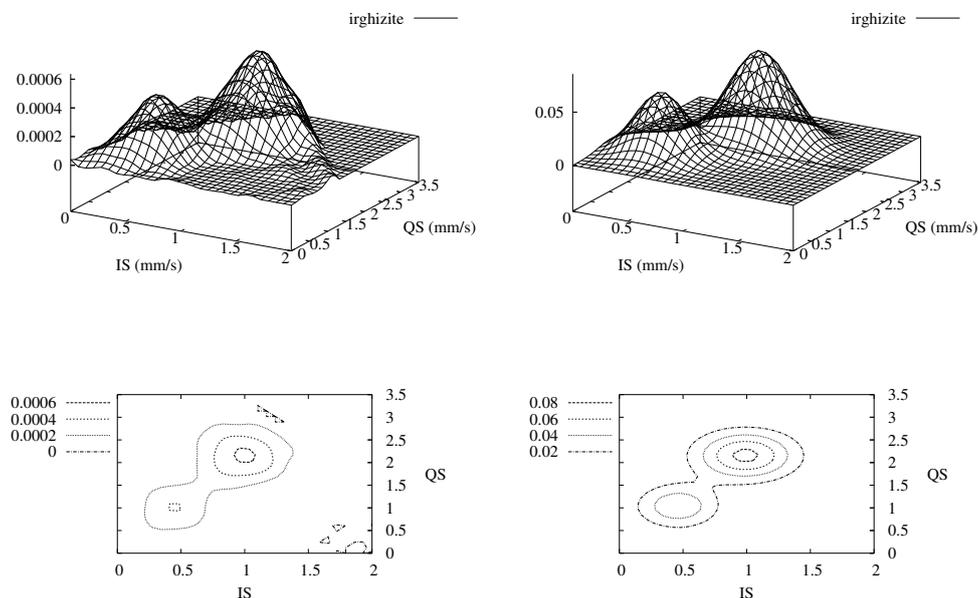


FIGURE 1.8 – Distribution des paramètres Mössbauer extraite par la méthode SID (à gauche) et par la méthode x-VBF (à droite) pour une irghizite naturelle.

La distribution des paramètres Mössbauer obtenue par Dunlap et McGraw est représentée sur la figure 1.9. On remarque qu'elle diffère fortement de celles obtenues dans cette étude (figure 1.8) par les méthodes x-VBF et SID. La qualité mathématique de l'ajustement réalisé par Dunlap et McGraw n'est pas en cause mais l'ajustement obtenu n'est probablement pas la solution physique attendue. L'utilisation de deux méthodes indépendantes (x-VBF et SID) et le fait que la distribution extraite par la méthode SID le soit sans faire d'hypothèse a priori sur la spéciation du fer permettent de s'assurer de la réalité physique de l'ajustement. L'interprétation des résultats obtenus peut ensuite être réalisée sans souci de plausibilité.

En m'appuyant sur les deux méthodes précédemment présentées, j'ai exploré l'environnement des ions du fer dans les verres afin d'obtenir des informations sur les distributions de paramètres mais également sur la géométrie des sites représentés. Il faut noter que la comparaison avec la littérature n'est pas toujours évidente à réaliser puisque les divergences d'interprétations existantes peuvent être liées à l'utilisation de méthodes

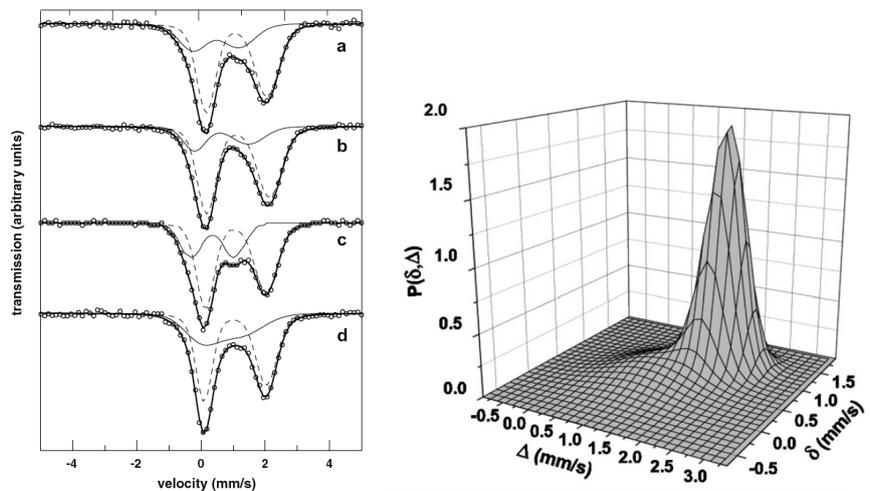


FIGURE 1.9 – à gauche : spectre expérimental et ajustement par la méthode x-VBF d'une irghizite naturelle (spectre c) extraits de l'étude de Dunlap et McGraw [Dunlap and McGraw, 2007]. à droite : Distribution des paramètres Mössbauer extraite par la méthode x-VBF [Dunlap and McGraw, 2007].

différentes ou réellement à des comportements des ions du fer différents du fait par exemple de composition différentes. La plupart des résultats discutés dans la suite de ce chapitre sont donc issus essentiellement de mes travaux de recherche et des quelques travaux qui abordent l'environnement du fer dans les verres en terme de distribution. Les compositions sondées ne sont donc pas représentatives de tous les verres possibles et de ce fait les généralisations seront faites avec prudence.

Lorsque Fe^{2+} est l'espèce prédominante, son environnement est généralement décrit par deux distributions et ce quelle que soit la composition du verre (tectites [Rossano et al., 1999], $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe-O}$ [Alberto et al., 1996], $\text{Li}_2\text{FeSi}_3\text{O}_8$ [Jackson et al., 2005]). Ces deux distributions représentent majoritairement des ions en coordinence 5 et 4. Il est intéressant de noter que ces deux distributions n'apparaissent pas simultanément dès l'introduction de fer ferreux dans un verre. Considérons une série de verres basaltiques synthétisés dans des conditions de fugacité d'oxygène variable (Figure 1.10). Lorsque le verre contient peu de fer ferreux, on note que les paramètres Mössbauer les plus représentés sont caractéristiques d'un fer ferreux en coordinence 4 ($\text{IS} < 0,8$ mm/s) avec un fort écart quadripolaire probablement signe d'une forte distortion de site. A l'inverse lorsque le verre contient une majorité de fer ferreux (SR1-H2 1.10) les pa-

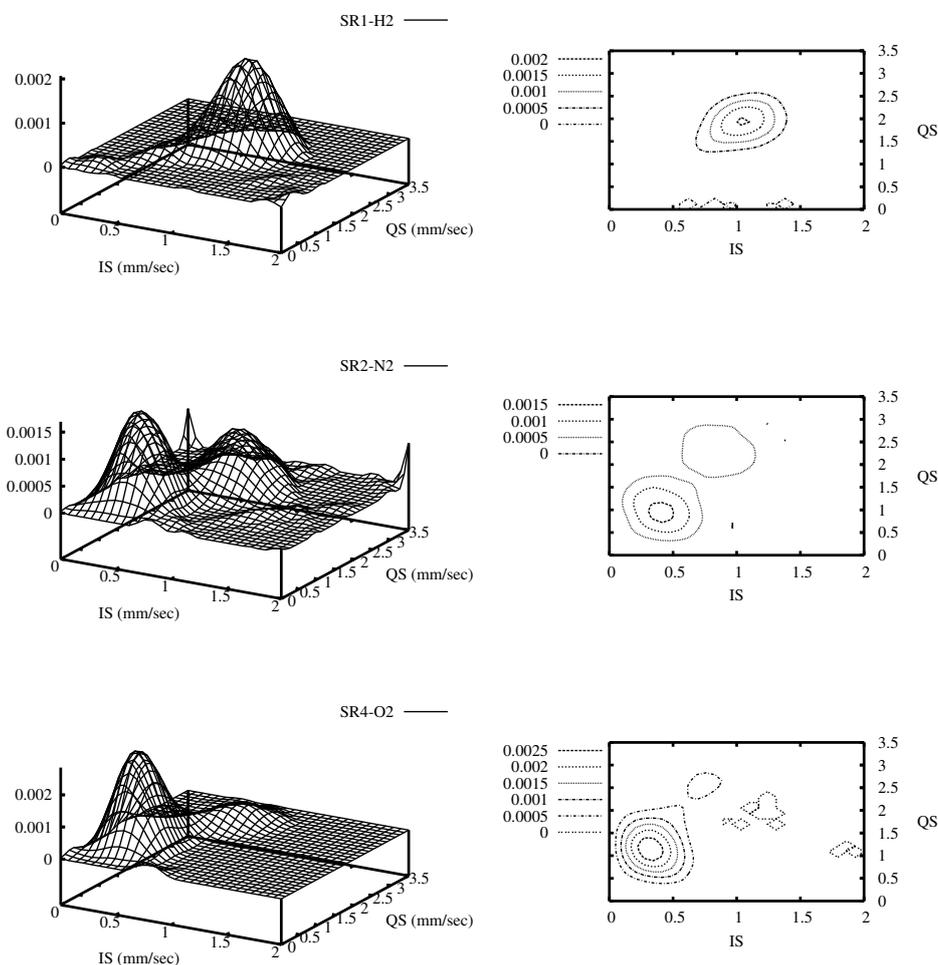


FIGURE 1.10 – Distribution de paramètres Mössbauer extraites par la méthode SID pour trois basaltes de même composition (en poids % d'oxyde : 48,6 SiO₂ - 15,7 Al₂O₃ - 1,4 TiO₂ - 12,5 FeO - 11,1 CaO - 7,7 MgO - 2,7 Na₂O - 0,2 K₂O) synthétisés dans des conditions identiques de température et de trempe mais sous des atmosphères différentes (N₂, 4,5 % H₂/N₂ et O₂).

ramètres les plus représentés sont caractéristiques d'un fer ferreux dans un site de coordinence 5 (IS autour de 1,1 mm/s) et QS autour de 2 mm/s, soit une coordinence plus élevée que dans un verre oxydé mais avec un écart quadripolaire plus faible. Des résultats équivalents ont été publiés par Alberto et coll. [Alberto et al., 1996] pour des verres synthétiques de composition Na₂O-SiO₂-Fe-O. D'autre part, la distribution obtenue pour

le verre réduit (SR1-H2 1.10) est très proche en forme de celles obtenues pour les tectites, verres naturellement très réduits [Rossano et al., 1999]. L'effet de composition du verre ne semble pas jouer fortement sur la forme de la distribution. Ceci étant dit, le nombre de compositions étudiées par la méthode SID est trop faible pour conclure définitivement sur ce point.

Parmi les échantillons que j'ai étudiés, la seule exception à cette observation concerne les verres réduits mais hydratés. Dans ces derniers, l'environnement du fer ferreux est beaucoup moins distribué que dans les verres secs et une seule distribution de fer ferreux suffit pour décrire les spectres Mössbauer, quel que soit le degré d'oxydation du verre [Rossano et al., 2008]. De plus cette distribution est caractéristique d'un ion fer ferreux en coordinence 6 en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X (analyse du pré-pic) [Wilke et al., 2006]. Ce comportement du fer ferreux dans les verres hydratés pourrait être associé à un effet de trempe. Une étude récente sur la structure des liquides silicatés hydratés suggère en effet que l'environnement du fer ferreux n'est pas affecté par la présence d'eau dans le liquide [Wilke et al., 2006]. Cette hypothèse reste néanmoins à confirmer.

La distribution des environnements du fer dans les verres peut également être mise en évidence par spectroscopie d'absorption des rayons X en couplant cette technique à des simulations structurales obtenues par dynamique moléculaire classique. Cette méthodologie a été mise en œuvre pour l'étude d'un verre de composition $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ [Rossano et al., 2000c, Rossano et al., 2000a] dans lequel le fer est entièrement sous forme Fe^{2+} . En bon accord avec les études Mössbauer présentées dans ce mémoire, le fer ferreux apparaît localisé dans deux sites de coordinence différente. La distribution des environnements apparaît de façon indirecte via la distribution angulaire dans les deux types de sites. Ce type d'études est en revanche beaucoup plus lourde techniquement que les études Mössbauer et les interprétations restent dépendantes du modèle structural utilisé.

Pour ce qui concerne les coordinences, l'attribution de la distribution prépondérante à du fer ferreux en coordinence 5 est maintenant relativement courante quelle que soit la technique utilisée : spectroscopie d'absorption des rayons X couplée à des simulations par dynamique moléculaire [Rossano et al., 2000a] ou directement via l'analyse du pré-pic [Wilke et al., 2007], spectroscopie d'absorption optique [Lefrère, 2002], Mössbauer [Rossano et al., 1999] ou dichroïsme circulaire magnétique dans le domaine de l'optique [Jackson et al., 2005]. Il faut toutefois noter que tous ces auteurs sont issus de la même "école" et que l'ensemble de la communauté

n'est pas encore convaincue, signe qu'il nous faut encore communiquer à ce sujet et accroître le nombre d'évidence concernant l'existence de cette coordinence.

L'environnement du fer ferrique dans les verres est plus controversé que celui du fer ferreux. Les premières mesures EXAFS de l'environnement du fer ferrique dans les verres avaient conclu que l'ion Fe^{3+} se trouvait dans un site de coordinence 4 [Calas and Petiau, 1983]. De plus, du fait de la similarité entre la charge et les rayons ioniques de Fe^{3+} et Al^{3+} , le fer ferrique a longtemps été considéré comme un formateur de réseau de coordinence 4. Mais une comparaison systématique entre les propriétés des systèmes ferri-silicatés et celles des systèmes alumino-silicatés suggèrent que Fe^{3+} n'est probablement pas si semblable que ça à Al^{3+} [Mysen and Richet, 2005a]. Des études récentes par spectroscopie d'absorption des rayons X mettent notamment en évidence la possibilité d'avoir une coordinence plus élevée pour le fer ferrique [Farges et al., 2004, Wilke, 2005, Wilke et al., 2007].

En ce qui concerne les études Mössbauer, les résultats sont très variés. A la différence de ce qui est observé dans les verres très réduits, une seule distribution suffit à décrire l'environnement du fer ferrique et ce même pour des verres totalement oxydés de composition $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe-O}$ [Alberto et al., 1996]. Cette constatation suggère que le fer ferrique est beaucoup moins distribué dans les verres silicatés que le fer ferreux en bon accord avec les travaux de virgo et mysen 1985 [Virgo and Mysen, 1985]. Pourtant lors d'une étude sur une série de verres de composition variable (secs ou hydratés) nous avons mis en évidence une forte variation des paramètres Mössbauer du fer ferrique entre les différents verres [Rossano et al., 2008]. Dans des verres anhydres de composition feldspathique, la distribution du fer ferrique est très large suggérant qu'il n'y a pas de localisation préférentielle du fer ferrique. Dans une série de verres de composition haplo-tonalitique, le déplacement isomérique du fer ferrique varie entre 0,16 mm/s et 0,36 mm/s tandis que l'écart quadripolaire varie entre 0,48 mm/s et 0,76 mm/s. Ceci suggère que le fer ferrique peut occuper des sites tétraédriques (dans les échantillons très réduits). Mais dès que le verre s'oxyde, le déplacement isomérique augmente suggérant que le fer ferrique entre dans des sites de coordinence plus élevée similairement à ce qui a été observé pour le fer ferreux. L'apparition de fer ferrique en coordinence 5 ne peut pas être éliminée car dans certains verres (équilibrés avec le tampon $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$) les paramètres Mössbauer du fer ferrique ($\text{IS}=0,36$ mm/s; $\text{QS} = 0,74$ mm/s) sont très proches de ceux de la yoderite [Dyar

et al., 1991], cristal contenant du fer ferrique en coordinence 5 [Abu-Eid et al., 1978].

1.3 Mesure du degré d'oxydation d'un verre

Le rapport $\text{Fe}^{3+} / \sum \text{Fe}$ est un paramètre essentiel des modèles géochimiques de formation de la Terre ou de l'étude des magmas (viscosités, densité...). En effet, le fer ferreux et le fer ferrique jouent des rôles différents dans la structure des verres et de ce fait dans la structure et donc la dynamique des liquides [Mysen, 1991]. L'équilibre entre ces deux ions est essentiellement affecté par la fugacité d'oxygène et la température mais est également extrêmement sensible à la teneur en fer totale [Demsen and Turner, 1938, Jayasuriya et al., 2004, Mysen, 2006] ou à l'addition de composés volatils. La compréhension des relations entre ces différents paramètres passe par une mesure précise du degré d'oxydation des verres (cf [Jayasuriya et al., 2004] et références citées).

Malgré un grand nombre d'études sur ce sujet utilisant des techniques variées (cf introduction de ce chapitre), la mesure du degré d'oxydation dans les verres reste délicate et controversée. Régulièrement des études entreprennent de comparer les résultats obtenus par différentes méthodes (cf Wilke :2005kx pour une revue récente) ou entreprennent de tester une même méthode par des laboratoires différents sur les mêmes échantillons [Mehner et al., 2004, Bézos and Humler, 2005]. Pourtant les positions restent contradictoires. Les modèles établis pour évaluer le rapport redox concluent tantôt à une meilleure précision des méthodes par voie chimique [Ottonello et al., 2001] en comparaison de la spectroscopie Mössbauer tantôt à l'inverse [Jayasuriya et al., 2004]. Dans certains cas la spectroscopie Mössbauer est supposée surestimer la teneur en fer ferrique [Ottonello et al., 2001] et ce d'autant plus que la teneur en fer est importante puis de le sous-estimer (à faible concentration) [Bingham et al., 1999] à moins de réaliser les expériences à basse température (< 4K).

Dans ce contexte, j'ai choisi d'explorer les possibilités de la méthode SID pour extraire les rapports d'oxydation des verres.

Les spectres Mössbauer d'une série de verres hydratés de composition tonalitique synthétisés dans des conditions de fugacité variable [Wilke et al., 2002, Rossano et al., 2008] sont reproduits sur la figure 1.11. Lorsque le rapport $\text{Fe}^{3+} / \sum \text{Fe}$ augmente (du haut vers le bas), les spectres se modifient et une structure commence à apparaître vers 0,8 mm/s. Cette struc-

ture est la branche haute vitesse du doublet du fer ferrique. La branche basse vitesse est entièrement masquée par le signal du fer ferreux. De fait, les modifications dues au changement du degré d'oxydation du verre sont visibles mais pas clairement résolues.

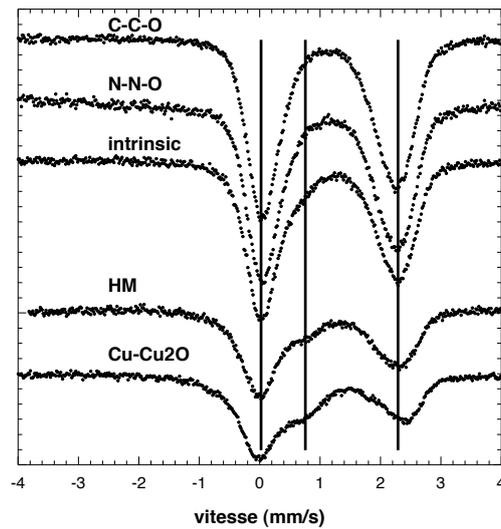


FIGURE 1.11 – Spectres Mössbauer d'une série de verres de composition tonalitique synthétisées dans des conditions de fugacité d'oxygène variable [Rossano et al., 2008].

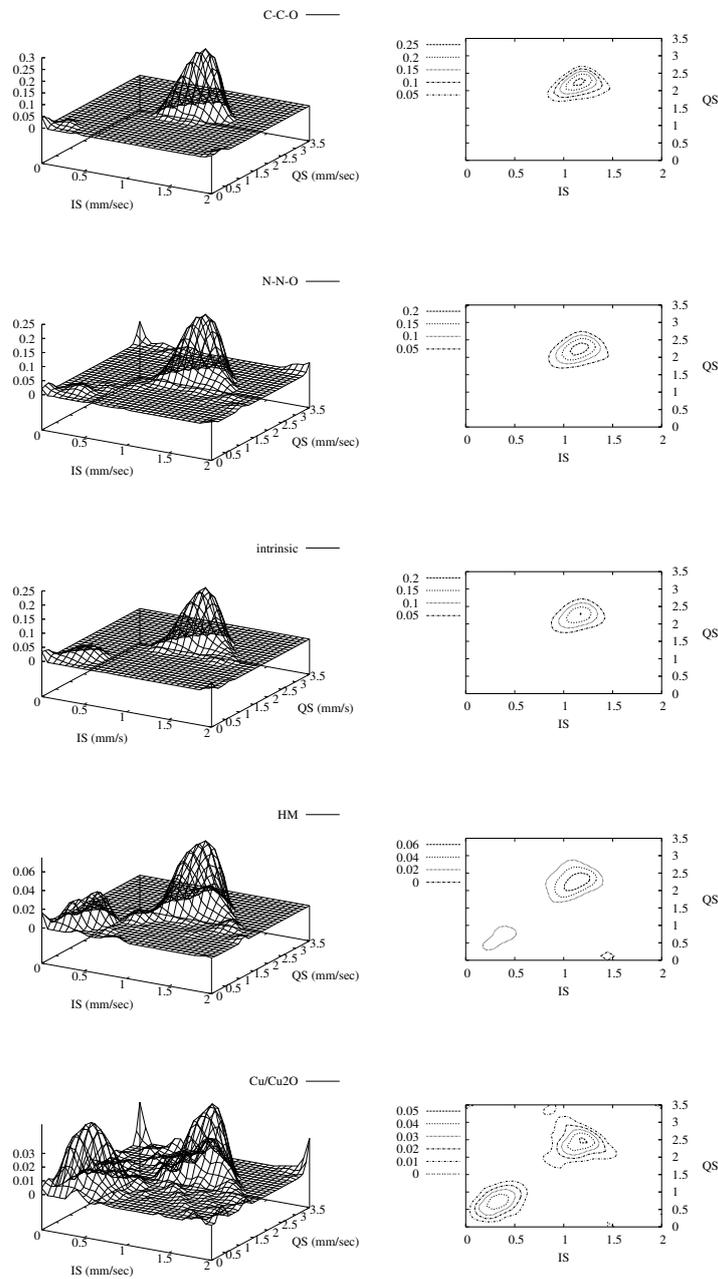


FIGURE 1.12 – Distribution des paramètres Mössbauer déterminées par la méthode SID pour une série de verres de composition tonalitique synthétisées dans des conditions de fugacité d'oxygène variable [Rossano et al., 2008].

Pour mieux visualiser les modifications des signaux du fer ferreux et ferrique quand le degré d'oxydation varie, les distributions de paramètres Mössbauer pour ces différents verres ont été extraites par la méthode SID et sont présentées sur la figure 1.12. Dans ce mode de représentation, les signaux des ions ferreux et ferrique sont maintenant totalement séparés et l'évolution du signal du fer ferrique en fonction de la fugacité d'oxygène clairement visible.

La séparation des contributions des ions ferreux et ferrique va permettre une détermination précise du rapport $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$ et ce sans faire d'hypothèse a priori sur la spéciation du fer. Ce dernier point est crucial car cela permet d'envisager la détermination de rapport redox dans des composés trop compliqués pour être analysés de façon détaillée. Pratiquement, les contributions des ions ferreux et ferrique étant disjointes, il suffit de sélectionner une partie de l'espace des paramètres Mössbauer pour accéder à la proportion de signal associée à cette sélection. De haut en bas, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$ vaut respectivement $3,3 \pm 0,3 \%$, $5 \pm 0,7 \%$, $12,2 \pm 0,4 \%$, $21 \pm 0,5 \%$ et $40 \pm 1,6 \%$.

Dans les cas où la distribution des paramètres Mössbauer des ions ferreux et ferriques est continue la méthode SID n'est pas adaptée pour obtenir une détermination précise du rapport redox. La seule alternative consiste à réaliser un ajustement du spectre expérimental par la méthode x-VBF, en s'assurant que la distribution obtenue est proche de celle extraite par la méthode SID, puis de faire un rapport entre les différentes contributions. Cela rejoint la méthode d'analyse classique sinon qu'une fois de plus on a considéré des distributions de doublets et non pas des doublets simples.

Pour améliorer la détermination du degré d'oxydation, il serait nécessaire de déterminer la fraction sans recul des ions ferreux et ferrique dans les verres. En effet, dans les cristaux l'hypothèse de fractions sans recul identiques pour le fer ferreux et le fer ferrique peut entraîner une surestimation de la teneur en fer ferrique (jusqu'à 15 %) [E. De Grave and Van Alboom, 1991]. Cette erreur est beaucoup trop importante compte tenu de la précision réclamée par les modèles géochimiques (cf bezos :2005so et références citées). Néanmoins, la présence d'une distribution de sites fera forcément apparaître une distribution des valeurs des fractions sans recul comme cela a déjà été montré approximativement dans des verres de composition complexe issus de la vitrification de déchets [Kubuki et al., 2005] ou dans des verres d'intérêt géologique [Mysen, 2006]. A l'heure actuelle, la méthode de détermination de la distribution des fractions sans recul

reste à concevoir.

1.4 conclusion

La méthodologie employée pour l'analyse des spectres Mössbauer présente divers avantages. La méthode SID permet de visualiser les distributions de paramètres Mössbauer sans faire d'hypothèses a priori sur la spéciation des ions du fer dans les composés étudiés. Les paramètres Mössbauer sont obtenus en utilisant la méthode d'ajustement χ -VBF dont le résultat est validé physiquement par sa comparaison avec les distributions obtenues par la méthode SID. Enfin, dans les cas favorables, la méthode SID permet d'accéder simplement, et sans biais interprétatif, au rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$. L'utilisation de ces deux techniques permet d'aller plus loin dans l'analyse des spectres Mössbauer en renforçant la fiabilité des informations extraites. Il reste néanmoins des points à développer afin de prendre en compte la valeur des fractions sans recul et la présence éventuelle de phases magnétiques ou superparamagnétiques.

La méthodologie développée a ouvert également vers deux sujets concernant le fer et qui seront développés dans la partie "perspectives" de ce mémoire. Le premier projet se fait dans le cadre du projet MOMAR dirigé par Céline Rommevaux-Jestin, et concerne l'étude de l'altération *in situ* de basaltes synthétiques MORB. Le deuxième projet fait l'objet de ma délégation CNRS au Laboratoire des Solides Irradiés et s'effectue en collaboration avec Bruno Boizot. Il concerne l'étude des effets de l'irradiation sur des verres dopés au fer. Enfin, indépendamment du Mössbauer, la thèse de Karim Madjer que je dirige va continuer de s'intéresser au fer mais cette fois d'un point de vue dynamique moléculaire dans un verre de chondrite simplifiée.

Chapitre 2

Environnement du magnésium dans les verres silicatés

Le magnésium est un élément majeur de la plupart des composés naturels et peut être aussi abondant que la silice dans les magmas primitifs non-différenciés. Il a de ce fait probablement joué un rôle important dans la différenciation de la Terre primitive. Même à plus basse teneur, sa présence modifie les propriétés des verres telles que la viscosité, la température de transition vitreuse [Dingwell, 1995] ou la fenêtre de transmission de la lumière dans des verres destinés au vitrage automobile [Lefrère, 2002]. D'un point de vue durabilité chimique, il semble que la présence de magnésium diminue la durabilité des verres destinés au stockage des déchets nucléaires [Curti, 2003]. Dans les verres bioactifs enfin, le magnésium semble jouer un rôle fondamental dans la croissance et dissolution de l'apatite nouvellement créée [Jallot, 2003]. La compréhension de l'effet du magnésium sur ces propriétés passe par une connaissance de son environnement structural dans les verres.

Malgré son importance géochimique et technologique, l'environnement du magnésium a été relativement peu étudié du fait à la fois du caractère réfractaire des systèmes concernés et de difficultés techniques à obtenir un signal interprétable. De plus, les études précédentes sur l'environnement du magnésium dans les verres et les liquides silicatés ont conduit à des résultats contradictoires en particulier en ce qui concerne la coordinence du magnésium et la similarité qu'il pourrait avoir avec le calcium. Brawer et White ont ainsi montré par spectrométrie Raman que le magnésium dépolymérise plus le réseau silicaté que le calcium [Brawer and White, 1977]. Pourtant alors que les alcalino-terreux sont généralement considérés comme des modificateurs de réseau, le magnésium

semble avoir un comportement de formateur dans des verres contenant de l'aluminium [Merzbacher and White, 1991]. Une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium d'un verre de diopside a conclu que le magnésium était en coordinence 5 dans ce verre [Idefonse et al., 1995] en désaccord avec des résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire du solide qui montrent que verre et cristal de même composition contiennent du magnésium en coordinence 6 [Kroeker and Stebbins, 2000]. Dans une étude récente utilisant des expériences de RMN à plusieurs quanta, Shimoda et coll. ont montré que la distribution des environnements du magnésium concerne uniquement la distortion des sites et pas la coordinence dans un verre de composition $K_2O-MgO-5SiO_2$ [Shimoda et al., 2007].

Pour contribuer à la levée de ces contradictions, nous avons étudié l'environnement du magnésium dans des verres simplifiés du système $X_2O-MgO-SiO_2$ (avec $X = Li, Na, K, Cs, Rb$) par deux techniques complémentaires qui ne sondent pas le verre de la même façon. L'influence du magnésium sur la connectivité du réseau silicaté sera étudiée par spectrométrie Raman. L'environnement du magnésium sera quant à lui sondé directement par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium. Le choix des compositions permet en outre d'étudier l'effet de l'alcalin modificateur de réseau, la compétition entre alcalin et alcalino-terreux et l'éventualité d'un effet alcalin alcalino-terreux mixte. Des études précédentes ont en effet suggéré que le magnésium pourrait avoir un comportement lié à celui du sodium. Selon la composition et le rapport entre Na et Mg des changements de coordinence pourraient être observés [Fiske and Stebbins, 1994, Gorbachev et al., 1983]. D'autre part, la substitution de Na par Mg dans un verre disilicaté $Na_2O-2SiO_2$ entraîne une variation non linéaire de la température de transition vitreuse tandis que la substitution de Na par Ca montre une variation linéaire de T_g avec la composition. Ce comportement du Mg pourrait être dû à un changement de coordinence de Mg en fonction de la teneur en alcalin [Branda et al., 1983].

L'expérience que j'ai acquise sur le fer m'a conduite à envisager l'existence de distributions d'environnement autour du magnésium également. Malheureusement, à la différence du Mössbauer, la forme des signaux élémentaires en Raman (espèces Q^n) n'est pas connue et les spectres d'absorption des rayons X varient en fonction de l'environnement de l'élément absorbeur. Une distribution des signaux sur le même principe que celui utilisé en Mössbauer n'est donc pas possible. Pour tenir compte de la distribution des environnements, nous nous sommes appuyés sur des

simulations de dynamique moléculaire classique comme soutien à l'interprétation des résultats.

Dans ce chapitre, je parlerai tout d'abord de dynamique moléculaire et plus précisément des moyens de tester la plausibilité des modèles obtenus en utilisant la théorie des forces de liaison. La spéciation du magnésium dans le système étudié sera ensuite discutée puis les informations obtenues sur la distribution des espèces Q^n et la connectivité du réseau silicaté.

L'ensemble des résultats obtenus par spectrométrie Raman et par spectroscopie d'absorption des rayons X font partie du travail de thèse de Nicolas Trcera (soutenance prévue avant le 1er septembre 2008).

2.1 Modèles structuraux

Depuis mon travail de thèse, je m'aide de la dynamique moléculaire classique pour interpréter les résultats expérimentaux. Dans cette section, je présente succinctement le code de calcul utilisé avant de décrire une méthode que nous avons mise au point avec F. Farges pour tester la plausibilité des modèles structuraux obtenus par dynamique moléculaire classique.

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation atomistique applicable à tout type de matériau (solide, liquide, macromolécule) et qui permet de modéliser leurs propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques. Dans le cadre du couplage avec la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectrométrie Raman, la dynamique moléculaire est utilisée pour élaborer un modèle structural du matériau étudié. Suivant la complexité du matériau étudié, la taille du système, les moyens de calcul à disposition et les questions que l'on cherche à résoudre, il faudra choisir entre trois approches pour élaborer le modèle : dynamique moléculaire *ab initio* (quelques centaines d'atomes, quelques dizaines de picosecondes), dynamique moléculaire classique (plusieurs milliers d'atomes, 15 à 20 picosecondes) ou combinaison de ces deux techniques. Cette dernière approche ne peut être réalisée que sur des cellules de simulation dont la taille est compatible avec la dynamique moléculaire *ab initio* (i.e. au maximum 200 atomes).

Dans le cadre de ces travaux j'ai essentiellement utilisé la dynamique

moléculaire classique puisque les compositions que j'étudie sont relativement complexes (en tous les cas du point de vue de la DM *ab initio*) et que les atomes dont j'étudie l'environnement ne sont en général pas majoritaires. Une boîte de petite taille n'offrirait donc pas assez de statistique. Dans le cadre de l'étude sur le magnésium, nous avons néanmoins utilisé une approche intermédiaire qui a consisté à brancher une boîte de DM classique sur un code *ab initio* pour relaxer la structure sur le même principe que celui développée par Ispas et coll. [Ispas et al., 2002]. Le modèle obtenu sera décrit dans la section suivante traitant de la spéciation du magnésium.

Le code de dynamique moléculaire que j'utilise à l'heure actuelle est celui établi par Jean-Marc Delaye et Dominique Ghaleb du Commissariat à l'Energie Atomique. Il est basé sur l'utilisation de potentiels de paire de type Born-Mayer-Huggins et utilise des termes à trois corps pour imposer au modèle les angles Si-O-Si et O-Si-O [Delaye and Ghaleb, 1996a]. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles affectées de la valeur entière de la charge ionique. Les paramètres des potentiels de Ca, Na, Si et O ont été déterminés par Delaye et Ghaleb (1996) pour simuler la structure du verre de composition $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [Delaye and Ghaleb, 1996a, Delaye and Ghaleb, 1996b] puis raffinés par les mêmes auteurs lors d'une étude ultérieure couplant diffusion anormale et dynamique moléculaire [Cormier et al., 2000, Delaye et al., 2001]. Les paramètres des potentiels de paire Mg-O et K-O sont ceux publiés par D. Belashenko [Belashchenko, 1996] et J. Garofalini [Garofalini, 1984] respectivement et n'ont pas été modifiés.

Les modèles amorphes (boîte de grande taille) qui concernent l'étude sur le magnésium ont été préparés à volume constant (système NVE) à partir d'une cellule cubique de taille variable suivant l'échantillon et ajustée de manière à minimiser la pression finale ($-0,5 \text{ GPa} < P < 0,5 \text{ GPa}$). Dans un premier temps, un tirage aléatoire de la position de chaque atome est réalisé. Les structures non acceptables physiquement – superpositions d'atomes – sont écartées. La relaxation à l'état liquide s'effectue alors, s'accompagnant d'une augmentation de la température. La température maximale atteinte dans cette étude est de 6000K. Quand cette température maximale est dépassée, la structure est refroidie, de façon artificielle et ce jusqu'à ce qu'une configuration réaliste à haute température soit obtenue (5000 pas). La trempe est effectuée en plusieurs étapes (sur 5000 pas) : une étape rapide (10^{15} K/sec entre 5000K et 1400K), pour limiter les temps de calcul, et une étape plus lente ($4 \cdot 10^{14} \text{ K/sec}$ jusqu'à température ambiante).

La structure continue à relaxer à l'état solide pendant 45000 pas, pendant lesquels sont calculés les fonctions de distribution radiales et les nombres de coordination. Les boîtes de petite taille ont été générées avec un code spécifique à partir des mêmes potentiels et selon un protocole expérimental identique.

Si la dynamique moléculaire classique est une aide à l'analyse des spectres expérimentaux de verres complexes (grand nombre d'oxydes ou étude d'un ion dilué dans une structure ce qui nécessite une grosse taille de boîte), l'utilisation du modèle et l'analyse de son contenu nécessite avant tout qu'il soit validé. Idéalement la validation des structures numériques doit se faire en comparant les résultats obtenus par dynamique moléculaire à des résultats expérimentaux si possible divers afin de valider les différents aspects du modèle que l'on veut pouvoir utiliser (distribution de distances, d'angles, propriétés vibrationnelles ou électroniques). La comparaison avec des expériences de diffusion de neutrons ou de rayons X permet par exemple la validation des distributions de distances via la comparaison entre facteurs de structure théorique et expérimental [Cormier et al., 2000] mais n'impose aucune contrainte quant à la distribution angulaire. La comparaison avec des expériences d'absorption des rayons X au seuil d'un élément particulier valide le potentiel de paire cation-oxyde uniquement du point de vue de la liaison concernée [Rossano et al., 2000a]. La validation du modèle complet peut donc très vite s'avérer lourde et difficilement réalisable compte tenu de l'investissement que cela représente en terme de temps de travail. Pour tester rapidement la plausibilité d'une structure numérique - avant sa validation par l'expérience - nous utilisons la théorie des liaisons de valence.

Le modèle des liaisons de valence, établi par L. Pauling en 1929 [Pauling, 1929], est basé principalement sur la relation empirique, appelée seconde loi de Pauling qui stipule que pour que l'environnement local autour d'un atome central i soit plausible, il faut que la somme des forces de liaison s_{ij} entre cet atome et tous ses voisins j soit égale à la valence formelle V_i de l'atome central i avec une précision de $\pm 0,5$ unités de valence.

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (2.1)$$

s_{ij} est calculé d'après le formalisme de Brown et Altermatt [Brown and Altermatt, 1985], qui est une généralisation du modèle initial de Pauling prenant en compte la variation de la longueur de la liaison cation-anion

selon la relation suivante :

$$s_{ij} = e^{-\frac{(R_{ij}-R_0)}{0,37}}. \quad (2.2)$$

Dans cette équation, R_{ij} est la distance entre les atomes i et j et R_0 est un paramètre tabulé caractéristique de la liaison $i - j$ [Brown and Altermatt, 1985, Brese and O'Keefe, 1991]. Cette théorie, que certaines études tentent de relier à la structure électronique des matériaux [Burdett and McLarnan, 1984, Preiser et al., 1999, Gibbs et al., 2000], est très largement utilisée dans la communauté des cristallographes pour tester la plausibilité d'une structure cristalline [Urusov and Orlov, 1997, de Jong et al., 2000], élaborer un modèle structural faisant intervenir des groupements OH, H₂O ou des complexes interstitiels [Donnay and Allman, 1970, Schindler and Hawthorne, 2001a, Schindler and Hawthorne, 2001b, Schindler and Hawthorne, 2001c] ou même étudier les phénomènes de transport en permettant de localiser les chemins préférentiels dans une structure [Adams, 2006]. Pour ce qui concerne le cas des verres, la validation du modèle numérique implique que la relation 2.1 soit vérifiée pour tous les atomes de la simulation.

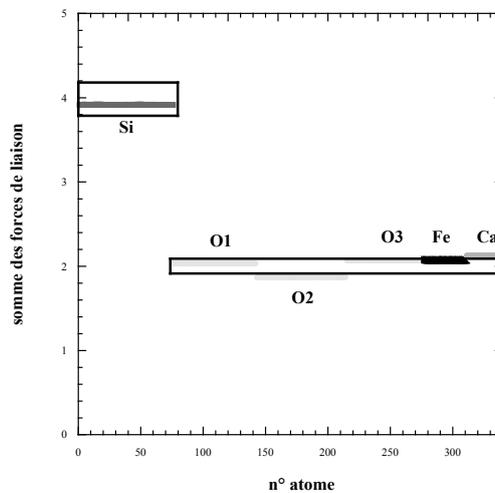


FIGURE 2.1 – Illustration de la théorie des forces de liaison pour la structure cristalline de l'hedenbergite cristalline, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Les valeurs théoriques attendues pour chaque cation sont représentées par les rectangles noirs. La largeur des lignes donne l'erreur admissible d'après le modèle.

L'utilisation de cette théorie est illustrée sur l'exemple de l'hedenbergite cristalline $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, d'un modèle numérique de verre de même composition élaborée avec le code de calcul de Delaye et Ghaleb avant et après

raffinement des potentiels par comparaison avec la diffusion anormale [Delaye and Ghaleb, 1996a, Cormier et al., 2000, Delaye et al., 2001, Rossano et al., 2002]. Les valeurs des $\sum_j s_{ij}$ pour chaque atome de la structure cristalline et des boîtes de simulation de dynamique moléculaire du composé amorphe sont représentées sur les figures 2.1 et 2.2 respectivement.

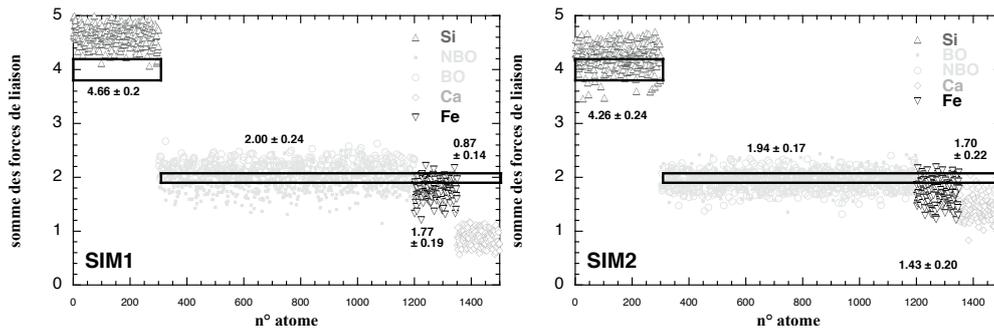


FIGURE 2.2 – Vérification de la plausibilité de deux modèles numériques d’un verre de même composition ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) avant (SIM1) et après (SIM2) réajustement des paramètres des potentiels de paires. Les valeurs théoriques attendues pour chaque cation sont représentées par les rectangles noirs. La largeur des lignes donne l’erreur admissible d’après le modèle [Rossano et al., 2002].

Conformément à la théorie, pour le cristal, la $\sum_j s_{ij}$ boucle à 4 pour le silicium, à 2 pour l’oxygène, le fer ferreux et le calcium. Le graphe de la somme des forces de liaison pour le modèle structural du verre avant réajustement des potentiels met en évidence un potentiel du calcium clairement faux avec une somme qui boucle à 0,87 (figure 2.2, SIM1). Dans cette simulation les oxygènes se séparent en deux groupes distincts. Les oxygènes non-pontants (NBO) sont clairement à des distances trop longues (ce qui conduit à une somme des forces de liaison trop faible) alors que les atomes d’oxygène pontants (BO) sont à des distances trop courtes. Après réajustement des paramètres des potentiels, l’accord entre modèle numérique et théorie est nettement meilleur, même s’il est loin d’être parfait avec notamment une liaison Fe^{2+} -O un peu trop longue (figure 2.2, SIM2). En revanche les atomes d’oxygène présentent une distribution homogène sans distinction entre les atomes pontants et non-pontants.

Dans le cas des simulations de structure des verres (Fig. 2.2), les valeurs des $\sum_j s_{ij}$ sont beaucoup plus dispersées que dans le cas du cristal (Fig. 2.1) et sont bien au delà des erreurs acceptables selon les critères établis dans le cas des cristaux [Brown, 1992]. La question qui se pose à ce stade

est donc de savoir si cette dispersion est une caractéristique du verre et de sa nature désordonnée ou bien le signe que la modélisation ne reflète pas vraiment la structure du verre (via notamment la vitesse de trempe trop grande par exemple). D'autres études sont nécessaires pour conclure à ce sujet.

Quoi qu'il en soit, cette méthode nous permet de suivre les améliorations des paramètres du potentiel de paires. A ce point, il est intéressant de noter que malgré la forme très simple de la relation 2.2 nous ne sommes pas en train d'ajuster le potentiel de paire par un potentiel plus primitif encore. En effet, les paramètres qui interviennent dans cette relation ont été déduits à partir d'un nombre important de cristaux dont la structure a été déduite expérimentalement et pour une variété de sites importante. Ceci rend la relation 2.2 insensible à la géométrie locale et relativement semblable à une validation expérimentale. Pour aller plus loin et donner encore plus de sens à l'utilisation que nous faisons de la loi de Pauling, il faudrait utiliser lors de la validation de nos structures la loi, dite loi d'égalité de force de liaison (equal-valence sum), qui stipule que la somme des forces de liaison le long d'une boucle fermée qui passe alternativement par un anion et un cation doit être nulle (équivalence avec les lois de Kirchoff le long d'une boucle de courant [Brown, 1992]). Cette condition supplémentaire entraîne une sensibilité de la théorie des liaisons de valence à la topologie de l'ensemble du système.

2.2 Spéciation du magnésium

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique délicate à mettre en œuvre au seuil K du magnésium. En effet, la faible énergie d'ionisation du magnésium (environ 1300 eV) oblige à travailler sur des lignes de lumière dédiées aux éléments légers. Peu de lignes de ce type existent dans le monde à l'heure actuelle limitant les possibilités d'utilisation. Ces dernières années nous avons obtenu du temps de faisceau sur la ligne française LUCIA jusqu'alors installée sur le synchrotron Suisse (Swiss Light Source, SLS). L'accès à cette ligne nous a permis d'étudier l'environnement du magnésium de façon directe et sélective. Par ailleurs, l'analyse des spectres d'absorption des rayons X des verres reste délicate et nécessite, pour être correctement réalisée, de s'appuyer sur des codes de calculs théoriques basés sur divers formalismes (codes Feff, Paratec ou FDMNES). Nous avons choisi de travailler en collaboration avec D. Cabaret de l'IMPMC. Le code de calcul utilisé est basé sur une approche auto-

cohérente en potentiel total. Il utilise une base d'ondes planes, des pseudo-potentiels de type Trouillier-Martins et des conditions aux limites périodiques. La fonction d'onde "all-electron" utilise la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [Blöchl, 1994] et la section efficace d'absorption est calculée par une fraction continue [Taillefumier et al., 2002, Cabaret et al., 2005]. Les calculs des densités de charge et des spectres XANES sont effectués à l'IDRIS en utilisant un code parallélisé (projet IDRIS 82015).

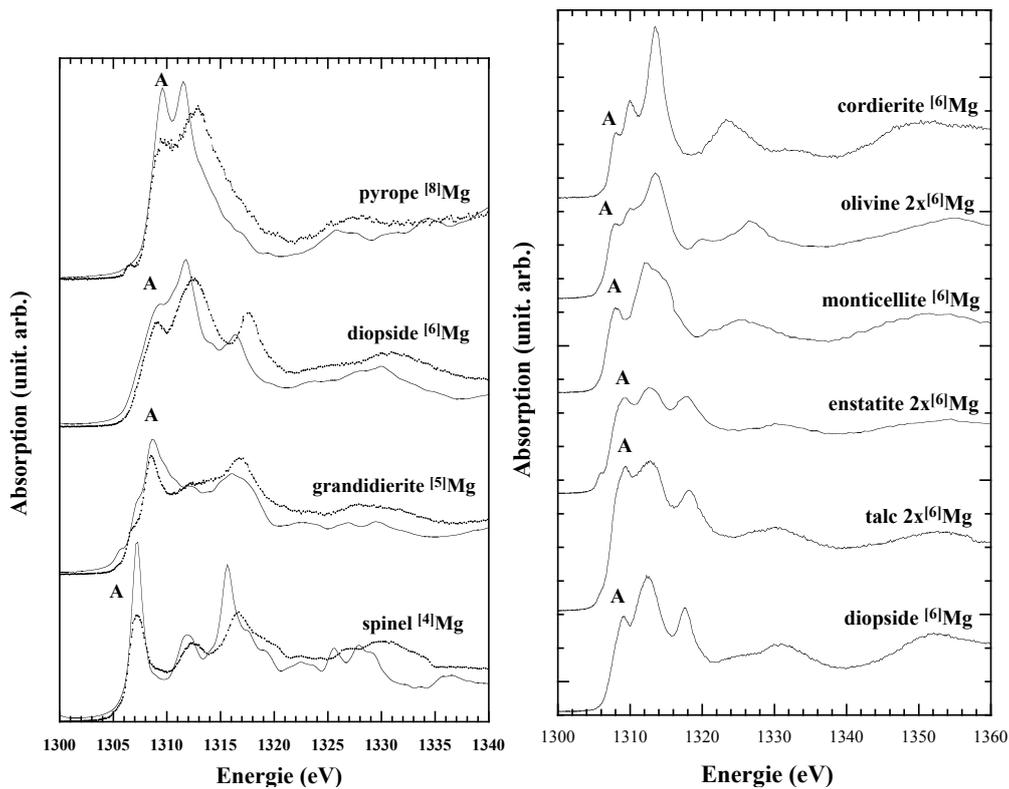


FIGURE 2.3 – A gauche, spectres expérimentaux (pointillés) et calculés (trait continu) de références cristallines contenant du magnésium dans des sites de coordination 4, 5, 6 et 8 [Trcera et al., 2007]. A droite, spectres expérimentaux de références cristallines contenant du magnésium uniquement en coordination 6.

Avant de calculer les spectres des verres, des calculs théoriques ont été menés sur des cristaux de référence contenant du magnésium en coordination variable [Trcera et al., 2007] afin de relier les structures observées sur les spectres XANES à la structure des cristaux et plus précisément à l'environnement autour du magnésium. Les spectres expérimentaux et calculés de références cristallisées contenant du magnésium en coordination 4,

5, 6 et 8 sont représentés sur la figure 2.3 (gauche). Quelque soit la coordinence, les spectres calculés sont en très bon accord avec les spectres expérimentaux. La forme des spectres varie fortement d'un échantillon à l'autre. Néanmoins la méthode d'empreinte digitale ne peut pas être utilisée. En effet, pour une même coordinence, la forme des spectres varie également fortement comme le montre la figure 2.3 (droite) sur laquelle sont représentés plusieurs spectres de cristaux contenant du magnésium situé dans un ou plusieurs sites de coordinence 6.

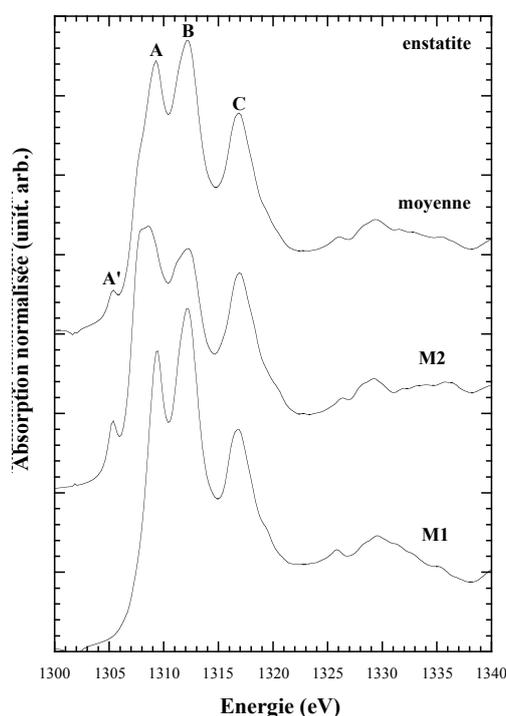


FIGURE 2.4 – Calcul du spectre moyen de l'enstatite et des deux sites M1 et M2 pris séparément.

Face à la grande variabilité des spectres, l'attribution des structures observées sur les spectres XANES ne peut être faite qu'avec l'aide des calculs théoriques. Dans le cas de composés contenant plusieurs sites de magnésium par exemple, les calculs théoriques permettent de dissocier le signal dû à chaque site et facilitent l'attribution des structures du XANES. Sur la figure 2.4, les spectres XANES des deux sites M1 et M2 du magnésium dans la structure de l'enstatite (MgSiO_3) sont comparés au spectre moyen. Ce dernier est en excellent accord avec le spectre expérimental (Fig. 2.3, droite). La séparation des signaux de chaque site permet d'identifier la structure A' à une signature du site M2.

L'analyse systématique des variations d'environnement autour du magnésium dans ces composés de coordinence 6 doit amener à une parfaite compréhension de la forme des spectres XANES. Ainsi nous avons pu montrer, en couplant calculs et expérience, que le pic A se déplace vers les énergies plus hautes lorsque la coordinence augmente en bon accord avec une publication précédente [Li et al., 1999]. Cependant cette relation n'est pas toujours vérifiée pour les composés contenant plusieurs sites de Mg puisque la position du pic A sur le spectre expérimental est la moyenne des positions des pics A de chaque site (voir par exemple le cas de l'enstatite sur la figure 2.4). Ce déplacement entre position du pic et nombre de voisins est extrêmement utile lorsque les coordinences sont très différentes. Pour des composés de même coordinence, le déplacement du pic A observé peut être relié à l'élongation quadratique [Robinson et al., 1971, Fleet, 1976] du polyèdre du magnésium qui caractérise la distorsion du site en comparaison d'un site de même volume mais régulier. Pour les composés contenant du magnésium en coordinence 6, les structures se divisent en deux groupes distincts (figure 2.5). Les structures dont le polyèdre de Mg est très distordu ont un premier pic de spectre XANES qui sort à beaucoup plus haute énergie que celui des structures pour lesquelles le polyèdre MgO_6 est peu distordu.

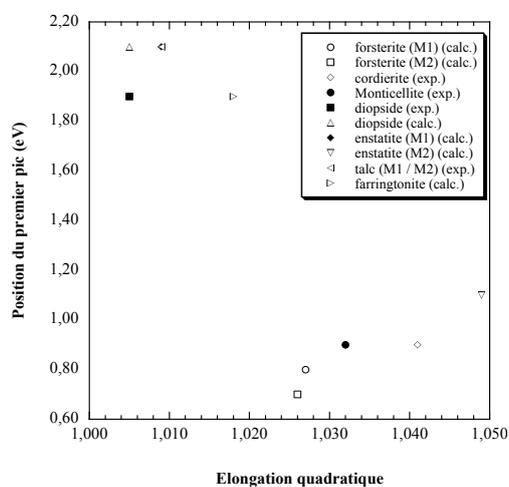


FIGURE 2.5 – Position du premier pic des spectres XANES pour les structures cristallines contenant du magnésium en coordinence 6 en fonction de l'élongation quadratique du polyèdre. Pour les structures contenant plusieurs sites, les spectres considérés sont les spectres individuels de chacun des sites.

Les informations obtenues lors de l'étude des composés de référence

vont s'avérer cruciales pour analyser la structure des verres par spectroscopie d'absorption des rayons X. Par ailleurs, la forme du spectre d'absorption des rayons X variant fortement d'un site à l'autre comme nous venons de le voir, la prise en compte de la distribution des environnements du magnésium ne peut pas se faire aussi "simplement" que dans le cas de la spectroscopie Mössbauer. A défaut de pouvoir définir une forme de signal élémentaire nous devons obligatoirement travailler à partir d'un modèle numérique afin d'accéder à tous les sites de la structure.

Une telle étude a été entreprise dans le cas d'un verre de composition $K_2O-MgO-3SiO_2$ dont trois modèles numériques ont été élaborés. Les deux premiers modèles ont été élaborés par dynamique moléculaire classique selon les conditions décrites précédemment pour une cellule contenant 2100 atomes (450 Si, 300 K, 150 Mg et 1200 O) et une cellule contenant 112 atomes (24 Si, 8 Mg, 16 K et 64 O). Les forces de la petite cellule ont ensuite été relaxées (à 0 K) avec le code PARATEC. La validité des boîtes a été évaluée avec la théorie des forces de liaison. Les résultats sont reproduits sur la figure 2.6.

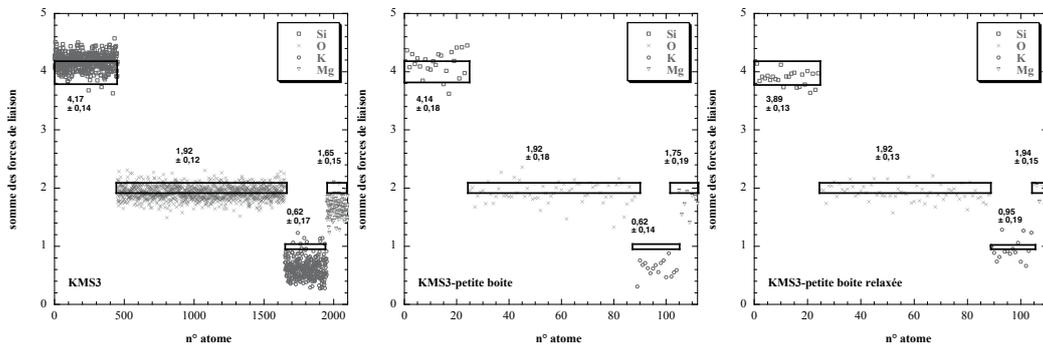


FIGURE 2.6 – Vérification de la plausibilité des structures numériques d'un verre de composition KMS3 réalisées par dynamique moléculaire classique sur une boîte de grande taille (à droite), une cellule de petite taille (au centre) et une cellule de petite taille relaxée par un branchement sur un code de dynamique moléculaire ab initio (à gauche). Les rectangles représentent les valeurs théoriques attendues pour chaque cation. La largeur des rectangles donne l'erreur admissible d'après le modèle, soit $\pm 5\%$ de la valeur attendue. Les chiffres donnent la valeur moyenne de la somme des forces de liaison ainsi que l'écart-type pour chaque atome.

La comparaison avec la boîte de grande taille permet de vérifier l'absence d'effet de taille sur les petites boîtes puisque les moyennes des sommes

des forces de liaison sont très similaires. Quand les forces sont minimisées, les moyennes des sommes de forces de liaison se rapprochent des valeurs théoriques attendues traduisant une nette amélioration de la qualité de la boîte. Enfin, la dispersion des valeurs des sommes de forces de liaison pour chaque atome diminue sensiblement. On reste cependant au delà des critères de validation nécessaires pour valider une structure cristalline.

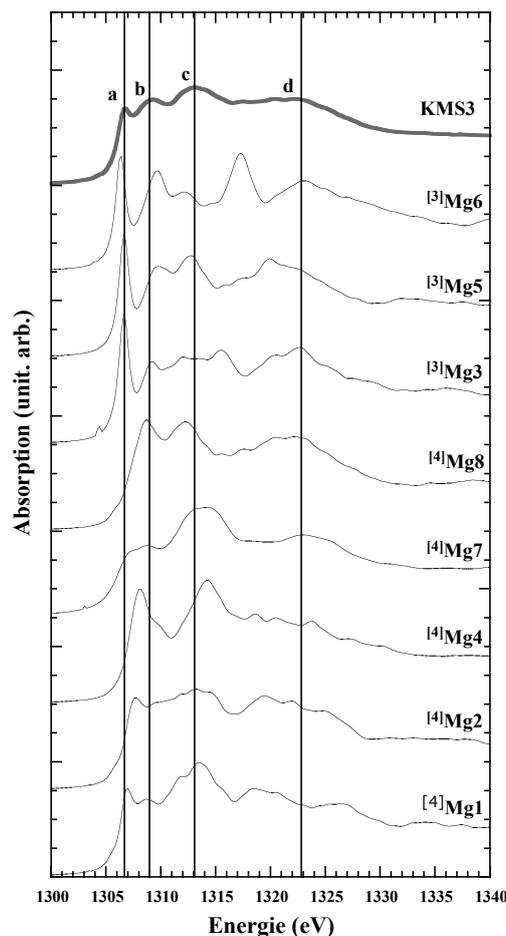


FIGURE 2.7 – Spectres calculés pour chaque atome de la cellule relaxée. Le spectre somme est représenté en haut du graphe. Le calcul des densités de charge et des spectres XANES pour les 8 atomes de magnésium dans la boîte de KMS3 a nécessité 376 heures de temps de calcul sur 16 processeurs en parallèle.

Le modèle numérique relaxé permet de calculer le spectre XANES de chaque magnésium de la cellule. Si l'on veut s'affranchir du calcul de

tous les spectres, l'échantillonnage de sites représentatifs de la structure est primordial. A l'heure actuelle ce problème n'est pas résolu malgré quelques tentatives d'échantillonnage systématique sur une simulation de verre ([cabaret et al., 2001] et références incluses). Les spectres calculés pour chaque atome de magnésium sont représentés sur la figure 2.7 ainsi que le spectre moyen.

Les spectres individuels sont tous différents en accord avec des études menées précédemment au seuil K du Si [cabaret et al., 2001] ou au seuil K du fer [Farges et al., 2004]. Le spectre XANES expérimental du verre est bien le fait d'une distribution d'environnement. En l'occurrence dans cette boîte relaxée, le magnésium présente un nombre de voisins oxygène moyen de 3,6 avec 5 sites en coordinence 4 et 3 sites en coordinence 3.

La comparaison entre le spectre expérimental et les spectres calculés sur les petites cellules relaxée ou non relaxée est reportée sur la figure 2.8 à gauche et au centre. L'accord entre expérience et calcul est en fait aussi bon dans les deux cas. On note néanmoins que le XANES est sensible aux changements opérés dans la boîte lors de la relaxation.

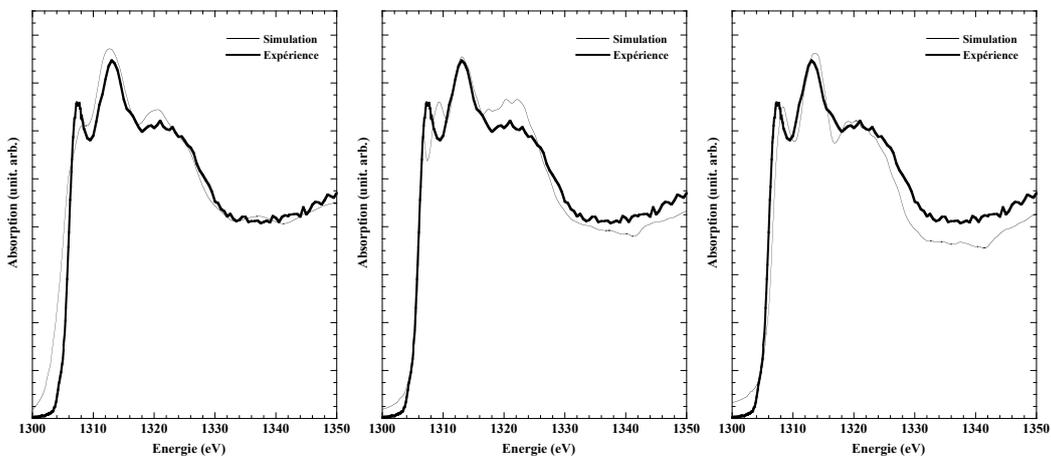


FIGURE 2.8 – Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour la petite cellule non relaxée (à gauche), relaxée (au centre) et pour la cellule relaxée mais en ne considérant que les atomes de magnésium en coordinence 4.

A droite, le spectre expérimental est comparé au spectre théorique calculé à partir des atomes de magnésium en coordinence 4 uniquement (soit 5 atomes). Dans ce dernier cas, l'accord entre calcul et expérience est par-

fait. Les atomes de coordinence 3 sont aisément identifiables à partir du graphe traçant la somme des liaisons de valence en fonction du numéro d'atome (Fig. 2.6) puisque ce sont les trois atomes pour lesquels la somme n'atteint pas 2. Ceci prouve une fois de plus l'utilité de cette analyse par la théorie des forces de liaison de valence puisqu'elle permet d'éliminer les sites non réalistes. En revanche, la signification physique de cette coordinence 3 doit être discutée. Est-elle le signe d'une structure trempée trop rapidement et qui a figé un état transitoire dans le liquide, ou est-elle le signe d'une structure trempée à partir d'un liquide pas suffisamment relaxé? Seules des études complémentaires nous permettront de conclure sur ce point.

Le résultat obtenu permet de conclure quant à la coordinence 4 du magnésium dans le verre de composition KMS3. Des résultats similaires ont été obtenus pour un verre de composition KMS2 en bon accord avec des résultats obtenus par émission X sur une composition similaire [Kawazoe et al., 1981]. Les sites du magnésium sont tous différents donnant lieu à un spectre XANES distinct pour chaque environnement. Cette variabilité dans la distorsion des sites est en excellent accord avec une étude récente sur un verre de composition similaire (KMS5) [Shimoda et al., 2007]. La méthodologie mise en place nécessite d'être encore approfondie. Néanmoins les critères de déplacement du premier pic en fonction de la coordinence déduits de l'analyse fine des spectres expérimentaux et calculés des cristaux ainsi que le résultat concernant la coordinence du magnésium dans les verres de composition KMS2 et KMS3 nous permettent d'émettre des hypothèses quant à l'environnement du magnésium dans des verres de composition NMS2, NMS3 et NMS10 de rapport Na/Mg constant mais de NBO/T variable et dans un verre synthétique de composition complexe (MORB). Les spectres XANES expérimentaux sont tracés sur la figure 2.9 et comparés au spectre du verre KMS3.

La subtilité des changements mis en évidence montrent une fois de plus la pertinence de l'approche envisagée. Il est en effet illusoire de vouloir interpréter les changements observés sur la seule comparaison des spectres expérimentaux. On remarque que le premier pic des spectres XANES des composés NMS2 et NMS3 est situé à plus haute énergie que le premier pic de KMS3 (+ 0,6 eV). Par ailleurs le premier pic de NMS10 est quant à lui situé à la même énergie que le premier pic de KMS3. Sur la base de ce qui a été observé dans les cristaux, on peut envisager que le magnésium ait une coordinence moyenne de 4 dans NMS10 mais une coordinence moyenne plus élevée dans NMS2 et NMS3. Cette variation de coordinence est supportée par des simulations structurales des sys-

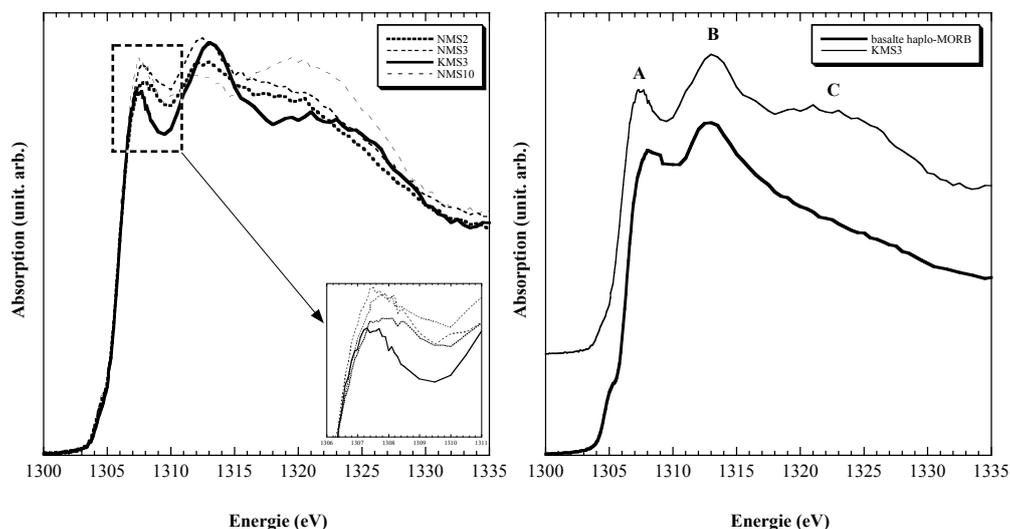


FIGURE 2.9 – Spectres expérimentaux de verres de composition KMS3, NMS2, NMS3 et NMS10 (gauche) et d’un verre de composition basaltique (MORB).

tèmes NMS2, NMS3 et NMS10 par dynamique moléculaire classique qui demandent néanmoins à être validées. Toutefois l’hypothèse d’un déplacement du pic du fait d’une distortion moins forte du polyèdre du magnésium dans NMS2 et NMS3 que dans NMS10 ne peut pas être exclue.

Dans le cas du verre basaltique (Fig. 2.9 droite), le pic A du basalte est décalé de 0,6 eV vers les hautes énergies ce qui indique que le magnésium présente une coordinence nettement plus élevée dans le basalte que dans KMS3 en bon accord avec des simulations structurales récentes de compositions naturelles [Guillot and Sator, 2007]. L’origine des changements observés pour les autres pics du spectre XANES de ces verres, et notamment l’origine du pic C, n’ont pas encore été identifiés.

2.3 Distribution d’espèces Q^n et connectivité du réseau silicaté

La distribution des environnements autour du magnésium mise en évidence par spectroscopie d’absorption des rayons X est à rapprocher de la distribution des espèces Q^n que l’on peut observer dans ces verres par spectrométrie Raman [Trcera et al.,]. Si l’environnement du magné-

sium varie, l'environnement des atomes d'oxygènes non-pontants doit varier également engendrant une distribution des espèces Q^n du verre. Prenons l'exemple d'une série de verres de même degré de polymérisation ($NBO/T = 2$) mais de rapport Na/Mg variable (figure 2.10).

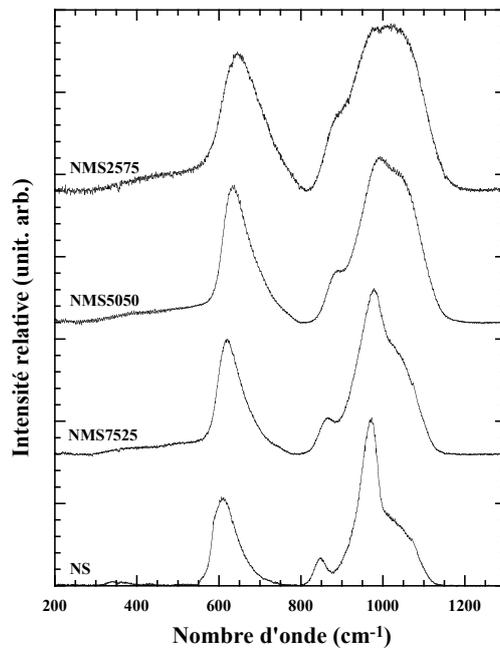


FIGURE 2.10 – Spectres Raman d'une série de verre de composition $N_{1-x}M_xS$ pour $x = 0$ (NS), $x = 0,25$ (NMS7525), $x = 0,5$ (NMS5050) et $x = 0,75$ (NMS2575).

La région à haut nombre d'onde est caractéristique des vibrations d'élongation Si-O pour des atomes d'oxygène non-pontants (ONP). Dans le cas du spectre du verre NS ne contenant pas de magnésium, cette région est principalement due aux vibrations d'élongation liées aux espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 [Brawer and White, 1975, Maekawa et al., 1991, Trcera et al.,]. Lorsqu'une partie du sodium est substitué par du magnésium, à NBO/T constant, on observe un élargissement du spectre avec un léger décalage vers les hauts nombres d'ondes au fur et à mesure que la teneur en Mg augmente (et que celle en Na diminue). Cet élargissement peut être attribué à l'apparition de nouvelles espèces Q^n dont les atomes d'ONP ne sont plus environnés de sodium uniquement mais également d'atomes de magnésium. Des études par résonance magnétique nucléaire de verres dans les systèmes Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2 ont également conclu à l'existence de plusieurs variétés de Q^3 [Duer et al., 1995, Malfait et al., 2007]. Par ailleurs, la

différence de masse entre Na et Mg implique que les fréquences de vibration des Si-ONP liés à des atomes de magnésium apparaissent à plus haut nombre d'onde entraînant un décalage des maxima apparents au fur et à mesure que la teneur en Mg augmente.

Cette distribution ne se limite probablement pas à l'existence de deux espèces Q^n et Q'^n qui seraient liées au sodium et au magnésium respectivement mais prend probablement la forme d'un continuum de fréquences de vibrations entre deux entités liées à chacun des atomes uniquement. Le nombre d'atomes de chaque type autour de chaque ONP étant déterminé par la force des liaisons mises en jeu. D'autre part, la forme des bandes de vibration d'élongation est controversée. Si d'aucuns considèrent que ces bandes prennent une forme Gaussienne, il existe quelques études théoriques et expérimentales postulant que la vibration d'élongation des Si-ONP dans une entité Q^2 a une forme plus complexe constituée de deux composantes [Zotov, 2001, Wu et al., 2004, Malfait et al., 2007, Zakaznova-Herzog et al., 2007]. La distribution des espèces Q^n associée à la forme non Gaussienne de certaines bandes de vibrations et aux variations possibles d'intensité d'une vibration à l'autre laissent à penser qu'il n'est pas raisonnable d'envisager de décomposer cette bande en composante Gaussienne pour accéder au rapport entre les différentes entités Q^n .

La distribution des espèces Q^n va être évidemment sensible à la polymérisation du verre. Considérons une série de verres sodo-magnésio-silicatés dont le rapport Na/Mg est fixe et dont le NBO/T varie de 0,4 (NMS10) à 2 (NMS2) (figure 2.11). A bas NBO/T (NMS10) les principales entités Q^n sont des Q^3 (bande intense autour de 1100 cm^{-1}) et des Q^4 dont la présence est signalée par l'épaule vers 1150 cm^{-1} et la forte bande de flexion à 450 cm^{-1} . Pour $0,37 < \text{NBO/T} < 1$, la quantité d'espèces Q^4 décroît continûment en accord avec la diminution de la bande de flexion tandis que la quantité d'espèces Q^2 et Q^3 augmente. A partir de $\text{NBO/T} = 1$ le nombre d'entités Q^3 commence à décroître à son tour sans que l'on observe une ré-augmentation du nombre d'entité Q^4 . Cette interprétation est confortée par plusieurs études sur la structure de verres alkali-silicatés [Dupree et al., 1984, Dupree et al., 1990, Doweidar, 1996]. Ce comportement prédit par le modèle binaire [Dupree et al., 1986] semble décrire les verres ternaires Na, Mg de cette étude ainsi que les verres Na, Ca [Jones et al., 2001]. Néanmoins, les changements observés dans la région des hauts nombres d'ondes ne sont pas suffisamment sensibles aux espèces Q^4 pour permettre de statuer définitivement sur l'absence de réaction de disproportionation. D'autre part, un éventuel changement de la

coordinence du magnésium entre NMS2 et NMS10 tel qu'envisagé dans la partie précédente doit avoir des conséquences sur la distribution des Q^n . Une complète compréhension de l'évolution des spectres Raman en fonction du degré de polymérisation ne peut être envisageable que si l'environnement du magnésium est connu.

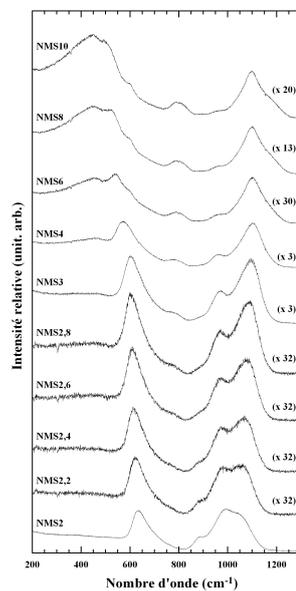


FIGURE 2.11 – Spectres Raman pour une série de verres de composition $\text{Na}_2\text{O-MgO-}\alpha\text{SiO}_2$ ($\text{NMS}\alpha$) où α varie de 2 à 10.

La variation de la distribution des espèces Q^n s'accompagne de changements dans la région des bas nombres d'onde caractéristique des vibrations de flexion Si-O-Si (Fig. 2.11). Le spectre du verre de composition NMS10 est composé d'une structure large située vers 450 cm^{-1} et de deux structures de faible intensité localisée à 500 cm^{-1} et 602 cm^{-1} . Bien que beaucoup moins intense et plus large, ces deux structures sont très proches des bandes de respiration des anneaux à trois et 4 membres (D1 et D2) observées dans la silice [Galeener, 1982, Galeener et al., 1984, Pasquarello and Car, 1998]. Quand le NBO/T augmente, l'intensité relative de la bande à 450 cm^{-1} décroît pour finalement disparaître pour des NBO/T supérieurs à 1,33 (NMS3). En parallèle la bande se déplace légèrement

vers les hauts nombre d'onde. Cette perte d'intensité a été mise en évidence dans des verres sodo-silicatés de diverses compositions [Brawer and White, 1975, Furukawa et al., 1981, Matson et al., 1983, Xue et al., 1991]. Pour des compositions plus dépolymérisées que NS4, la bande à 450 cm^{-1} n'est plus visible [Matson et al., 1983, Xue et al., 1991]. Le déplacement de cette bande quant à lui peut être interprété comme une diminution de l'angle moyen Si-O-Si [Cormier et al., 2003, Galeener, 1982]. Cette décroissance est en bon accord avec des calculs ab initio récents qui montrent que l'angle Si-O-Si est autour de $145\text{-}150^\circ$ (selon la méthode) pour un verre SiO_2 [Benoit et al., 2000] et autour de $141\text{ - }146^\circ$ pour un verre de composition NS4 [Ispas et al., 2002]. Entre NMS10 et NMS4, la bande à 450 cm^{-1} se déplace de 10 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde. Selon des résultats expérimentaux ou théoriques [Furukawa et al., 1981, Okuno et al., 1999, Zotov et al., 1996] une diminution de 1° de l'angle moyen Si-O-Si induit un déplacement de 2 cm^{-1} [Furukawa et al., 1981], $3,2\text{ cm}^{-1}$ [Zotov et al., 1996] ou $5,5\text{ cm}^{-1}$ [Okuno et al., 1999] vers les hauts nombres d'onde. Selon ses estimations, la décroissance de l'angle moyen Si-O-Si serait de 5° [Furukawa et al., 1981], $3,5^\circ$ [Zotov et al., 1996] or $1,8^\circ$ [Okuno et al., 1999] entre NMS10 et NMS4. Quelque soit le bon modèle, ce que nous ne sommes pas en mesure de décider, le déplacement de la bande à 450 cm^{-1} vers les hauts nombre d'onde est relié à une légère décroissance de l'angle Si-O-Si probablement du fait d'un environnement plus contraint des zones polymérisées.

A partir de la composition NMS8, le pic D1 n'est plus discernable et une nouvelle bande apparaît à 518 cm^{-1} . Cette bande devient prédominante au fur et à mesure que le NBO/T augmente et son maximum se déplace vers les hauts nombres d'ondes (jusqu'à 634 cm^{-1} for NMS2) (Fig. 2.11). Ce comportement a été mis en évidence dans des verres binaires alkali-silicatés [Brawer and White, 1975, Furukawa et al., 1981, Matson et al., 1983, Xue et al., 1991] mais aussi dans des verres ternaires contenant des alcalins et des alcalino-terreux [Brawer and White, 1977]. L'apparition de cette bande étant concomitante à la disparition des espèces Q^n , et à l'augmentation des espèces Q^2 et Q^3 , elle ne peut pas être due à des vibrations de flexion dans des zones entièrement polymérisées à la différence de la bande observée autour de la même position dans des verres densifiés [Hemley et al., 1986, McMillan et al., 1984, Walrafen and Krishnan, 1981, Poe et al., 2004, Awazu and Kawazoe, 2003]. Les changements observés dans cette région peuvent être interprétés comme des modifications des vibrations de flexion Si-O-Si dans des anneaux faisant intervenir des espèces Q^2 et Q^3 en bon accord avec une étude sur des verres de composi-

tion NS2 à NS4 [Xue et al., 1991]. La décroissance de la bande à 450 cm^{-1} est attribuée à la disparition des régions totalement polymérisées puisque le nombre d'espèces Q^4 diminue entraînant par conséquent la disparition des vibrations de flexion dans des zones ne contenant que des Q^4 . La bande qui apparaît à 518 cm^{-1} pour la composition NMS8 (et qui se déplace vers 634 cm^{-1} pour NMS2) signe l'apparition de flexion Si-O-Si dans des régions faisant intervenir des espèces Q^n où n n'est pas seulement égal à 4. Le déplacement de cette bande pourrait être interprété par une variation de l'angle moyen Si-O-Si.

L'étude de la structure des verres magnésio-silicatés par spectrométrie Raman a également soulevé des questions concernant le rôle respectif des alcalins et du magnésium dans la structure. Les spectres Raman de deux séries de verres de NBO/T=2 et NBO/T=1,33 sont représentés sur la figure 2.12. Pour NBO/T=2 et pour un rapport Na/Mg de 1 (composition XMS2), la distribution des espèces Q^n pour $\text{Na}_2\text{O-MgO-2SiO}_2$ et $\text{Li}_2\text{O-MgO-2SiO}_2$ est différente de celle des spectres obtenus avec les autres alcalins K, Rb et Cs. Pour NBO/T = 1,33 et pour un même rapport Na/Mg (composition XMS3), les spectres des cinq verres (Li, Na, K, Rb et Cs) sont quasi-identiques (Fig. 2.12). A l'heure actuelle, nous ne sommes pas capables de déterminer si l'effet observé est dû à un changement structural dans l'environnement du magnésium, un effet de la nature de l'alcalin ou un effet combiné? Accéder à l'environnement du magnésium via l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X permettra de mieux comprendre l'effet de la nature de l'alcalin sur la distribution des espèces Q^n et la connectivité du réseau silicaté dans ces verres.

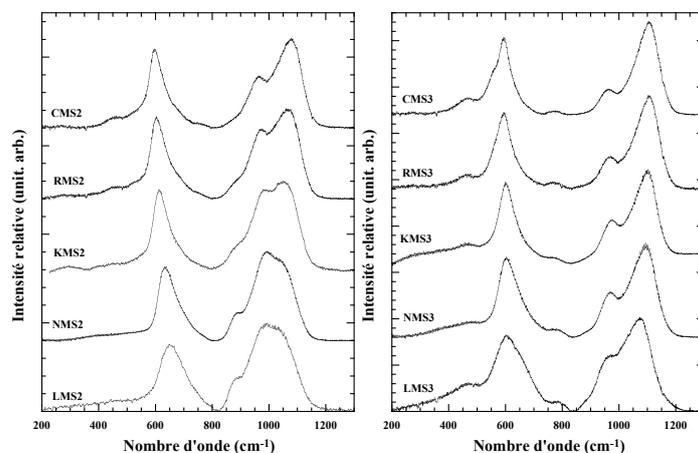


FIGURE 2.12 – Spectres Raman de deux séries de verres de NBO/T = 2 (à gauche) et 1,33 (à droite).

L'observation des spectres précédemment décrits (Fig. 2.12) met également en évidence une plus grande largeur des spectres des verres au lithium en comparaison des spectres obtenus pour des verres contenant des alcalins plus lourds. L'effet est d'autant plus visible sur la série XMS3 que les spectres ont des formes similaires. Déjà mis en évidence sur des spectres de verres de composition binaire [Brawer and White, 1975, Mysen and Frantz, 1992], il est dû à la nature de l'alcalin et a été interprété comme étant dû à un désordre plus important dans les verres au lithium [Brawer and White, 1975] mais sans que des critères plus précis soient invoqués. Cet élargissement est pourtant difficile à relier à la présence d'espèces Q' mises en évidence par résonance magnétique nucléaire du solide ou Raman [Matson et al., 1983, Duer et al., 1995, Malfait et al., 2007] puisque selon Matson (1983), seul le lithium n'en contient pas. La présence d'une bande de vibration à 450 cm^{-1} pourrait suggérer que le lithium se ségrège dans des zones dépolymérisées laissant apparaître des zones entièrement polymérisées. Une compréhension fine de cet effet pourrait conduire à éclaircir la notion de domaine dense qui reste discutée comme dans le cas de verres titano-silicatés de composition $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-}2\text{SiO}_2$ où diffraction de neutrons [Cormier et al., 1997] et résonance magnétique du solide [Larsen et al., 2007] ne sont pas d'accord quant à la présence de liaisons Ti-O-Ti.

2.4 conclusion

Les résultats présentés dans cette section ont montré que le XANES était une technique tout à fait adaptée à l'étude des verres sous réserve que l'analyse des spectres s'accompagne de calculs réalisés à partir de modèles numériques correctement validés. Les calculs ont mis en évidence que le magnésium occupait un site de coordinence 4 dans les verres de composition KMS3. Dans des verres de composition naturelle, sur lesquelles les calculs *ab initio* sont difficilement envisageables du fait de la complexité des compositions, la comparaison des spectres expérimentaux sur la base des calculs effectués sur KMS3 laisse supposer que le magnésium est en coordinence plus élevée. La présence de distributions de sites n'est pas écartée et l'environnement du magnésium est variable d'un site à l'autre. Dans des compositions ternaires ($\text{Na}_2\text{O-MgO}-\alpha\text{SiO}_2$) le magnésium semble être en coordinence 4 dans ce système à la différence du fer ferreux qui se trouve en coordinence 4 + 5 [Alberto et al., 1996] et du calcium qui entrent dans des sites de coordinence plus élevée [Brown et al., 1995].

L'analyse des spectres Raman suggère l'existence d'une distribution des espèces Q^n et semble montrer l'apparition d'anneaux contenant des espèces autres que Q^4 au fur et à mesure que la polymérisation diminue. Le remplacement progressif des vibrations de flexion classiques par ces nouveaux modes de vibration ne semble pas aller dans le sens de la coexistence de deux réseaux interconnectés, l'un polymérisé et l'autre associé aux cations modificateurs.

Les variations observées entre spectres XANES (Fig. 2.9) et spectres Raman (Fig. 2.11) pour les verres de composition NMS2, NMS3 et NMS10 doivent trouver une explication commune. En particulier, les changements observés sur les spectres Raman, qui concernent l'environnement à moyenne distance du magnésium, vont influencer les spectres XANES. Face à la subtilité des changements observés et aux difficultés d'interprétation, seule la combinaison expérience / simulation / calculs peut permettre d'extraire des informations fiables de l'analyse de l'ensemble de ces spectres.

Conclusion générale

Contrairement aux cristaux dans lesquels les cations occupent des sites bien définis, l'environnement des cations dans les verres est distribué. La présence de distribution de sites est évidente depuis longtemps du fait de la largeur des spectres expérimentaux toutes techniques confondues mais l'extraction des distributions s'avère difficile à mettre en œuvre sans la mise en place d'outils spécifiques adaptés à la nature désordonnée du verre.

Dans le cas du fer, et plus particulièrement de l'étude du fer par spectroscopie Mössbauer le signal élémentaire d'un ion est connu et varie en fonction de deux paramètres uniquement. Dans cette configuration, la distribution des environnements du fer est directement reliée à la distribution des paramètres Mössbauer. L'utilisation de deux méthodes d'analyse complémentaires permet d'extraire de façon fiable à la fois la forme de la distribution et les paramètres caractéristiques de cette distribution (paramètres Mössbauer et largeurs). Dans le cas du magnésium, la distribution des environnements est plus difficile à extraire. Parmi les techniques chimiquement sélectives, la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du magnésium et la résonance magnétique du solide permettent d'étudier l'environnement du magnésium directement. Or, dans les deux cas l'enregistrement des spectres est techniquement délicat et l'analyse des spectres difficile. De plus le signal élémentaire dépend de la géométrie du site cationique, entre autres paramètres et va varier fortement d'un environnement à l'autre. L'approche adoptée dans ce travail a couplé spectroscopie d'absorption des rayons X, calculs *ab initio* et simulation de dynamique moléculaire. Cette combinaison de techniques permet d'accéder aux sites pris un à un à la différence du Mössbauer qui permet d'accéder à l'enveloppe des différents sites.

Les simulations structurales obtenues par dynamique moléculaire classique dans ce travail sont des plus simples et sont, sans aucun doute, à

perfectionner. Néanmoins, l'utilisation de la théorie des forces de liaison a permis de caractériser les modèles et la plausibilité des sites atomiques. La relaxation d'une boîte de petite taille a permis d'obtenir un très bon accord entre spectre XANES expérimental et spectre calculé. La mise en place de cette méthodologie doit permettre d'aller plus loin dans l'analyse des spectres XANES des verres.

Dans le cas du fer, les distributions de sites sont très larges du fait de l'existence de coordinences différentes. Dans le cas du magnésium, les premiers résultats obtenus montrent que le magnésium a une coordinence 4 dans des verres potassiques et une coordinence plus élevée dans les verres naturels. La mise en évidence de ces distributions et la détermination des sites occupés par chacun de ces éléments sont à mon sens essentielles pour comprendre les relations structure/propriétés et affiner les modèles géochimiques. En effet, la plupart des modèles admettent que les ions situés dans des sites de coordinence différente vont avoir des propriétés différentes. Les coefficients de partage entre éléments sont par exemple sensibles à la structure du liquide et notamment à la coordinence des éléments [Kushiro and Mysen, 2002, Schmidt et al., 2006]. Si on admet l'existence de ces distributions de sites, il faut alors admettre que dans un même verre et pour un même ion, certaines populations de sites pourront avoir des propriétés différentes d'autres populations. C'est donc au sein du même verre qu'il faut quantifier les différences de populations et pas seulement d'une composition à l'autre. On peut aisément envisager qu'en terme de propriétés de transport ou de nucléation, on ait un comportement différent selon les sites. Les hypothèses avancées dans ce paragraphe seront testées dans le cadre du projet sur l'effet des dégâts d'irradiation dans des verres de stockage de déchets nucléaires. Il est en effet probable que certains sites du fer seront plus spécifiquement impliqués dans les processus de blocage de défauts.

En conclusion, j'espère avoir montré dans ce mémoire que l'analyse des spectres expérimentaux des verres par des méthodes adaptées à leur nature désordonnée permet d'aller plus loin dans leur interprétation en permettant d'obtenir des informations sur la nature du désordre. Par ailleurs le couplage entre les approches (calcul vs expérience), les techniques d'analyse (Raman vs absorption des rayons X) et l'utilisation de modèles structuraux permet une analyse fine et robuste des spectres de verres limitant au maximum erreur d'interprétation ou sur-interprétation des résultats expérimentaux.

Première partie
Projet de recherche

Chapitre 3

Projets de recherche

Les travaux de recherche que j'ai menés pendant ces presque 10 années et notamment depuis que je suis maître de conférences m'ouvrent des perspectives d'études variées du fait de la diversité des thèmes abordés et des approches mises en place. Le choix des deux directions de recherche pour la suite de mon activité a été motivé par deux raisons principales : (i) la volonté de continuer à étayer ma vision de la structure des verres (dans le cadre de problématiques Sciences de la Terre et environnement) tout en m'efforçant d'élargir mon point de vue vers de nouvelles thématiques et techniques (ii) la nécessité (et la volonté) de participer à la structuration de la recherche au sein du laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur. Cette structuration intervient nécessairement du fait de la nomination de François Farges au Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturel de Paris et dans le cadre du nouveau contrat quadriennal 2010-2013.

Le premier projet concerne l'étude du rôle du fer (et plus largement des éléments de transition) sur les mécanismes d'irradiation des verres de stockage de déchets nucléaires et fait l'objet de mon travail de recherche dans le cadre de la délégation CNRS (à mi-temps) que j'effectue dans l'équipe de Bruno Boizot au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'école polytechnique depuis septembre 2007.

Le deuxième axe de recherche concerne l'interaction entre verre et microorganismes et se met en place depuis 2 ans en collaboration d'une part avec Karim benzerara et Céline Rommevaux-Jestin dans le cadre du projet MoMAR-BATHYLUCK et d'autre part au laboratoire G2I en collaboration avec Eric Van Hullebusch, Valérie Malavergne et Martine Tarrida dans le cadre d'un projet Super-BQR financé par l'université Paris-Est Marne

la Vallée et intitulé "Etude minéralogique fine des matériaux et de leurs bio-altérations : implications sur l'évolution chimique de la vie primitive". L'axe développé au laboratoire concerne des échantillons de verres simplifiés dans le système $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ pour faire le lien avec mon activité actuelle (cf Chap. 2 du mémoire scientifique). L'axe développé dans le cadre du programme MoMAR concerne des échantillons synthétiques et naturels de composition complexe (MORB).

Cette nouvelle orientation de ma recherche ne consiste pas en un changement de thématique. Il n'est en effet pas question d'une conversion à la biologie de ma part mais d'une évolution de mes études sur le verre. En m'orientant vers les interactions entre minéral et vivant, je choisis de fait de m'orienter vers l'étude de la surface des verres. La partie interaction biologique est effectuée par les différents collaborateurs des deux projets.

3.1 Rôle du fer lors des phénomènes d'irradiations de verres d'intérêt nucléaire

Les déchets nucléaires de haute activité issus des centrales nucléaires françaises sont stockés dans une matrice vitreuse de composition aluminoborosilicatée. Stockée en profondeur cette matrice va subir l'action altérante d'agents extérieurs (l'eau essentiellement) ainsi, entre autres, que l'action de l'irradiation issue de la désintégration des noyaux radioactifs qu'elle contient. C'est l'importance de ce dernier effet qui est étudié au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) dans l'équipe dirigée par Bruno Boizot.

Au cours des 300 premières années, les verres de confinement des déchets nucléaires subissent principalement une auto-irradiation β et γ de l'ordre de $2 \cdot 10^9$ Gy. Ces irradiations ionisantes induisent des excitations électroniques dans le matériau. Ultérieurement, l'auto-irradiation de ces verres proviendra des irradiations α des actinides qui ajouteront à des excitations électroniques supplémentaires et majoritaires, des chocs balistiques provenant des noyaux de recul. L'essentiel de la dose accumulée par la matrice vitreuse provient des irradiations ionisantes (β et γ).

Du fait de la composition complexe des verres de confinement, ces études sont menées sur des compositions de verres simplifiées (4 à 6 oxydes) représentatives des éléments majeurs de la matrice du verre nucléaire français. Ces verres modèles aluminoborosilicatés ont présenté, après irra-

diation aux électrons, des modifications non négligeables de leur structure vitreuse accompagnées de création de défauts ponctuels [Boizot et al., 1998] et d'une migration importante du sodium [Boizot et al., 2000]. Les modifications structurales ne sont pas sans conséquence quant à la durabilité des verres de stockage. Dans des études ultérieures, la composition des verres modèles a été complexifiée en introduisant au fur et à mesure des éléments supplémentaires de façon à évaluer l'influence de chaque élément sur le comportement global du verre nucléaire sous irradiation [Ollier et al., 2004a, Ollier et al., 2004b].

Dernièrement, l'équipe du LSI a étudié l'effet de l'ajout d'éléments multi-valents (fer, chrome, manganèse) dans la matrice vitreuse afin de chercher à limiter les effets de l'irradiation sur la structure vitreuse [Ollivier, 2006]. En effet, outre les éléments principaux formateurs et modificateurs de réseau, le verre de confinement contient différents éléments de transition pouvant être présents sous diverses valences. Les résultats obtenus ont montré que dans un verre silicaté ou alumino-silicaté non dopé, l'irradiation provoque la production d'excitons dont le piégeage produit des défauts ponctuels. Ceux-ci évoluent dans la structure vitreuse grâce aux oxygènes, notamment sous la forme O^{2-} . En parallèle, on observe une augmentation de la polymérisation du réseau et de la densité du verre corrélées notamment avec une migration des ions sodium. Les ions Na perdent leur rôle de compensateur de charge, qui est assuré par les défauts. Lors d'un dopage en fer (à faible concentration) les atomes de fer consomment une part des excitons. Ce phénomène engendre une diminution des processus de création des défauts ponctuels et par la même un blocage partiel de la migration des ions sodium. Pour une plus forte concentration en fer, la consommation des défauts par les cations fer est totale et on assiste à un blocage des évolutions de structure sous irradiation. Par ailleurs, on assiste, quelque soit la concentration en dopant, à des processus de réduction sous irradiation. Cette réduction sous irradiation est due, à faible concentration, à la présence de défauts et, à forte concentration, à la production de gaz.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes et dans la quantification des phénomènes se produisant lors de l'irradiation des verres dopés en fer, il apparaît nécessaire d'approfondir la connaissance du comportement du fer dans ces verres irradiés tant du point de vue de l'équilibre d'oxydo-réduction entre fer ferrique et fer ferreux avant et après irradiation que du point de vue de l'environnement local des ions dans les structures non-irradiées et irradiées. Ces informations seront ob-

tenues en étudiant les verres non-irradiés et irradiés par spectroscopie Mössbauer, résonance paramagnétique électronique (RPE), colorimétrie, spectroscopie d'absorption optique et spectroscopie d'absorption des rayons X.

La quantification de l'amplitude du phénomène de réduction observé expérimentalement nécessite une détermination précise du rapport redox (Fe^{3+}/Fe_{tot}) dans les verres avant et après irradiation ainsi que l'évolution de ce rapport en fonction de la teneur en fer totale. En effet, il a été montré qu'à très faible teneur en fer totale, le rapport redox est une fonction complexe de la concentration en fer totale [Demsen and Turner, 1938]. Ces auteurs ont en effet observé une forte diminution du rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} suivi d'une augmentation de ce rapport jusqu'à environ 2 poids % de Fe_2O_3 , concentration à partir de laquelle le rapport se stabilise enfin. Une interprétation correcte des phénomènes de réduction ou d'oxydation observés lors de l'irradiation ne peut donc pas se faire sans une évaluation correcte du rapport redox dans les verres irradiés ou non irradiés. D'autre part, l'augmentation de densité observée lors de l'irradiation doit également être corrélée aux variations de degré d'oxydation puisque une part de la variation de densité pourrait être due aux changements du degré d'oxydation (cf [Mysen and Richet, 2005b] et références citées). L'évaluation précise des rapports redox se fera en utilisant la possibilité qu'offre la spectroscopie Mössbauer, de séparer la contribution due au fer ferreux de celle due au fer ferrique sans faire d'hypothèse a priori sur les environnements de ces ions selon la méthode d'analyse que j'ai présentée dans la première partie de ce mémoire scientifique. L'analyse conjointe du rapport redox par colorimétrie, RPE et spectroscopie d'absorption des rayons X permettra de confirmer/infirmier/corriger la valeur de ce rapport. En outre cette comparaison devrait mettre en évidence les biais, avantages et inconvénients de chacune de ses méthodes pour ce qui concerne la détermination de ce rapport et permettre de proposer une méthodologie générale quant à l'évaluation de ce rapport dans les verres.

Les mécanismes proposés dans la thèse de Florent Olivier sont basés sur l'occupation de sites de coordinence bien définie dont il est judicieux de vérifier l'existence. En effet, la détermination de ces sites d'après l'analyse des spectres d'absorption optique n'est pas forcément univoque. La caractérisation des sites d'insertion des cations fer dans les structures non-irradiées et irradiées sera effectuée en utilisant la spectroscopie Mössbauer associée aux méthodes d'analyses adaptées à la nature désordonnée des verres. Les méthodes SID et x-VBF vont permettre d'accéder aux distribu-

tions de paramètres Mössbauer (IS et QS), et donc à la géométrie des sites des atomes de fer, mais aussi aux largeurs des distributions considérées et donc au désordre structural.

La valeur précise des rapports redox et les informations relatives à la spéciation des atomes de fer dans les verres non-irradiés et irradiés devrait permettre de proposer des équations bilans quantitatives en ce qui concerne les mécanismes d'irradiation des verres contenant du fer.

Outre la collaboration avec Bruno Boizot et son équipe au LSI, la réalisation de ce projet implique également des chercheurs du laboratoire G2I pour les dosages colorimétriques (Eric Van Hullebusch, Liliane Jean-Soro) du laboratoire de Chimie et Microbiologie des Eaux à Poitiers pour les analyses du fer dans les verres par ICPMS (Jérôme Labanowski), du laboratoire GMAC à Versailles pour l'enregistrement des spectres Mössbauer (Pr J. Linares), du GANIL pour les irradiations par ions (I. Monnet) et de l'IMPMC pour l'enregistrement des spectres d'absorption optique (L. Galois). Les expériences d'absorption des rayons X seront dépendantes de l'acceptation des projets déposés.

3.2 Interaction verre / micro-organismes

3.2.1 Variations de degrés d'oxydation du fer dans des basaltes de ride médio-océanique (MORB) altérés *in situ*

Cette étude s'insère dans le cadre du programme national MoMAR dirigé par Céline Rommevaux-Jestin et qui regroupe des chercheurs de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC) et de l'École Normale Supérieure de Paris (ENS Paris). Le projet MoMAR a pour objectif de caractériser et comprendre les processus de bioaltération de basaltes océaniques et de péridotites altérés en laboratoire ou *in situ* sur la dorsale médio-atlantique près d'un site hydrothermal. Une approche pluridisciplinaire a été mise en place en couplant la biologie moléculaire, la chimie, les méthodes spectroscopiques du solide et de surface ainsi que des techniques d'imagerie. L'étude des échantillons naturels va également permettre d'accéder à la diversité microbienne dans l'environnement d'un site hydrothermal et plus spécifiquement aux communautés microbiennes impliquées dans l'altération des roches océaniques. Parallèlement, des expériences au laboratoire vont permettre de caractériser structuralement,

chimiquement et isotopiquement les produits d'altération à différentes échelles et suivre certaines propriétés physiques comme le pH, la porosité, le redox du fer, la spéciation du fer et du magnésium et les propriétés magnétiques.

Les mécanismes d'altération proches de la surface de la Terre jouent un rôle important dans les échanges chimiques entre lithosphère, hydrosphère et atmosphère. Pres de 70% de la croûte exposée est d'origine océanique et composée en majorité de basaltes et péridotites. Après leur formation à l'endroit de la dorsale, les roches de la croûte océanique s'altèrent sous l'effet de l'eau de mer (plancher océanique) ou sous l'effet de fluides. Ces processus d'altérations ont d'importantes implications pour les cycles géochimiques d'éléments tels que Fe, S, Mn, Mg et C. En particulier, le degré d'oxydation de ces basaltes ($\text{Fe}^{3+} / \sum \text{Fe}$) augmente de 0,15% à 0,45% pendant les premiers 10 millions d'années d'évolution de la croûte océanique (i. e. un taux d'oxydation de $3 \cdot 10^{-8}$ par an pour la jeune croûte océanique) lors de leur éloignement de la ride [Bach and Edwards, 2003]. Cette transformation est une importante contribution dans l'évolution des conditions d'oxydo-réduction à la surface de la Terre [Lecuyer and Ricard, 1999].

Aujourd'hui, il est généralement admis que l'altération des roches n'est pas seulement due à l'interaction avec des solutions aqueuses mais aussi à l'action des microorganismes. La biosphère des fonds océaniques est supposée contenir une biomasse aussi importante que celle présente à la surface de la Terre avec une majeure partie de cette biosphère localisée en subsurface marine. A l'axe des dorsales, les fluides hydrothermaux et les nutriments abondent favorisant le développement de la vie et un nombre important de cellules ont été décrites dans cet environnement [Reysenbach and Longnecker, 2000, Takai and Komatsu, 2001]. Des communautés microbiennes ont également été découvertes dans les 500 m supérieurs de la croûte océanique. Il a été montré qu'elles étaient capables d'affecter les taux de transformation, les mécanismes et les chemins d'échange pour de nombreux éléments, et en particulier le fer et le soufre [Ehrlich, 1996].

La part du projet dans laquelle j'interviens concerne l'étude de l'évolution du degré d'oxydation et de la spéciation du fer dans des basaltes synthétiques altérés à l'interface verre, océan en condition biotique ou abiotique. Le fer sera utilisé comme traceur de ces interactions (degré d'oxydation et phases néoformées). Des mesures macroscopiques du degré d'oxydation du fer seront effectuées par spectroscopie Mössbauer au GEMAC

(Groupe d'études de la matière condensée, Versailles) en collaboration avec Jorge Linares. Les spectres seront analysés en utilisant la méthodologie développée pour l'analyse des spectres de verre. A l'échelle microscopique, l'étude du redox et de la spéciation du fer se fera sur des lames à faces parallèles polies avant altération en utilisant une technique de micro-imagerie développée à l'ERSF par Manuel Munoz [Munoz et al., 2006] et qui permet d'accéder simultanément aux informations chimiques et spectroscopiques en tout point du solide.

3.2.2 Etude minéralogique fine des matériaux et de leur bio-alterations : implications sur l'évolution chimique de la Terre primitive

Le scénario de formation de la Terre reste à ce jour débattu [Richter, 2007, Chabot et al., 2005, Wade and Wood, 2005, Malavergne et al., 2004, Wood and Halliday, 2005]. Les météorites à enstatite présentent des caractéristiques communes avec la Terre [Richter, 2006] : elles sont sur la même droite de fractionnement isotopique en masse de l'oxygène et proches dans le diagramme de Urey-Craig qui représente le rapport Fe_{rduit}/Si en fonction de Fe_{oxyd}/Si . Elles présentent en outre la particularité unique de comprendre deux groupes de météorites dont l'un est primitif (les chondrites à enstatite EC) et l'autre différencié (aubrites). Ce groupe de météorites est ainsi le seul à offrir la possibilité d'étudier toutes les étapes successives de la différenciation. Les EC, matériaux très réduits, pourraient être représentatives de l'environnement de notre proto-Terre aux premiers stades de son accréation [Galimov, 2005, Javoy, 1999]. Cet épisode très réduit serait suivi d'un épisode plus oxydé, appelé aussi vernis tardif, lui apportant les volatiles (CO_2 , H_2O ...). Les constituants du vernis tardif appartiendraient à la famille des chondrites carbonées de type CI [Halliday, 2003]. Afin de contribuer à l'effort fait ces dernières années pour expliquer la connexion entre météorites et matériaux primitifs terrestres, nous désirons dans un premier temps mieux comprendre la genèse des matériaux constituants ces deux familles de météorites (EC et CI) : formation, composition, minéralogie et degré d'oxydo-réduction.

La présence d'eau liquide est un prérequis à l'apparition de la vie. Jusqu'à preuve formelle du contraire, seule la Terre, parmi toutes les planètes de notre système solaire, rassemble les conditions de pression et de température permettant l'équilibre d'eau liquide à sa surface. La composition chimique de l'atmosphère terrestre a énormément évolué. Dans son stade

primitif, elle était très réductrice, sans présence d'oxygène, ce qui entraînait l'absence de couche d'ozone protectrice contre le bombardement UV solaire à la surface de la planète [Halliday, 2003]. Ainsi, l'apparition de la vie s'est produite dans des conditions environnementales très différentes de celles existantes aujourd'hui [Russell and Hall, 2002]. De plus, la Terre est restée constamment active, effaçant son passé le plus lointain. Ceci explique que nous ne possédons pas de témoin de la première trace de vie, ni de son époque exacte. Les plus anciennes roches connues à ce jour sont âgées de 3,5 milliards d'années [Brack, 2001] et contiennent l'évidence d'une vie déjà relativement évoluée, alors que l'âge de la Terre atteint 4,6 milliards d'années. Par conséquent, les origines de la vie restent toujours énigmatiques [Wills and Bada, 2000, Horneck and Baumstark-Kahn, 2001]. Elle a pu apparaître de façon spontanée sur Terre par un processus unique (modèle de « la soupe primitive terrestre » testé par Miller en 1953 [Miller, 1953]) ou par un ensemble de mécanismes dont l'hydrothermalisme sous-marin [Boyce et al., 2003, Russell, 2003], ou encore avoir ses origines dans l'espace par l'intermédiaire des météorites riches en matière organique [Maurette, 1998, Gillet et al., 2000].

Sans prendre position pour l'une ou l'autre des théories, nous désirons comprendre l'évolution qu'imposerait une bio-altération précoce sur des matériaux de type CI et EC. En effet, si la vie est apparue très tôt sur Terre (autour de 4,4 milliards d'années, d'après Westall, 2002), il est important de comprendre les changements chimiques pouvant s'opérer sur ses matériaux primitifs en contact avec des micro-organismes. Aujourd'hui, il est en effet généralement admis que l'altération des matériaux n'est pas seulement le fait de l'interaction entre le matériau et l'eau ou les minéraux dissous. L'action exacte des microorganismes dans ces processus d'altération doit être précisée. La vitesse d'altération, l'effet de différentes souches bactériennes et leur contribution sur les mécanismes d'altération constituent des paramètres importants à déterminer. Ensuite, nous devons savoir si l'altération observée est directement reliée aux activités microbiennes, à la chimie de l'eau ou à l'acidification de l'eau [Bertron et al., 2005]. Les microorganismes peuvent aussi jouer un rôle sur la libération d'éléments alcalino-terreux (Ca, Mg) du matériau par la synthèse d'exopolymères (molécules organiques d'origine microbienne) [Aouad et al., 2005]. A travers une caractérisation exhaustive à l'échelle sub-micrométrique du matériau altéré, des microorganismes, nous déterminerons leur degré d'oxydation, la spéciation des éléments qui les composent, et leur teneur en éléments traces.

Ce projet est divisé en deux parties. La première a pour objectif de mieux comprendre la connexion entre météorites et matériaux primitifs terrestres et est développée principalement par Valérie Malavergne. L'objectif est de reconstituer en laboratoire les caractéristiques majeures des météorites (composées de silicates et de métal) mais aussi les premières étapes de la différenciation planétaire à partir de verres représentant la composition globale moyenne de la partie silicatée des chondrites EC ou CI. En parallèle de cette partie expérimentale, la thèse de Karim Madjer a pour objectif de construire un modèle structural d'un verre de chondrite simplifié (C1) en prenant en compte le degré d'oxydation du fer et en faisant varier les conditions de pression et de température afin d'étudier les variations structurales de ces systèmes. Des grandeurs telles que la diffusion des cations dans ce verre seront calculées afin de participer à la compréhension des phénomènes de partage qui sont à la base de la différenciation chimique tout en continuant à contribuer à la structure des verres.

Le but du second volet de ce projet est de bioaltérer au laboratoire des matériaux ayant pu exister très tôt sur Terre par une souche bactérienne pure afin de comprendre les changements chimiques pouvant s'opérer sur de tels matériaux en contact avec des micro-organismes. L'étude de l'interaction vivant-minéral est complexe du fait de nombreux paramètres pouvant influencer les expériences (pH, composition, système ouvert ou fermés, température...). Pour simplifier le problème, dans un premier temps des échantillons synthétiques de composition simple (3 ou 4 oxydes) et totalement caractérisés (cf chap. 2 du mémoire scientifique) seront bioaltérés : $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-3\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Mg}_{0,9},\text{Fe}_{0,1})-2\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Mg}_{0,9},\text{Fe}_{0,1})\text{O}-3\text{SiO}_2$. Le remplacement d'une partie du magnésium par du fer doit permettre d'une part de clarifier le rôle de chacun de ses éléments dans les verres et d'autre part d'étudier l'influence de deux sources de nutriment potentielles pour les microorganismes et l'évolution des mécanismes d'altération. Une fois les mécanismes d'interaction établis pour les verres simples, les expériences seront effectuées sur des verres ayant des compositions de plus en plus complexes pour finalement arriver aux verres de type EC et CI.

Bibliographie

- [Abu-Eid et al., 1978] Abu-Eid, R. M., Langer, K., and Seifert, F. (1978). Optical absorption and Mössbauer spectra of purple and green yoderite, a kyanite-related mineral. *Physics and chemistry of minerals*, 3 :271–289.
- [Adams, 2006] Adams, S. (2006). Bond valence analysis of structure-property relationship in solid electrolytes. *Journal of power sources*, 159 :200–204.
- [Alberto et al., 1996] Alberto, H. V., da Cunha, J. L. P., Mysen, B. O., Gil, J. M., and de Campos Ayres, N. (1996). Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194 :48–57.
- [Antoni et al., 2004] Antoni, A., Montagne, L., Daviero, S., Palavit, G., Bernard, J.-L., Wattiaux, A., and Vezin, H. (2004). Structural characterization of iron-alumino-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346 :66–69.
- [Aouad et al., 2005] Aouad, G., Geoffroy, V., Meyer, J. M., Crovisier, J.-L., Darnidot, D., and Stille, P. (2005). Definition of a growth medium to study the alteration of silicates in the presence of *Pseudomonas aeruginosa*. *C.R. Geoscience*, 337 :1340–1347.
- [Awazu and Kawazoe, 2003] Awazu, K. and Kawazoe, H. (2003). Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials : a family member of active centers in radio, photo, and chemical responses. *Applied physics reviews*, 94 :6243–6262.
- [Bach and Edwards, 2003] Bach, W. and Edwards, K. J. (2003). Iron and sulfide oxidation within the basaltic ocean crust : implications for chemolithoautotrophic microbial biomass production. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67 :3871–3887.
- [Balan et al., 1999] Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G., and Muller, J.-P. (1999). Structural Fe³⁺ in natural kaolinites : new insights from

- electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies. *Clays and clay minerals*, 47(5) :605–616.
- [Belashchenko, 1996] Belashchenko, D. K. (1996). Computer simulation of non-crystalline oxides MeO and Me₂O₃. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205-207 :212–215.
- [Benoit et al., 2000] Benoit, M., Ispas, S., Jund, P., and Jullien, R. (2000). Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations. *European Physics Journal B*, 13 :631–636.
- [Berry et al., 2003] Berry, A. J., O’Neill, H. S., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J., and Foran, G. J. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88(7) :967–977.
- [Bertron et al., 2005] Bertron, A., Coutand, M., Cameleyre, X., Escadeillas, G., and Duchesne, J. (2005). Attaques chimique et biologique des effluents agricoles et agroalimentaires sur les matériaux cimentaires. *Materiaux et techniques*, 93 :111–121.
- [Bézos and Humler, 2005] Bézos, A. and Humler, E. (2005). The Fe³⁺/∑ Fe ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69(3) :711–725.
- [Bingham et al., 1999] Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T., Williams, J. M., and Fyles, K. (1999). Redox and clustering of iron in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253 :203.
- [Bingham et al., 2007] Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T. M., and Smith, I. (2007). Local structure and medium range ordering of tetrahedrally coordinated Fe³⁺ ions in alkali-alkaline earth-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :2479–2494.
- [Blöchl, 1994] Blöchl, P. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50 :17953–17979.
- [Boizot et al., 2005] Boizot, B., Ollier, N., Olivier, F., Petite, G., Ghaleb, D., and Malchukova, E. (2005). Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 240 :146–151.
- [Boizot et al., 1998] Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., and Calas, G. (1998). Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 141 :580.
- [Boizot et al., 2000] Boizot, B., Petite, G., Ghaleb, D., Pellerin, N., Fayon, F., Reynard, B., and Calas, G. (2000). Migration and segregation of sodium under beta-irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 166 :500.

- [Bonnin-Mosbah et al., 2002] Bonnin-Mosbah, M., Metrich, N., Susini, J., Salomé, M., Massare, D., and Menez, B. (2002). Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochimica acta Part B*, 57 :711–725.
- [Botcharnikov et al., 2005] Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C., and Wilke, M. (2005). The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69(21) :5071–5085.
- [Boyce et al., 2003] Boyce, A. J., Little, C. T. S., and Russell, M. J. (2003). A new fossil vent biota in the Ballynoe barite deposit, Silvermines, Ireland : evidence for intracratonic sea-floor hydrothermal activity about 352 Ma. *Economic geology*, 98 :649–656.
- [Brack, 2001] Brack, A. (2001). *Astrobiology : the quest for the conditions of life*. Springer.
- [Branda et al., 1983] Branda, F., Buri, A., Caferra, D., and Marotta, A. (1983). The effect of mixing of network-modifiers on the transformation temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 54 :193–198.
- [Brawer and White, 1975] Brawer, S. A. and White, W. B. (1975). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. the binary alkali silicates. *Journal of Chemical Physics*, 63(6) :2421–2432.
- [Brawer and White, 1977] Brawer, S. A. and White, W. B. (1977). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth–alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 23 :261–278.
- [Brese and O’Keefe, 1991] Brese, N. E. and O’Keefe, M. (1991). Bond-valence parameters for solids. *Acta crystallographica*, B47 :192–197.
- [Brown et al., 1995] Brown, G. E. J., Farges, F., and Calas, G. (1995). X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 32 :317–410.
- [Brown, 1992] Brown, I. D. (1992). Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta crystallographica*, B48 :553–572.
- [Brown and Altermatt, 1985] Brown, I. D. and Altermatt, D. (1985). Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta crystallographica*, B41 :244–247.
- [Burdett and McLarnan, 1984] Burdett, J. K. and McLarnan, T. J. (1984). An orbital interpretation of Pauling’s rules. *American Mineralogist*, 69 :601–621.

- [Cabaret et al., 2005] Cabaret, D., Gaudry, E., Taillefumier, M., Saintavit, P., and Mauri, F. (2005). XANES calculation with an efficient "non Muffin-tin" method : application to the angular dependence of the Al K-edge in corundum. *Physica scripta*, T115 :131–133.
- [cabaret et al., 2001] cabaret, D., Le Grand, M., Ramos, A., Flank, A.-M., Rossano, S., Galoisy, L., Calas, G., and Ghaleb, D. (2001). Medium range structure of borosilicate glasses from Si *K*-edge xanes : a combined approach based on multiple scattering and molecular dynamics calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289 :1–8.
- [Calas and Petiau, 1983] Calas, G. and Petiau, J. (1983). Coordination state of iron in oxide glasses through high resolution *K*-edge spectra : information from pre-edge. *Solid state communications*, 48 :625–629.
- [Chabot et al., 2005] Chabot, N. L., Draper, D. S., and Agee, C. B. (2005). Conditions of core formation in the Earth : constraints from Nickel and Cobalt partitioning. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69 :2141–2151.
- [Cormier et al., 1997] Cormier, L., Calas, G., and Gaskell, P. H. (1997). A reverse Monte Carlo study of a titanosilicate glass. *Journal of Physics : condensed matter*, 9 :10129–10136.
- [Cormier et al., 2000] Cormier, L., Ghaleb, D., Delaye, J.-M., and Calas, G. (2000). Competition for charge compensation in borosilicate glasses : wide angle x-ray scattering and molecular dynamics calculation. *Physical Review B*, 61 :14495.
- [Cormier et al., 2003] Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M., and Calas, G. (2003). Chemical dependence of the network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 332 :255–270.
- [Curti, 2003] Curti, E. (2003). Glass dissolution parameters : Update for "Entsorgungsnachweis". *Technical Report NTB*, pages 02–21.
- [de Jong et al., 2000] de Jong, B. H. W. S., Supr, H. T. J., Frijhoff, R. M., Spek, A. L., and Nachtegaal, G. (2000). Mixed alkali systems : Dietzel's theorem, X-ray structure, hygroscopicity, and ²⁹Si MAS NMR of NaRbSi₂O₅ and NaCsSi₂O₅. *Zeitschrift für Kristallographie*, 215 :397–405.
- [Delaye et al., 2001] Delaye, J.-M., Cormier, L., Ghaleb, D., and Calas, G. (2001). Investigation of multi-component silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295 :290.
- [Delaye and Ghaleb, 1996a] Delaye, J.-M. and Ghaleb, D. (1996a). Molecular dynamics simulation of a nuclear waste glass matrix. *Materials Science and Engineering*, B37 :232–236.

- [Delaye and Ghaleb, 1996b] Delaye, J.-M. and Ghaleb, D. (1996b). Molecular dynamics simulation of $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{ZrO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195 :239–248.
- [Densen and Turner, 1938] Densen, N. E. and Turner, W. E. S. (1938). The equilibrium between ferrous and ferric oxides in glasses. *Journal of the society of glass technology*, 22 :372.
- [Dingwell, 1995] Dingwell, D. B. (1995). Relaxation in silicate melts : Some applications. *Reviews in Mineralogy*, 32 :21–66.
- [Donnay and Allman, 1970] Donnay, G. and Allman, R. (1970). How to recognize O^{2-} , OH^- , and H_2O in crystal structures determined by X-rays. *American Mineralogist*, 55 :1003–1015.
- [Doweidar, 1996] Doweidar, H. (1996). The density of alkali silicate glasses in relation of the microstructure. *Journal of Non Crystalline Solids*, 194 :155–162.
- [Duer et al., 1995] Duer, M. J., Elliott, S. R., and Gladden, L. F. (1995). An investigation of the structural units in sodium disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189 :107–117.
- [Dunlap, 1997] Dunlap, R. A. (1997). An investigation of Fe oxidation states and site distributions in a tibetan tektite. *Hyperfine Interactions*, 110 :217–225.
- [Dunlap and McGraw, 2007] Dunlap, R. A. and McGraw, J. D. (2007). A mössbauer effect study of Fe environments in impact glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :2201–2205.
- [Dupree et al., 1990] Dupree, R., Holland, D., and G., M. M. (1990). A MAS-NMR investigation of lithium silicate glasses and glass ceramics. *Journal of Non Crystalline Solids*, 116 :148–160.
- [Dupree et al., 1984] Dupree, R., Holland, D., McMillan, P. W., and Petti-fer, R. F. (1984). Structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 68 :399–410.
- [Dupree et al., 1986] Dupree, R., Holland, D., and Williams, D. S. (1986). The structure of binary alkali silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 81 :185–200.
- [Dyar et al., 1991] Dyar, M. D., Perry, C. L., Rebbert, C. R., Dutrow, B. L., Holdaway, M. J., and Lang, H. M. (1991). Mössbauer spectroscopy of synthetic and naturally occurring staurolite. *American Mineralogist*, 76(1-2) :27–41.
- [E. De Grave and Van Alboom, 1991] E. De Grave and Van Alboom, A. (1991). Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. *Physics and chemistry of minerals*, 18 :337–342.

- [Ehrlich, 1996] Ehrlich, H. J. (1996). How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chemical geology*, 132 :5–9.
- [Ehrt et al., 2001] Ehrt, D., Leister, M., and Matthai, A. (2001). Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts. *Physics and chemistry of glasses*, 42(3) :231–239.
- [Farges et al., 2004] Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., and Brown, G. E. (2004). The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a molecular dynamics, combined xafs spectroscopy, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344(3) :176–188.
- [Fialin et al., 2001] Fialin, M., Wagner, C., Métrich, N., Humler, E., Galois, L., and Bézou, A. (2001). Fe^{3+}/Fe_{tot} versus Fe *L*-peak energy for minerals and glasses : recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86 :456–465.
- [Fiske and Stebbins, 1994] Fiske, P. S. and Stebbins, J. F. (1994). The structural role of Mg in silicate liquids : a high-temperature ^{25}Mg , ^{23}Na , and ^{29}Si NMR study. *American Mineralogist*, 79 :848–861.
- [Fleet, 1976] Fleet, M. E. (1976). Distortion parameters for coordination polyhedra. *Mineralogical magazine*, 40 :531–533.
- [Furukawa et al., 1981] Furukawa, T., Fox, K. E., and White, W. B. (1981). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *Journal of chemical physics*, 75(7) :3226–3237.
- [Galeener, 1982] Galeener, F. L. (1982). Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non Crystalline Solids*, 49 :53–62.
- [Galeener et al., 1984] Galeener, F. L., Barrio, R. A., Martinez, E., and Elliot, R. J. (1984). Vibrational decoupling of rings in amorphous solids. *Physical Review Letters*, 53(25) :2429–2432.
- [Galimov, 2005] Galimov, E. M. (2005). Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core. *Earth and Planetary Science letters*, 233 :263–276.
- [Galoisy et al., 2001] Galois, L., Calas, G., and Arrio, M.-A. (2001). High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses : structural information from the pre-edge region. *Chemical geology*, 174(1-3) :307–319.
- [Garofalini, 1984] Garofalini, J. (1984). Behavior of atoms at the surface of $K_2O-3SiO_2$ glass. a molecular dynamics simulation. *Journal of the american ceramic society*, 67 :133.

- [Gibbs et al., 2000] Gibbs, G. V., Boisen, M. B., Hill, F. C., and Tamada, O. (2000). *Search for a connection among bond strength, bond length, and electron density distributions*. Cambridge university press.
- [Gillet et al., 2000] Gillet, P., Barrat, J. A., Heulin, T., Achouak, W., Lescourd, M., Guyot, F., and Benzerara, K. (2000). Bacteria in Tatahouine meteorite : nanometric-scale life in rocks. *Earth and Planetary Science letters*, 175(3-4) :161–167.
- [Giuli et al., 2005] Giuli, G., Eeckhout, S. G., Paris, E., Koeberl, C., and Pratesi, G. (2005). Iron oxidation state in impact glass from the K/T boundary at Beloc, Haiti, by high-resolution XANES spectroscopy. *Meteoritics and Planetary science*, 40(11) :1575–1580.
- [Giuli et al., 2003] Giuli, G., Paris, E., Pratesi, G., Koeberl, C., and Cipriani, C. (2003). Iron oxidation state in the Fe-rich layer and silica matrix of Libyan Desert Glass : a high-resolution XANES study. *Meteoritics and Planetary science*, 38(8) :1181–1186.
- [Gorbachev et al., 1983] Gorbachev, V. V., Bystrickov, A. S., Vasil'ev, S. K., and Bogomolova, L. V. (1983). An X-ray spectra study of the state of magnesium ions in sodium magnesium and sodium calcium magnesium silicate glasses. *Soviet journal of glass physics and chemistry*, 9 :447–452.
- [Guillot and Sator, 2007] Guillot, B. and Sator, N. (2007). A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : low pressure properties. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 71 :1249–1265.
- [Guloyan, 2005] Guloyan, Y. (2005). Science for glass production. *Glass and ceramics*, 62(9-10) :301–303.
- [Gunnlaugsson, 2006] Gunnlaugsson, H. P. (2006). A simple model to extract hyperfine interaction distributions from Mössbauer spectra. *Hyperfine Interactions*, 167 :851–854.
- [Halliday, 2003] Halliday, A. (2003). *Treatise on geochemistry*, volume 1 of *Meteorites, comets and planets*. Elsevier.
- [Hannoyer et al., 1992] Hannoyer, B., Lenglet, M., Dürr, J., and Cortes, R. (1992). Spectroscopic evidence of octahedral iron (III) in soda-lime silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 151 :209–216.
- [Hemley et al., 1986] Hemley, R. J., Mao, H. K., Bell, P. M., and Mysen, B. O. (1986). Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure. *Physical Review Letters*, 57(6) :747–750.
- [Hess, 1995] Hess, P. C. (1995). Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melts. In Stebbins, J. F., Millan, P. F. M., and Dingwell, D. B., editors, *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, vo-

- lume 32 of *Reviews in Mineralogy*, pages 145–189. Mineralogical society of america.
- [Horneck and Baumstark-Kahn, 2001] Horneck, G. and Baumstark-Kahn, C. (2001). *Astrobiology : the quest for the conditions of life*. Springer.
- [Ildefonse et al., 1995] Ildefonse, P., Calas, G., Flank, A.-M., and Lagarde, P. (1995). Low z elements (Mg, Al, and Si) K-edge X-ray absorption spectroscopy in minerals and disordered systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 97 :172–175.
- [Ispas et al., 2002] Ispas, S., Benoit, M., Jund, P., and Jullien, R. (2002). Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate : comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations. *Journal of Non Crystalline Solids*, 307–310 :946–955.
- [Jackson et al., 2005] Jackson, W. E., Farges, F., Yeager, M., Mabrouk, P. A., Rossano, S., Waychunas, G. A., Solomon, E. I., and Brown, G. E. (2005). Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses : implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69 :4315–4332.
- [Jallot, 2003] Jallot, E. (2003). Role of magnesium during spontaneous formation of a calcium phosphate layer at the periphery of a bioactive glass coating doped with MgO. *Applied surface science*, 211 :89–95.
- [Javoy, 1999] Javoy, M. (1999). Chemical Earth models. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences*, 329 :537–555.
- [Jayasuriya et al., 2004] Jayasuriya, K. D., O'Neill, H. S., Berry, A. J., and Campbell, A. J. (2004). A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. *American Mineralogist*, 89 :1597–1609.
- [Jones et al., 2001] Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N., and Smith, I. H. (2001). MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *Journal of Non Crystalline Solids*, 293–295 :87–92.
- [Karabulut et al., 2002] Karabulut, M., Marasinghe, G. K., Ray, C. S., Ray, D. E., Waddill, G. D., Booth, C. H., Allen, P. G., Bucher, J. J., Caulder, D. L., and Shuh, D. K. (2002). An investigation of the local iron environment in iron phosphate glasses having different Fe(II) concentrations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306 :182–192.
- [Kawazoe et al., 1981] Kawazoe, H., Korumai, H., and Kanazawa, T. (1981). Coordination of Mg²⁺ in oxide glasses determined by X-ray emission spectroscopy. *Journal of physics and chemistry of solids*, 42 :579–581.

- [Kroeker and Stebbins, 2000] Kroeker, S. and Stebbins, J. F. (2000). Magnesium coordination environments in glasses and minerals : New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR. *American Mineralogist*, 85 :1459–1464.
- [Kubuki et al., 2005] Kubuki, S., Kawakami, N., Kamikawa, T., Fukugawa, M., Nishizumi, T., Nishida, T., Homonnay, Z., and Kuzmann, E. (2005). Corelationship between local structure and water purifying ability of iron-containing waste glasses. *Hyperfine Interactions*, 166 :429–436.
- [Kushiro and Mysen, 2002] Kushiro, I. and Mysen, B. O. (2002). A possible effect of melt structure on the Mg-Fe²⁺ partitioning between olivine and melt. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 66 :2267–2272.
- [Lagarec and Rancourt, 1997] Lagarec, K. and Rancourt, D. G. (1997). Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 129 :266–280.
- [Larsen et al., 2007] Larsen, F. H., Rossano, S., and Farnan, I. (2007). Order and disorder in titanosilicate glass by ¹⁷O MAS, off-MAS and 3Q-QCPMG-MAS Solid-State NMR. *Journal of physical chemistry B*, 111 :8014–8019.
- [Lecuyer and Ricard, 1999] Lecuyer, C. and Ricard, Y. (1999). Long-term fluxes and budget of ferric iron : implications for the redox state of earth mantle and atmosphere. *Earth and Planetary Science letters*, 165 :197–211.
- [Lefrère, 2002] Lefrère, Y. (2002). *Propriétés d'absorption optique du Fe²⁺ et du Fe³⁺ dans des verres d'intérêt industriel : mesure, modélisation et implications structurales*. PhD thesis, Université Denis Diderot.
- [Leister and Ehrt, 1999] Leister, M. and Ehrt, D. (1999). Redox behavior of iron and vanadium ions in silicate melts at temperature up to 2000 ° c. *Glass science and technology*, 72(5) :153–160.
- [Levitz et al., 1980] Levitz, P., Bonnin, D., Calas, G., and Legrand, A.-P. (1980). A two-parameter distribution analysis of Mössbauer spectra in non-crystalline solids using general inversion method. *Journal of Physics E : Scientific Instrumentation*, 13 :427–432.
- [Li et al., 1999] Li, D., Peng, M., and Murata, T. (1999). Coordination and local structure of magnesium in silicate minerals and glasses : Mg K-edge XANES study. *Canadian Mineralogist*, 37 :199–206.
- [Maekawa et al., 1991] Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T. (1991). The structural groups of alkali silicate glasses de-

- terminated from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non Crystalline Solids*, 127 :53–64.
- [Magnien et al., 2006] Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J. L., Pinet, O., and Richet, P. (2006). Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature x-ray absorption and Raman spectroscopy study. *Journal of nuclear materials*, 352(1-3) :190–195.
- [Malavergne et al., 2004] Malavergne, V., Siebert, J., Guyot, F., Gautron, L., Combes, R., Hammouda, T., Borensztajn, S., Frost, D., and Martinez, I. (2004). Si in the core ? New high-pressure and high-temperature experimental data. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68 :4201–4211.
- [Malfait et al., 2007] Malfait, W. J., Zakaznova-Herzog, V. P., and Halter, W. E. (2007). Quantitative Raman spectroscopy : High-temperature speciation of potassium silicate melts. *Journal of Non Crystalline Solids*, 353 :4029–4042.
- [Matson et al., 1983] Matson, D. W., Sharma, S. K., and Philpotts, J. A. (1983). The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :323–352.
- [Maurette, 1998] Maurette, M. (1998). Carbonaceous micrometeorites and the origin of life. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 28 :385–412.
- [McMillan et al., 1984] McMillan, P. F., Piriou, B., and Couty, R. (1984). A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *Journal of Chemical Physics*, 81 :4234–4236.
- [Mehner et al., 2004] Mehner, H., Menzel, M., and Nofz, M. (2004). Laboratory intercomparison on the determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in glass using Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 156/157 :347–352.
- [Merzbacher and White, 1991] Merzbacher, C. I. and White, W. B. (1991). The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 130 :18–34.
- [Metrich et al., 2006] Metrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylla, L., Lequien, S., and Bonnin-Mosbah, M. (2006). Redox state of iron in peralkaline rhyolitic glass/melt : X-ray absorption micro-spectroscopy experiments at high temperature. *Chemical geology*, 231(4) :350–363.
- [Miller, 1953] Miller, S. L. (1953). A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117 :528–529.

- [Mosbah et al., 1999] Mosbah, M., Duraud, J. P., Metrich, N., Wu, Z., Delaney, J. S., and San Miguel, A. (1999). Micro-XANES with synchrotron radiation : a complementary tool of micro-PIXE and micro-SXRF for the determination of oxidation state of elements. application to geological materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 158(1-4) :214–220.
- [Munoz et al., 2006] Munoz, M., De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S., and Susini, J. (2006). Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy : Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(11).
- [Mysen, 1991] Mysen, B. O. (1991). Relations between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. volume 9, pages 41–98. *Advances in physical chemistry*.
- [Mysen, 2006] Mysen, B. O. (2006). The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near meta-aluminosilicate joins. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70(9) :2337–2353.
- [Mysen and Frantz, 1992] Mysen, B. O. and Frantz, J. D. (1992). Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures : Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chemical geology*, 96 :321–332.
- [Mysen and Richet, 2005a] Mysen, B. O. and Richet, P. (2005a). *Silicate glasses and melts*, volume 10 of *Developments in geochemistry*. Elsevier.
- [Mysen and Richet, 2005b] Mysen, B. O. and Richet, P. (2005b). *Silicate glasses and melts : properties and structure*. Elsevier.
- [Nemtsova, 2006] Nemtsova, O. M. (2006). The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mössbauer spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244 :501–507.
- [Okuno et al., 1999] Okuno, M., Reynard, B., Shimada, Y., Syono, Y., and Willaime, C. (1999). A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 :304–311.
- [Olivier, 2006] Olivier, F. (2006). *Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire*. PhD thesis, Ecole polytechnique.
- [Ollier et al., 2004a] Ollier, N., Boizot, B., Reynard, B., Ghaleb, D., and Petite, G. (2004a). beta irradiation borosilicate glasses : the role of the mixed alkali effect. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 218 :176.

- [Ollier et al., 2004b] Ollier, N., Charpentier, T., Boizot, B., Wallez, G., and Ghaleb, D. (2004b). A raman and MAS-NMR study of mixed alkali Na-K and Na-Li aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 341 :26.
- [Ottonello et al., 2001] Ottonello, G., Moretti, R., Marini, L., and Zuccolini, M. V. (2001). Oxidation state of iron in silicate glasses and melts : a thermochemical model. *Chemical geology*, 174 :157–179.
- [Partzsch et al., 2004] Partzsch, G. M., Lattard, D., and McCammon, C. (2004). Mössbauer spectroscopic determination of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in synthetic basaltic glass : a test of empirical f_{O_2} equations under superliquidus and subliquidus conditions. *Contribution to mineralogy and petrology*, 147 :565–580.
- [Pasquarello and Car, 1998] Pasquarello, A. and Car, R. (1998). Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Physical Review Letters*, 80(23) :5145–5147.
- [Pauling, 1929] Pauling, L. (1929). The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, 51 :1010–1026.
- [Poe et al., 2004] Poe, B. T., Romano, C., and Henderson, G. (2004). Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. *Journal of Non Crystalline Solids*, 341 :162–169.
- [Preiser et al., 1999] Preiser, C., Lösel, J., Brown, I. D., Kunz, M., and Skowron, A. (1999). Long-range Coulomb forces and localized bonds. *Acta crystallographica*, B55 :698–711.
- [Quartieri et al., 2005] Quartieri, S., Riccardi, M. P., Messiga, B., and Boscherini, F. (2005). The ancient glass production of the Medieval Val Gargassa glasshouse : Fe and Mn XANES study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 :3013–3022.
- [Rancourt et al., 1994a] Rancourt, D. G., Christie, I. A. D., Royer, M., Kodama, H., Robert, J.-L., Lalonde, A. E., and Murad, E. (1994a). Determination of accurate $^{4}\text{Fe}^{3+}$, $^{6}\text{Fe}^{3+}$, and $^{6}\text{Fe}^{2+}$ site populations in synthetic annite by mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, 79 :51–62.
- [Rancourt et al., 1994b] Rancourt, D. G., ping, J. Y., and Berman, R. G. (1994b). Mössbauer spectroscopy of minerals. *Physics and chemistry of minerals*, 21 :258–267.
- [Rancourt et al., 1996] Rancourt, D. G., ping, J. Y., Boukili, B., and Robert, J.-L. (1996). Octahedral-site Fe^{2+} quadrupole splitting distributions from Mössbauer spectroscopy along the (OH, F)-annite join. *Physics and chemistry of minerals*, 23 :63–71.

- [Reysenbach and Longnecker, 2000] Reysenbach, A.-L. and Longnecker, K. (2000). Novel bacterial and archaeal lineages from an in situ growth chamber deployed at a mid-atlantic ridge hydrothermal vent. *Applied and environmental microbiology*, 68 :3798–3806.
- [Righter, 2006] Righter, K. (2006). *Meteorites and the early solar system II*. Univ. Arizona press.
- [Righter, 2007] Righter, K. (2007). Not so rare Earth? New developments in understanding the origin of Earth and Moon. *Chemie der Erde - geochemistry*, 67 :179–200.
- [Robinson et al., 1971] Robinson, R. K., Gibbs, G. V., and Ribbe, P. H. (1971). Quadratic elongation : a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172 :566–570.
- [Rossano et al., 1999] Rossano, S., Balan, E., Morin, G., Bauer, J.-P., Calas, G., and Brouder, C. (1999). ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of tektites. *Physics and chemistry of minerals*, 26 :530–538.
- [Rossano et al., 2008] Rossano, S., Behrens, H., and Wilke, M. (2008). Advanced analyses of ^{57}Fe Mössbauer data of alumino-silicate glasses. *Physics and chemistry of minerals*, 35 :77–93.
- [Rossano et al., 2002] Rossano, S., Farges, F., Ramos, A., Delaye, J.-M., and G. E. Brown, J. (2002). Bond valence in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304 :167–173.
- [Rossano et al., 2000a] Rossano, S., Ramos, A., Delaye, J.-M., Creux, S., Filippini, A., Brouder, C., and Calas, G. (2000a). EXAFS and molecular dynamics combined study of CaO-FeO-2SiO_2 glass. New insight into site significance in silicate glasses. *Europhysics Letters*, 49(5) :597–602.
- [Rossano et al., 2000b] Rossano, S., Ramos, A. Y., and Delaye, J.-M. (2000b). Environment of ferrous iron in $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ glass : contributions of EXAFS and molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273(1-3) :48–52.
- [Rossano et al., 2000c] Rossano, S., Ramos, A. Y., and Delaye, J.-M. (2000c). Environment of ferrous iron in $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ glass; contributions of EXAFS and molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 :48–52.
- [Russell, 2003] Russell, M. J. (2003). The importance of being alkaline. *Science*, 302 :580–581.
- [Russell and Hall, 2002] Russell, M. J. and Hall, A. J. (2002). From geochemistry to biochemistry : Chemiosmotic coupling and transition element

- clusters in the onset of life and photosynthesis. *The geochemical news*, 113 :6–12.
- [Schindler and Hawthorne, 2001a] Schindler, M. and Hawthorne, F. C. (2001a). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. I Theory. *The canadian mineralogist*, 39 :1225–1242.
- [Schindler and Hawthorne, 2001b] Schindler, M. and Hawthorne, F. C. (2001b). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. II Crystal structure and chemical composition of borate minerals. *The canadian mineralogist*, 39 :1243–1256.
- [Schindler and Hawthorne, 2001c] Schindler, M. and Hawthorne, F. C. (2001c). A bond-valence approach to the structure, chemistry and paragenesis of hydroxy-hydrated oxysalt minerals. III Paragenesis of borate minerals. *The canadian mineralogist*, 39 :1257–1274.
- [Schmidt et al., 2006] Schmidt, M. W., Connolly, J. A. D., Günther, D., and Bogaerts, M. (2006). Element partitioning : the role of melt structure and composition. *Science*, 312 :1646–1650.
- [Shimoda et al., 2007] Shimoda, K., Tobu, Y., Hatakeyama, M., Nemoto, T., and Saito, K. (2007). Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field ^{25}Mg 3QMAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 92 :695–698.
- [Simionovici et al., 2001] Simionovici, M. B.-M. A. S., Metrich, N., Duraud, J. P., Massare, D., and Dillmann, P. (2001). Iron oxidation states in silicate glass fragments and glass inclusions with a XANES microprobe. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288 :103–113.
- [Taillefumier et al., 2002] Taillefumier, M., cabaret, D., Flank, A.-M., and Mauri, F. (2002). X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : application to the *K*-edge in diamond and alpha-quartz. *Physical Review B*, 66.
- [Takai and Komatsu, 2001] Takai, K. and Komatsu, T. (2001). Distribution of archaea in a black smoker chimney structure. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67 :3618–3629.
- [Trcera et al., 2007] Trcera, N., cabaret, D., farges, F., Flank, A.-M., Lagarde, P., and Rossano, S. (2007). Mg K-edge XANES spectra in crystals and oxide glasses : experimental vs. theoretical approaches. *AIP publication*, 882 :226–228.

- [Trcera et al.,] Trcera, N., Rossano, S., and Tarrida, M. Structural study of Mg-bearing sodo-silicate glasses by raman spectroscopy. *European journal of mineralogy (soumis)*.
- [Uchino et al., 2000] Uchino, T., Nakaguchi, K., Nagashima, Y., and Kondo, T. (2000). Prediction of optical properties of commercial soda-lime-silicate glasses containing iron. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261 :72.
- [Urusov and Orlov, 1997] Urusov, V. S. and Orlov, I. P. (1997). Predictive potentiality of the crystal chemical bond-valence model. *Doklady physical chemistry*, 353(1-3) :91–94.
- [Virgo and Mysen, 1985] Virgo, D. and Mysen, B. (1985). The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm : a ^{57}Fe Mössbauer study. *Physics and chemistry of minerals*, 12 :65–76.
- [Wade and Wood, 2005] Wade, J. and Wood, B. J. (2005). Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science letters*, 236 :78–95.
- [Walrafen and Krishnan, 1981] Walrafen, G. E. and Krishnan, P. N. (1981). Raman spectrum of pressure compacted fused silica. *Journal of Chemical Physics*, 74 :5328–5330.
- [Wilke, 2005] Wilke, M. (2005). Fe in magma - An overview. *Annals of geophysics*, 48 :609–617.
- [Wilke et al., 2002] Wilke, M., Behrens, H., Burkhard, D. J. M., and Rossano, S. (2002). The oxidation state of iron in silicic melt at 500 MPa water pressure. *Chemical geology*, 189 :55–67.
- [Wilke et al., 2007] Wilke, M., Farges, F., Partzsch, G. M., Schmidt, C., and Behrens, H. (2007). Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 92 :44–56.
- [Wilke et al., 2001] Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G. E., and Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5-6) :714–730.
- [Wilke et al., 2006] Wilke, M., Schmidt, C., Farges, F., Malavergne, V., Gaulton, L., Simionovici, A., Hahn, M., and Petit, P.-E. (2006). Structural environment of iron in hydrous aluminosilicate glass and melt - Evidence from X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*, 229 :144–161.
- [Wills and Bada, 2000] Wills, C. and Bada, J. (2000). *The spark of life*. Perseus.
- [Wood and Halliday, 2005] Wood, B. J. and Halliday, A. N. (2005). Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature*, 437 :1345–1348.

- [Wu et al., 2004] Wu, Y. Q., Jiang, G. C., You, J. L., Hou, H. Y., Chen, H., and Xu, K. D. (2004). Theoretical study of the local structure and Raman spectra of CaO-SiO₂ binary melts. *Journal of Chemical Physics*, 121(16) :7883–7895.
- [Xue et al., 1991] Xue, X., Stebbins, J. F., Kanzaki, M., McMillan, P. F., and Brent, P. (1991). Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 gpa : Nmr, raman, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76 :8–26.
- [Zakaznova-Herzog et al., 2007] Zakaznova-Herzog, V. P., Malfait, W. J., Herzog, F., and E., H. W. (2007). Quantitative Raman spectroscopy : High-temperature speciation of potassium silicate melts. *Journal of Non Crystalline Solids*, 353 :4015–4028.
- [Zotov, 2001] Zotov, N. (2001). Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 287 :231–236.
- [Zotov et al., 1996] Zotov, N., Marinov, M., and Konstantinov, L. (1996). Degree of structural disorder on sodium metasilicate glass : model for Raman spectra. *Journal of Non Crystalline Solids*, 197 :179–191.