



HAL
open science

Approche structurale in situ des milieux fondus sous conditions extrêmes de température et de pression

Hao Li

► **To cite this version:**

Hao Li. Approche structurale in situ des milieux fondus sous conditions extrêmes de température et de pression. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2054 . tel-02389874

HAL Id: tel-02389874

<https://theses.hal.science/tel-02389874v1>

Submitted on 2 Dec 2019

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.

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI

THÈSE présentée par :

Hao LI

soutenue le : **5 Décembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Approche Structurale in situ des milieux
fondus sous conditions extrêmes de
Température et de Pression**

THÈSE dirigée par:

Patrick Echegut

Catherine Bessada

Directeur de recherche, CNRS-CEMHTI

Directrice de recherche, CNRS-CEMHTI

Co-encadrants de thèse:

Joan Anjújar

Bruno Scaillet

Chargé de recherche, ISTO

Directeur de recherche, ISTO

RAPPORTEURS:

Agnès Delmas

Clive Oppenheimer

Maître de conférences, l'INSA Lyon

Professeur, Université de Cambridge

JURY:

Clive Oppenheimer

Aneta Slodczyk

Catherine Bessada

Joan Anjújar

Professeur, Université de Cambridge, Président du jury

Ingénieur de Recherche (HDR), ISTO

Directrice de recherche, CNRS-CEMHTI

Chargé de recherche, ISTO

Remerciements

Cette Thèse a été effectuée au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation), avec le soutien d'ISTO (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans).

Tout d'abord, je tiens à remercier Catherine Bessada, directrice du CEMHTI, pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire. Et aussi un grand merci pour m'encadrer pendant la dernière année de la thèse.

Je remercie vivement Madame Agnès Delmas et Monsieur Clive Oppenheimer d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, Monsieur Clive Oppenheimer, d'avoir présidé le jury, Madame Aneta Slodczyk pour l'honneur d'être examinateur et Monsieur Joan Anjurar participe dans le jury.

J'adresse ma sincère gratitude à Patrick Echegut, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, son encadrement, sa gentillesse et sa disponibilité. Je lui suis reconnaissante également pour m'avoir permis de présenter mes travaux de recherche lors de plusieurs congrès nationaux et internationaux.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Jacques Poirier pour m'avoir donné la chance de découvrir CEMHTI et transféré l'information de cette thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Domingos De Sousa Meneses pour son constant soutien et pour les discussions nous avons eues. Je le remercie également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Bruno Scaillet, Joan Andujar, Aneta Slodczyk pour leur aides, patients au long de ces années et de m'avoir ainsi fait bénéficier d'une partie des connaissances sur la science géologique.

Je remercie vivement Emmanuel Veron pour les mesures qu'il a effectuées en DRX en température, ainsi qu'à Mathieu Alix et Jintai Fan pour leur explication et discussion de la cristallisation.

Un grand merci à Sandra Ory pour les mesures effectuées en DSC ainsi qu'à Ida Di Carlo pour les mesures effectuées par la microsonde électronique.

Merci également à Leire Del Campo et Lionel Cosson pour leur présence, conseils et aides aux mesures d'émission.

Un grand merci également à Marie-France Rouillier, Anne-Marie Heuveline, Nadège Perrier et Marie-Noëlle Pailhès pour leurs aides administratives.

Je suis très reconnaissante vers François Vivet, Florent Poupard, Philippe Melin pour leur disponibilité pour toutes questions informatiques ou techniques.

Merci également à tous les jeunes d'équipe infrarouge: Myriam, Benjamin, Romain, Ahmed, Hua, Alexey, Alima, vive les jeunes, vive l'infrarouge...

Je remercie également mes camarades doctorant et post-doctorats pour les supers soirées, moment déjeuné et pause-café: Sébastien, Rudy, Nicolas, Marina, Mathieu, Ana, Asia, Kelly, Guillaume, Adrian, Mouna...

Merci également à tous les amis chinois dans le campus CNRS (pour nos déjeunés du vendredi): Shanshan, Hua Fan, Qianghui Liu, Qiang Gao, Chenwei He, Peiqing Yu, Song Zhao, Pinpin Wang, Jintai Fan, Min Wang, Qian Li, Wei Wei, Fengfeng Zhang...

Je remercie également tous les membres du CEMHTI et ISTO pour leur accueil sympathique pendant ces années.

A mes parents, mes grands-parents et Songqian.

Table des matières

1.	L'état de l'art	1
1.1	Cadre d'étude	2
1.1.1	Éruption	2
1.1.2	Généralités sur les magmas et liquides silicatés naturels.....	4
1.1.3	La nécessité d'étudier quantitativement les phénomènes volcaniques	6
1.2	Le choix du volcan	9
1.2.1	Le Volcan Erebus	9
1.2.2	Le volcan Teide (île de Tenerife, les îles Canaries)	17
2.	Travail expérimental	19
2.1	Composition et caractéristiques pétrologiques des échantillons naturels étudiés	20
2.1.1	Echantillon Teide (Teide-total)	20
2.1.2	Echantillon Erebus (Erebus-total, Erebus-matrice et Erebus-cristal)	21
2.1.3	Préparation des échantillons de verre des compositions naturelles (Erebus et Teide) pour les mesures IR	24
2.1.4	Préparation des échantillons Erebus-cristal pour les mesures IR	26
2.2	Echantillons synthétiques	28
2.2.1	Echantillons synthétiques en l'état verre	28
2.2.2	Préparation des verres synthèses pour les mesures IR	29
2.2.3	L'échantillon Synthèse-cristal Synthèse à pression atmosphérique.....	30
3.	Origine du rayonnement thermique et technique de mesure.....	35
3.1	Origine du rayonnement thermique.....	37
3.1.1	Mécanismes d'absorption.....	37
3.1.2	Bandes associées à la dynamique vibrationnelle	39
3.1.3	Absorption électronique	42
3.2	Interaction rayonnement matière	56
3.2.1	Equations de Maxwell et fonctions optiques	57
3.2.2	Lois de Kirchhoff et grandeurs expérimentales	59
3.3	Techniques de mesure.....	61
3.3.1	Méthode de mesure indirecte	61
3.3.2	Méthode de mesure directe	62
3.3.3	Méthodes directe et indirecte pour la mesure de l'émittance.....	70

4.	Résultats expérimentaux	73
4.1	Echantillon Teide-total.....	75
4.2	Echantillon Erebus-total	77
4.3	Echantillon Erebus-matrice	83
4.4	Echantillon Erebus-cristal-perpendiculaire	87
4.5	Echantillon Erebus-cristal-parallèle	89
4.6	Echantillons sans fer	91
4.7	Echantillons synthétiques contenant du fer	95
4.7.1	Composition contenant 3 pd% FeO*	95
4.7.2	Composition contenant 5 pd% FeO*	96
4.7.3	Composition contenant 10 pd% FeO*	99
4.8	Cristal synthétique	102
4.9	Influence du recuit de l'échantillon et sensibilité à l'histoire thermique.....	103
4.10	Conclusion	105
5.	Discussion	107
5.1	Comportement atypique de l'émittance.....	110
5.2	Phénomène d'opacification	111
5.2.1	Influence de l'épaisseur de l'échantillon	111
5.2.2	Migration des éléments sur/vers la surface de l'échantillon	113
5.2.3	Contributions des éléments de la composition autres que le fer	114
5.2.4	Le fer est-il à l'origine du phénomène d'opacification?.....	116
5.2.5	Influence du fer sur l'émittance à température ambiante.....	116
5.2.6	Rôle de l'état redox: Fe ³⁺ et Fe ²⁺	117
5.2.7	Présence de clusters intégrant du fer.....	119
5.2.8	Structure des clusters.....	126
5.3	Cristallisation à haute température.....	137
5.4	La température du volcan Erebus	149
5.4.1	Les températures obtenues par différentes méthodes	150
5.4.2	Les corrections de la température.....	155
5.5	Applications potentielles	163
5.5.1	Application aux roches volcaniques	163
5.5.2	Application à la simulation des coulées de lave	163

5.5.3	Application à l'exploration de l'Univers.....	164
5.6	Conclusion	165
6.	Conclusion générale	169
7.	Bibliographie	173
8.	Annexes.....	193
8.1	Annexe 1	193
8.2	Annexes 2	199

1. L'état de l'art

Les volcans ont toujours été des objets qui ont attiré, voir fasciné les Humains, non seulement du fait de la démonstration des forces de la nature pendant les éruptions volcaniques, mais aussi du fait de la qualité des terrains volcaniques, très fertiles pour l'agriculture. Ces qualités ont donc aidé au développement des populations et à l'expansion de l'espèce Humaine sur notre planète, souvent à proximité immédiate des volcans. Aujourd'hui la population mondiale a énormément augmenté occupant des surfaces de plus en plus importantes. Lorsque la distribution mondiale du volcanisme est considérée il apparaît que désormais environ 500 millions de personnes vivent autour de volcans considérés comme dangereux (Doocy et al., 2013), et sont donc concernées par les risques associés aux éruptions volcaniques (Fig. 1-1). Les risques n'existent pas seulement que pour les gens autour, les éruptions volcaniques peuvent aussi avoir des effets sur le climat, au niveau local, régional ou mondial pendant des durées de temps variables (semaines, mois ou plusieurs années, Robock, 2000). Afin de minimiser les risques représentés par les éruptions volcaniques il est donc nécessaire de connaître les mécanismes qui donnent lieu aux éruptions: les zones de production et de stockage des magmas, la composition de ces derniers notamment en éléments volatils, les mécanismes de transport vers la surface et leur interaction avec l'atmosphère.

Bien que des progrès considérables pour anticiper et minimiser l'impact des éruptions aient été réalisés au cours des deux dernières décennies, leur prédiction à long-terme est toujours aujourd'hui limitée. Les techniques géophysiques peuvent aider à la prévision d'une éruption avec quelques jours d'anticipation, mais elles ne peuvent pas anticiper le style d'éruption (Tralli et al., 2005). Pour progresser dans la prévision des éruptions il est impératif d'avoir une bonne connaissance du système volcanique. Les grandes questions actuelles sur les éruptions volcaniques sont: quand l'éruption aura lieu? De quel type sera-t-elle (explosif ou effusif), et quelle est la fréquence du phénomène?

1.1 Cadre d'étude

1.1.1 Éruption

Une éruption volcanique représente le dernier stade d'évolution d'un magma. Celui-ci est produit en profondeur dans la croûte ou dans le manteau, puis remonte pour être stocké à des profondeurs moindres, générant un ou plusieurs réservoirs magmatiques, lesquels produisent éventuellement des magmas différenciés (plus froids), avant de remonter vers la surface (Fig. 1-2). Ce processus s'arrête quand le magma contenant des volatils fait éruption en surface. L'éruption du magma peut se faire d'une façon relativement tranquille comme les éruptions hawaïennes qui donnent des coulées de laves ($0,15 \text{ km}^3 \cdot \text{année}^{-1}$ d'éruption du magma, Lipman, 1995), ou d'une façon plus énergétique et violente comme les éruptions pliniennes et les coulées pyroclastiques associées (certaines éruptions pouvant éjecter 5000 km^3 , Woods et Koyaguchi, 1994; Jellinek et DePaolo, 2003). Le type d'éruption dépend de beaucoup de paramètres: composition du magma, quantité de magma stockée, les teneurs en volatils dissous, la température et pression du magma, la vitesse d'ascension et l'interaction entre le magma et l'atmosphère (Blong, 2013; Wilson, 1980).

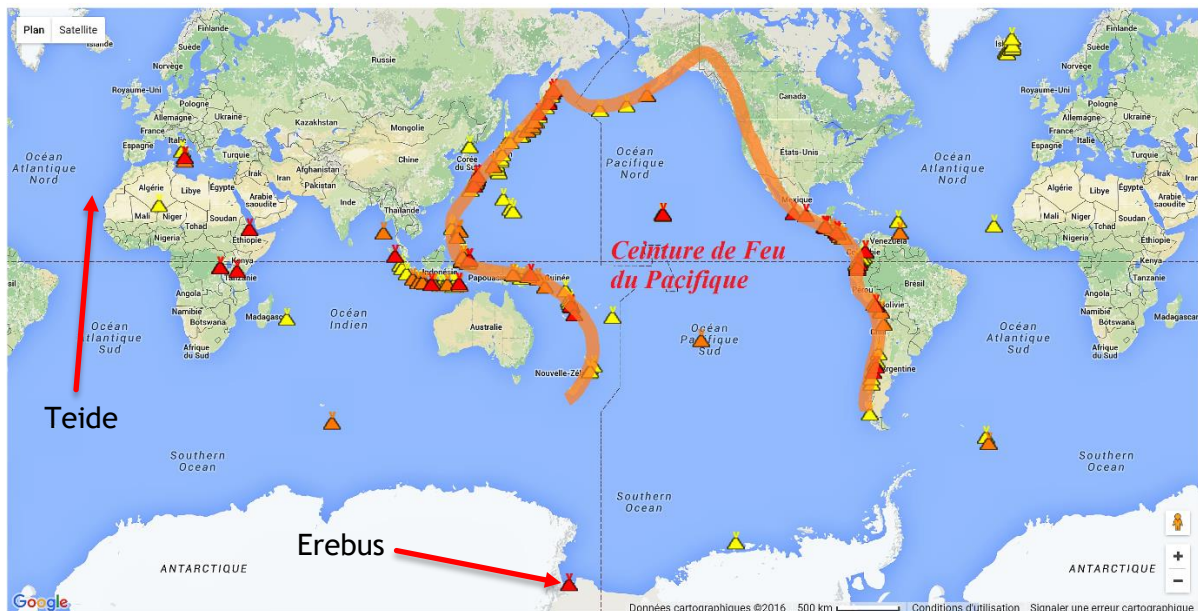


Figure 1-1, volcans du monde en activité, source: www.volcanodiscovery.com, Temps: 23/3/2016.

La plupart de ces paramètres contrôlent directement les propriétés du magma (densité, viscosité, teneur en cristaux) lesquels peuvent varier pendant l'éruption (Caricchi et al., 2007;

Gonnermann et Manga, 2007; Giordano, Russell et Dingwell, 2008). Il est donc impératif de bien les contraindre. Pour anticiper les éruptions futures et la dynamique éruptive développée pendant les éruptions, les chercheurs étudient principalement les produits des éruptions passées. Mais dans certains cas exceptionnels et rares, ils ont un accès direct aux entrailles des volcans: c'est le cas des volcans comme l'Erebus en Antarctique ou l'Erta Ale en Afrique de l'Est, qui ont des lacs de lave permanents, permettant aux chercheurs d'avoir une fenêtre ouverte sur l'intérieur des systèmes volcaniques.

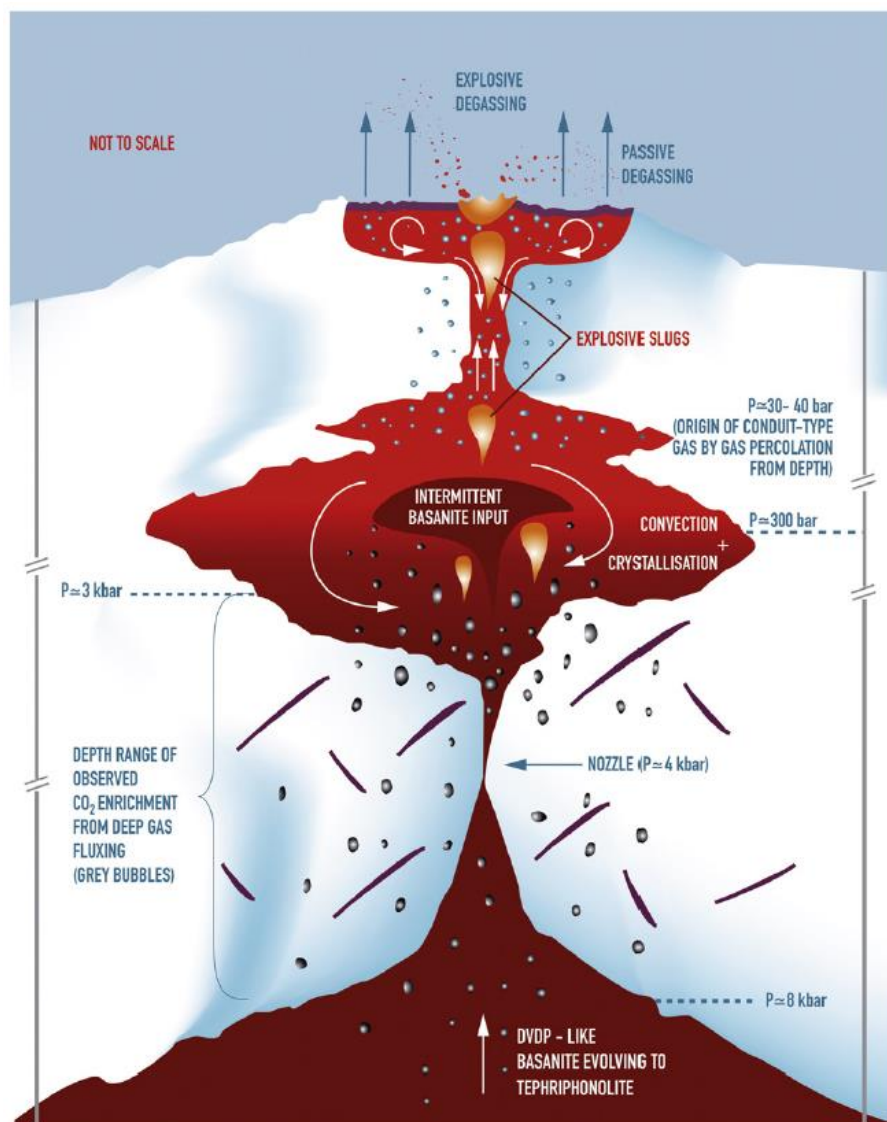


Figure 1-2, schéma sur la structure d'un volcan depuis la surface vers l'intérieur de la croûte (Oppenheimer et al., 2011).

1.1.2 Généralités sur les magmas et liquides silicatés naturels

Un magma est un liquide silicaté plus ou moins structuralement ordonné, contenant des cristaux et des volatils dissous. Selon la vitesse avec laquelle le gaz dissout s'échappe du magma, sa sortie en surface se fera d'une façon énergétique (explosive) ou tranquille (effusive). Les éruptions explosives peuvent donner des événements plus ou moins énergétiques: stromboliens, vulcaniens, pliniens et éruptions de calderas tandis que les éruptions effusives donnent lieu à coulées de laves lesquelles peuvent parcourir, dans certains cas, des dizaines, voire des centaines, de kilomètres.

La vitesse à laquelle le gaz s'échappe du magma dépend de plusieurs paramètres mais en particulier de la vitesse d'ascension: en effet quand le magma remonte à une vitesse assez lente, les gaz dissouts ont le temps de s'échapper du magma, et quand celui-ci arrive en surface il a une faible teneur en gaz ce qui réduit son potentiel explosif et, en conséquence, donne lieu à une éruption effusive. La vitesse à laquelle les volatils diffusent dans le magma est principalement contrôlée par les propriétés physiques du liquide silicaté: (viscosité, densité) lesquelles sont directement liées à la composition du magma, sa température, la présence de cristaux et également sa teneur en volatils (i.e., la diffusion du CO₂ dépend de la concentration en H₂O, etc...), etc...

Les magmas terrestres sont principalement composés d'un mélange en proportions variables de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, FeO*, CaO, MgO, Na₂O et K₂O, mais l'élément qui prédomine est le SiO₂. Ainsi, dans la catégorie des magmas les plus abondants sur Terre (dits aluminosilicatés) la teneur en SiO₂ varie entre 45% et 77% en poids (Fig. 1-3). Les magmas moins riches en SiO₂ sont dénommés magmas mafiques (riches en Ca, Fe, Mg, Ti), alors que les plus riches sont appelés magmas felsiques ou évolués (riches en Si et alcalins et appauvris en Ca, Fe, Mg, Ti). Dans la plupart des cas, les magmas felsiques froids (700 - ≤900°C; 973-≤1173K) dérivent de magmas mafiques chauds (1000-1250°C; 1273-1523K) par le processus de la cristallisation fractionnée.

La viscosité du magma est une propriété très importante du point de vue de la dynamique éruptive notamment; les magmas mafiques ont tendance à avoir une viscosité faible due à leur faible degré de polymérisation et leur température élevée (1000-1200°C, 1273-1473K, e.g., Fig. 1-3; Takeuchi, 2015); tandis que les magmas plus riches en SiO₂ ont des températures plus basses (<900°C; 1173K) et des viscosités plus élevées (>10⁴ Pa·s), reflétant un degré de polymérisation plus élevé comparé aux magmas mafiques. Une fois que le magma est en

mouvement depuis sa région de stockage cette différence de viscosité entre magmas felsiques et mafiques a des implications sur la dynamique éruptive du magma, car il contrôle des processus comme la croissance et la coalescence de bulles (i.e., [Martel, 2012](#)), et donc la perte potentielle des volatils. Une fois le magma arrivé en surface, le magma perd presque tous ces volatils et la viscosité du magma continue de jouer un rôle très important en contrôlant la distance d'écoulement des coulées de lave: quand la viscosité est faible, le magma peut couler plus facilement, et atteindre des distances plus importantes. La viscosité des liquides silicatés varie inversement avec la température ([Bottinga et Weill, 1972](#); [Ryan et Blevins, 1987](#); [Scaillet et Evans, 1999](#); [Andújar et Scaillet, 2012a, 2012b](#); [Takeuchi, 2015](#)). Cette relation a des implications sur la dynamique de transport comme par exemple les émissions effusives de magma. Ainsi à la fin de l'éruption, la vitesse de la coulée de lave diminue fortement car tout en refroidissant elle cristallise ce qui a comme effet une augmentation radicale de la viscosité (i.e., [Kolzenburg et al., 2017](#)).

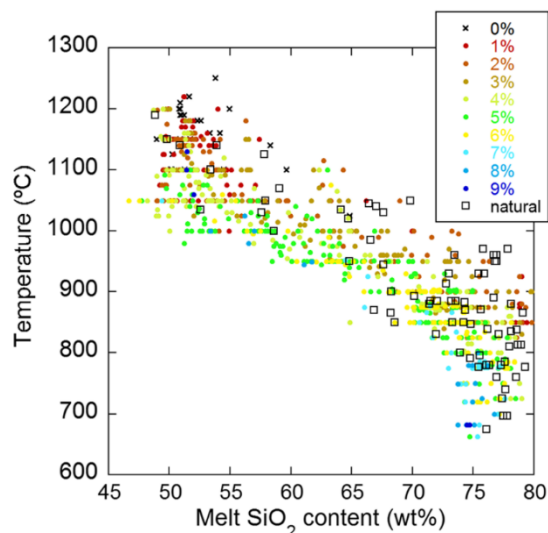


Figure 1-3, la température du liquide silicaté (°C) en fonction de la teneur de SiO₂ (pd%) (Takeuchi, 2015).

Pour la prédiction et diminution du risque associé aux coulées de lave, les chercheurs ont développé des modèles numériques capables de simuler le comportement des coulées de lave. Un paramètre important à déterminer est la portée d'une coulée pour anticiper si celle-ci peut affecter des populations proches du centre d'émission (i.e., [Felpeto et al., 2001](#); [Harris et Rowland, 2001](#)). Ces modélisations requièrent une bonne connaissance de la topographie du volcan mais également de la température du magma et de la composition du liquide silicaté, qui déterminent la viscosité. Ainsi, pour améliorer ce type de prédiction il est nécessaire de

mieux connaître les propriétés thermiques des magmas et aussi le rôle que des variations en composition a sur la structure et la physique des magmas et des liquides silicatés.

Dans la nature, les magmas sont stockés en profondeur à une pression allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers de bar (lithostatique et fluide), à des températures élevées (>700°C; 973K) et contiennent des volatils dissous (CO₂, H₂O, SO₂, F, Cl principalement, jusqu'à plusieurs pd% pour certains comme H₂O et CO₂). Comme décrit auparavant, tous ces paramètres peuvent avoir un effet sur les propriétés des magmas. Dans ce travail l'attention sera principalement focalisée sur l'étude des propriétés radiatives des magmas à des conditions de pression atmosphérique. Dans ces conditions, les teneurs de volatils dissous sont très faibles (i.e., <1000 ppm pour H₂O; Fig. 1-4), donc leurs effets sur la structure des liquides silicatés peuvent être négligés.

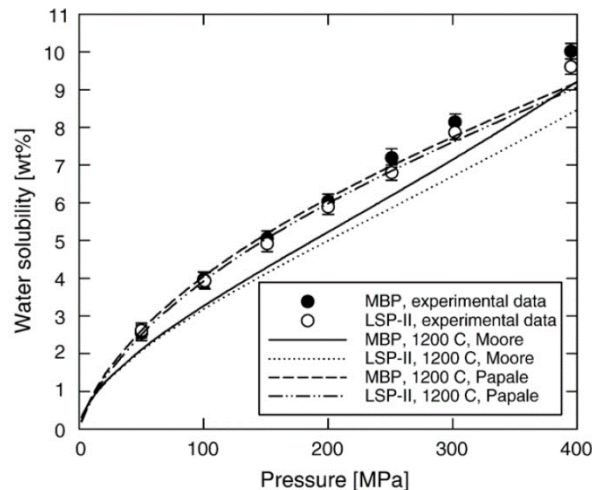


Figure 1-4, solubilité de l'H₂O dans les liquides phonolitiques en fonction de la pression (Schmidt et Behrens, 2008).

1.1.3 La nécessité d'étudier quantitativement les phénomènes volcaniques

Comme dit précédemment, une grande partie de la population mondiale habite dans des régions à proximité de volcans actifs, dont un nombre important sont des appareils hautement explosifs. Parmi les exemples citons la ville de Quito (Equateur) avec le volcan Cotopaxi, la ville de Mexico (Mexique) avec le volcan Popocatépetl, la ville d'Arequipa au Pérou avec le volcan Misti, ou le Mount Rainier aux Etats Unis qui surplombe la ville de Seattle.

L'Europe aussi possède plusieurs exemples de régions densément peuplées avec des volcans très explosifs. L'éruption du volcan Soufrières Hills à Montserrat dans les petites Antilles (rattachée au Royaume Uni) fournit un exemple récent des effets d'une éruption explosive considérée de petite taille, sur une ville et les ressources économiques associées. La ville principale et ses infrastructures ont été progressivement détruites pendant la crise volcanique qui a commencé en 1995 et qui est toujours en cours. Au-delà des 19 décès survenus pendant l'éruption initiale, la population de l'île a fortement diminué, passant de 12000 à 3500 aujourd'hui. Un autre exemple classique est la Soufrière en Guadeloupe, où des milliers de personnes ont été évacuées pendant la crise de 1976. Malgré cela, près de 100000 personnes vivent aujourd'hui dans un rayon de 10 km autour du volcan. Dans les îles Canaries le volcan Teide représente aussi un danger important pour la population locale (2 millions de personnes) et les 5 millions de touristes annuels. Même si la dernière éruption en 1798 a été une éruption effusive, l'histoire géologique montre que dans l'histoire récente du volcan il y a eu des éruptions très explosives de type plinien comme l'éruption de Montaña Blanca il y a 2000 ans BP.

En Europe continentale, la ville de Naples en Italie avec 2,5 millions de personnes s'étale sur les pentes du Vésuve et la région des Champs Phlégréens. Le Vésuve a été le siège de la première éruption plinienne historiquement décrite, celle de 79 AD, qui a détruit les villes d'Herculanum et de Pompéi. Par ailleurs, les Champs Phlégréens adjacents au Vésuve sont aujourd'hui considérés comme la région volcanique qui représente un risque majeur non seulement pour l'Italie, mais aussi pour le continent européen car l'histoire géologique de cette région montre que plusieurs éruptions de type caldera ont eu lieu, comme par exemple l'éruption de l'Ignimbrite Campanienne il y a 39000 ans (Civetta et al., 1997), pendant laquelle plusieurs centaines de kilomètres cubes de magma ont été émis.

Dans ce contexte général, il est évident que la prévention du risque volcanique au niveau européen est un aspect très important pour évaluer l'impact socio-économique au niveau local, national mais aussi continental de ces événements naturels.

Traditionnellement, les recherches sur les propriétés des magmas et des systèmes volcaniques ont été focalisées sur les magmas appartenant à la série calco-alcaline (caractérisée par des teneurs relativement faibles en éléments alcalins, principalement sodium (Na) et potassium (K)) car au niveau mondial ce sont les plus abondants. Dans ces magmas, les liquides rhyolitiques ($\text{SiO}_2 > 70 \text{ pd}\%$) représentent les termes les plus évolués, souvent associés à des éruptions très explosives (plinien, caldera) qui ont eu un impact très important au niveau

local, régional ou mondial, affectant le climat au niveau de la planète (Robock, 2000) et les populations existantes (e.g., l'éruption de Toba, Stern et al., 2008). Mais quand on regarde la distribution du volcanisme au niveau du continent européen, certaines régions volcaniques actives sont caractérisées par l'émission de magmas ayant une composition appartenant à la série dite alcaline, c'est à dire avec des teneurs en alcalins plus élevées que les magmas calco-alcalins, mais aussi des teneurs élevées en volatils (H₂O, CO₂, Cl, F). Dans les magmas alcalins, les liquides qui sont associés à des éruptions très explosives sont principalement les phonolites et les trachytes, comme par exemple aux îles Canaries, aux Açores, ou dans la province Campanienne en Italie (le Vésuve et les Champs Phlégréens). Si on considère le volcanisme plus ancien au niveau européen (dernière éruption <10000 ans) on retrouve également du volcanisme alcalin explosif dans le Mont-Dore et la Chaîne des Puys en France, et dans le complexe volcanique d'Eiffel en Allemagne.

Ainsi, l'étude des propriétés thermiques des magmas alcalins, et en particulier des liquides plus évolués (phonolites) qui sont les responsables des éruptions volcaniques le plus explosives connues au niveau européen, est d'une importance capitale pour la mitigation du risque volcanique sur ce continent.

Comme vu auparavant, il existe une liaison directe entre la température et la composition des magmas émis par un centre volcanique (Takeuchi, 2015). De ce point de vue, la détermination de la température des différentes éruptions de systèmes alcalins permettra de mieux anticiper la température des magmas qui seront émis en un futur prochain, et donc le dynamisme éruptif associé.

Malheureusement, la majorité des systèmes volcaniques phonolitiques sont caractérisés par des longues périodes de repos entre deux éruptions (>100-500 ans; Teide: Carracedo et al., 2007, Vesuve: Scaillet, Pichavant et Cioni, 2008). Ces périodes de repos limitent fortement l'observation directe des événements volcaniques et donc la mesure de la température des magmas pendant l'éruption. Pour cette raison, afin d'avoir accès à ce type de données, les géologues étudient les produits (roches) émis pendant des éruptions anciennes. A partir de méthodes indirectes (e.g., la méthode d'équilibres de phases, Andújar, Costa et Scaillet, 2013) ils arrivent à déterminer les conditions de température (et de pression) des magmas stockés en profondeur.

Au niveau européen il n'existe pas de systèmes phonolitiques actuellement en éruption, d'où l'intérêt de l'étude d'un volcan comme l'Erebus en Antarctique avec son lac de lave permanent. Les données obtenues sur ce volcan peuvent être très utiles en premier lieu pour la

compréhension des propriétés thermiques des magmas de l'Erebus, sa dynamique éruptive et le fonctionnement de son lac de lave. Mais également, du fait de la similitude compositionnelle des magmas de ce volcan avec d'autres volcans phonolitiques (i.e., volcan Teide, volcan Vésuve, volcan Eiffel), il est attendu que de telles données éclairent le fonctionnement d'autres systèmes volcaniques phonolitiques.

Ainsi cette étude se focalisera principalement sur la caractérisation des propriétés thermiques des produits émis par le volcan Erebus: l'étude de leur évolution avec la température, la vitesse de refroidissement et l'effet de la présence des cristaux dans cette phonolite. Ces données seront comparées à celles obtenues à partir d'un échantillon phonolitique d'une éruption du volcan Teide, et à une série d'échantillons phonolitiques synthétiques simplifiées afin d'étudier l'effet que les changements de composition ont sur les propriétés radiatives des phonolites.

Dans ce qui suit, les caractéristiques principales du volcanisme et des magmas de chaque volcan sont présentées. Les échantillons étudiés et leurs caractéristiques pétrologiques seront ensuite décrits.

1.2 Le choix du volcan

1.2.1 Le Volcan Erebus

Avec une altitude de 3794 mètres le mont Erebus (77°58'Sud, 161°17'Est) est le volcan en activité le plus austral du monde. Il a été découvert en 1841 par *James Ross* et son équipe, puis la première ascension a été faite par *Edgeworth David* et son équipe en 1908. Il est situé sur l'île de Ross, dans la mer de Ross en Antarctique. L'Erebus fait partie du groupe volcanique McMurdo, un grand complexe magmatique de type alcalin issu du rift continental (Kelly et al., 2008), auquel est associé non seulement l'Erebus, mais aussi le mont Bird au Nord, le mont Terra Nova et le mont Terror à l'Est (Fig. 1-5; Fig. 1-6; Kyle, 1982; Kyle, Moore et Thirlwall, 1992).

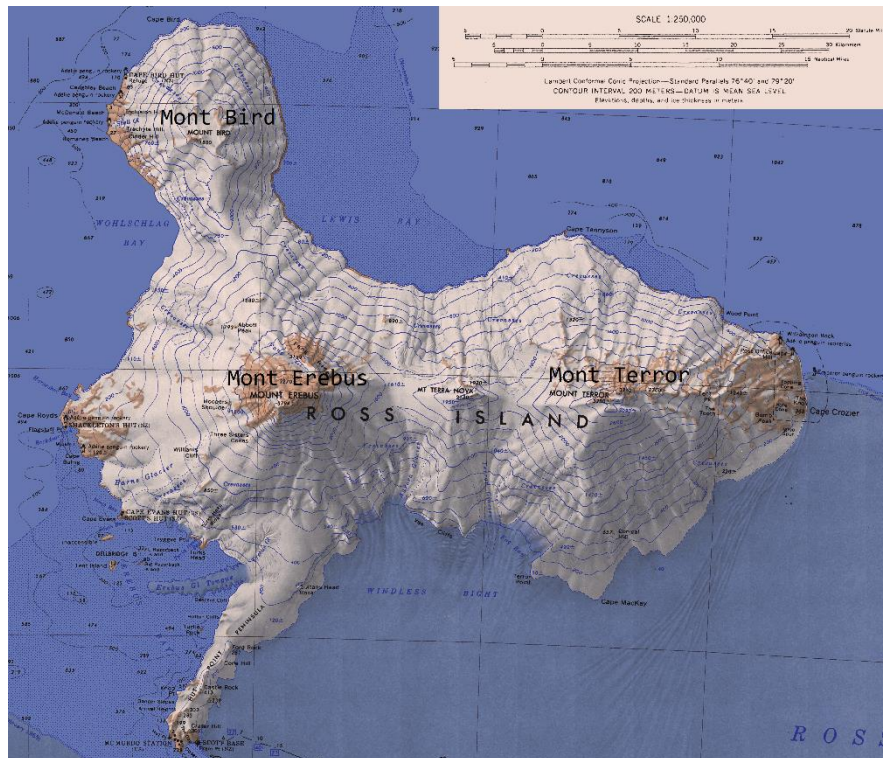


Figure 1-5, localisation du Mt. Erebus (U.S. Geological Survey, 2018).

L'Erebus est en activité depuis 1,3 millions d'années (Esser, Kyle et McIntosh, 2004), étant très connu pour la longévité de sa phase éruptive actuelle, ainsi que pour la présence d'un lac de lave persistant découvert en 1972 et toujours en activité. Sur les 1500 volcans potentiellement actifs aujourd'hui sur Terre, seuls quelques appareils ont aujourd'hui un lac de lave en activité: L'Erta Ale en Éthiopie, le Kīlauea à Hawaï, le Mont Nyiragongo en République Démocratique du Congo, l'Ambrym à Vanuatu et le Mont Erebus en Antarctique (Harris, Wright et Flynn, 1999; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008). Mais, ce qui rend l'Erebus unique au monde est la composition phonolitique du lac de lave.

Pour les scientifiques, le pourquoi de l'existence des lacs de laves sur un volcan et leur dynamique sont toujours des questions ouvertes. Dans le détail les principales questions posées sont:

- Comment se forment-ils?
- Quel est leur moteur?
- Pour quelle raison le magma reste toujours fondu?
- Quelle est la relation entre le volume de magma en surface, la source profonde et les quantités de gaz émis dans l'atmosphère?

Toutes ces questions font partie d'une problématique scientifique commune qui est le fonctionnement du système volcanique lui-même. Comment le système profond du volcan, le réservoir magmatique, et son lac de lave sont liés entre eux?

Tandis que certains lacs de lave, comme par exemple au Kilauea à Hawaii, permettent facilement (du fait de leur accessibilité) d'étudier les processus de refroidissement et de cristallisation des magmas, d'autres comme celui de l'Erebus permettent d'observer directement la dynamique de transport de magma et le dégazage associé depuis la source jusqu'à la surface. Il est en effet généralement admis que les lacs de lave actifs ont un lien direct avec le système d'alimentation plus ou moins profond du volcan et son réservoir magmatique au travers d'un conduit volcanique. De nombreux travaux montrent que la dynamique convective des lacs de lave est contrôlée par les contrastes de densité entre les parties de magma plus froides et celles plus chaudes: les premières étant cristallisées et dégazées, donc plus denses, retombent dans le conduit et engendrent la remontée des termes plus chauds (donc plus légers) vers les parties supérieures du système (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Oppenheimer et al., 2009). Ainsi, l'étude des flux thermiques dans les lacs actifs à partir de l'observation de la dynamique convective a été largement utilisée pour estimer les flux de masse (y compris en éléments volatils) en provenance des parties profondes, les dimensions du conduit volcanique, la taille du réservoir et aussi les taux de croissance du lac (i.e., Harris, Wright et Flynn, 1999). Ces paramètres peuvent être aussi estimés par d'autres techniques comme par exemple la géodésie, la sismicité, l'analyse des gaz, ou la croissance de cristaux (Kumagai et al., 2001; Locke, Rymer et Cassidy, 2003; Witham et Llewellyn, 2006). Cependant, les limitations de ces techniques (i.e., résolution spatiale de plusieurs centaines de mètres pour l'outil sismique) et les dimensions des objets à étudier (i.e., quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres pour des conduits de volcans) rendent difficile l'obtention des données précises concernant le système d'alimentation volcanique.

Du fait de la localisation du volcan et des conditions climatiques exceptionnelles du milieu (humidité ambiante proche de 0), l'Erebus a fait l'objet de nombreuses campagnes scientifiques (au moins une par an depuis 2004), avec la mise en œuvre de mesures physico-chimiques difficiles à réaliser ailleurs. Par exemple, la position du soleil sur l'horizon diminue au maximum les interférences pour les imageries thermiques, tandis que la faible humidité ambiante limite l'absorption par l'eau atmosphérique et permet la mesure directe des gaz

(H₂O, CO₂, SO₂/H₂S, COS, HF, HCl) dans le panache volcanique émis par le lac et des fumeroles environnantes (Oppenheimer et al., 2011).

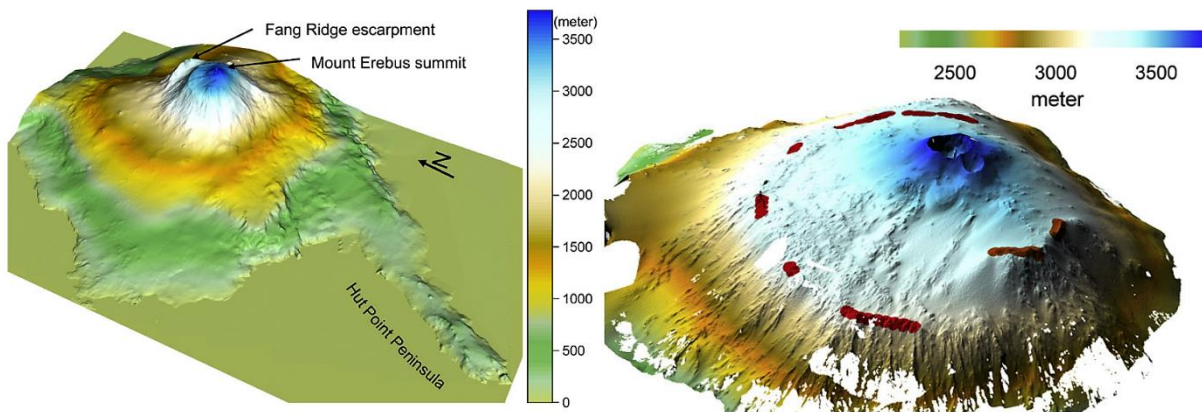


Figure 1-6, modèle numérique du mont Erebus (Csatho et al., 2008), a) visualisation 3D du Mont Erebus, crée à partir de Ross Island DEM (Digital Elevation Model); b) représentation 3D du DEM ALS (airbone laser scanning) montrant les affleurements de coulée pré-caldeira autour de la caldeira.

Le lac de lave de l'Erebus

Le lac de lave de L'Erebus est situé à une profondeur de 100 m en dessous de la bordure du cratère (Fig. 1-6; 1-7; Kelly et al., 2008). Depuis 1972 et jusqu'aujourd'hui le lac (lac Ray) a toujours été présent mais sa taille (5-60m), sa surface 770-1200 m² et sa localisation (Kyle, 1982; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Csatho et al., 2008) peuvent varier considérablement. Un autre petit lac (lac Werner, Fig. 1-8-b) sur le site Werner Vent a été présent brièvement en 2004 et disparu en 2005, tandis que'Active vent a été le site de petites explosions occasionnant (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Molina, Burgisser et Oppenheimer, 2012) Les caractéristiques principales du lac (lac Ray) sont sa longévité et la stabilité du point de vue de la quantité de flux de chaleur émis: par exemple dans la période 2001-2006 un flux de chaleur radiatif de 15±8 MW a été mesuré (Wright et Pilger, 2008).

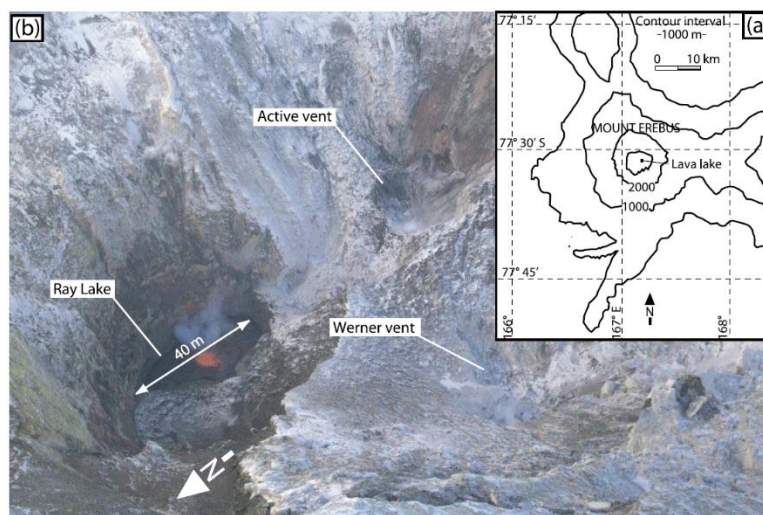


Figure 1-7, a) emplacement du lac de lave sur l'île de Ross b) Image panoramique du lac de lave de l'Erebus en Décembre 2011 (Molina, Burgisser et Oppenheimer, 2012).



Figure 1-8, les lacs de lave de l'Erebus et son panache de gaz associé (Oppenheimer et Kyle, 2008), a) lac Ray; b) lac Werner.

Concernant la dynamique éruptive du lac, son activité normale consiste en une circulation constante de la surface qui est accompagnée d'un panache de dégazage (Fig. 1-7; 1-8). Le mouvement du lac est principalement activé par l'arrivée de poches de magma provenant des parties plus profondes du système, mais également par l'irruption à la surface de grandes bulles de gaz, ces dernières ayant différents effets sur la dynamique du lac. D'une façon générale, une convection plus vigoureuse du lac augmente la perte radiative du système (Fig. 1-9-a; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008). Les observations montrent dans le détail les caractéristiques principales suivantes:

- 1) Les mesures IR en continu de la surface montrent que la vitesse de déplacement à la surface du lac oscille entre un mode très rapide ($0,09 \text{ ms}^{-1}$) et un mode très lent ($0,03$

ms^{-1} ; Peters, Oppenheimer et Kyle, 2014). Le premier mode s'accompagne de la fracturation de la croûte en surface et de la création de fissures qui exposent des parties plus incandescentes du lac, alors que le deuxième mode est associé à un refroidissement de la surface et au renouvellement de la croûte (Fig. 1-6; Oppenheimer et al., 2009; Peters, Oppenheimer et Kyle, 2014).

- 2) L'irruption de bulles de gaz en surface provenant de la chambre magmatique et leur explosion ultérieure ont comme effet l'éruption violente du magma au point que, dans certains cas, des fragments de magma chaud peuvent être éjectés en dehors du cratère sous la forme de bombes volcaniques avec des tailles variant entre 30 centimètres et 2 mètres, voire jusqu'à 10 mètres comme en 1984 (Caldwell et Kyle, 1994). Ce processus fournit des échantillons pour étudier le magma provenant du cratère (Fig. 2-2), par ailleurs d'accès très difficile (et de toute façon dangereux).
- 3) Le couplage des mesures IR (de la surface du lac) et FTIR (gaz) montre qu'avant l'arrivée de ces bulles de gaz en surface, une diminution du flux radiatif du lac se produit (Fig. 1-9-c; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Oppenheimer et al., 2009), mais les causes ne sont pas encore très bien comprises. Les explications possibles font intervenir des changements de viscosité du magma (variations de température et de la cristallinité), ou le mélange de magmas provenant de parties différentes du système (lac et conduit) qui produisent différentes quantités de volatils (Oppenheimer et al., 2009).
- 4) Ces arrivées de gaz font aussi fluctuer la température moyenne du lac, mais on ne sait pas encore si les variations en température observées sont liées à l'augmentation de la fracturation de la croûte en surface ou à l'arrivée en surface de magma plus chaud. Des différences en épaisseur-âge de la croûte exposée en surface peuvent également donner des valeurs de température différentes (Peters, Oppenheimer et Kyle, 2014).

Concernant la température absolue du lac de magma, celle-ci a été estimée avec des méthodes de mesure à la fois directe (IR) et indirecte.

La première estimation de la température de l'Erebus a été faite avec un pyromètre pointé sur la surface du lac de lave, donnant une température d'environ 1000°C (1273K ; Kyle, 1977). Actuellement, Les méthodes directes les plus utilisées pendant les campagnes scientifiques utilisent principalement des caméras thermiques qui mesurent la température de la surface du magma depuis la bordure du cratère (Fig. 1-9; Fig. 1-10; Peters, Oppenheimer et Kyle, 2014), pour plus de détails concernant l'appareillage et la méthodologie de mesure IR). Ces

méthodes ont donné une gamme de température du lac allant de 275°C jusqu'à 923°C (548-1196K; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Oppenheimer et al., 2009; Peters, Oppenheimer et Kyle, 2014), suggérant que certaines portions du lac sont probablement très froides et possèdent une croûte cristallisée.

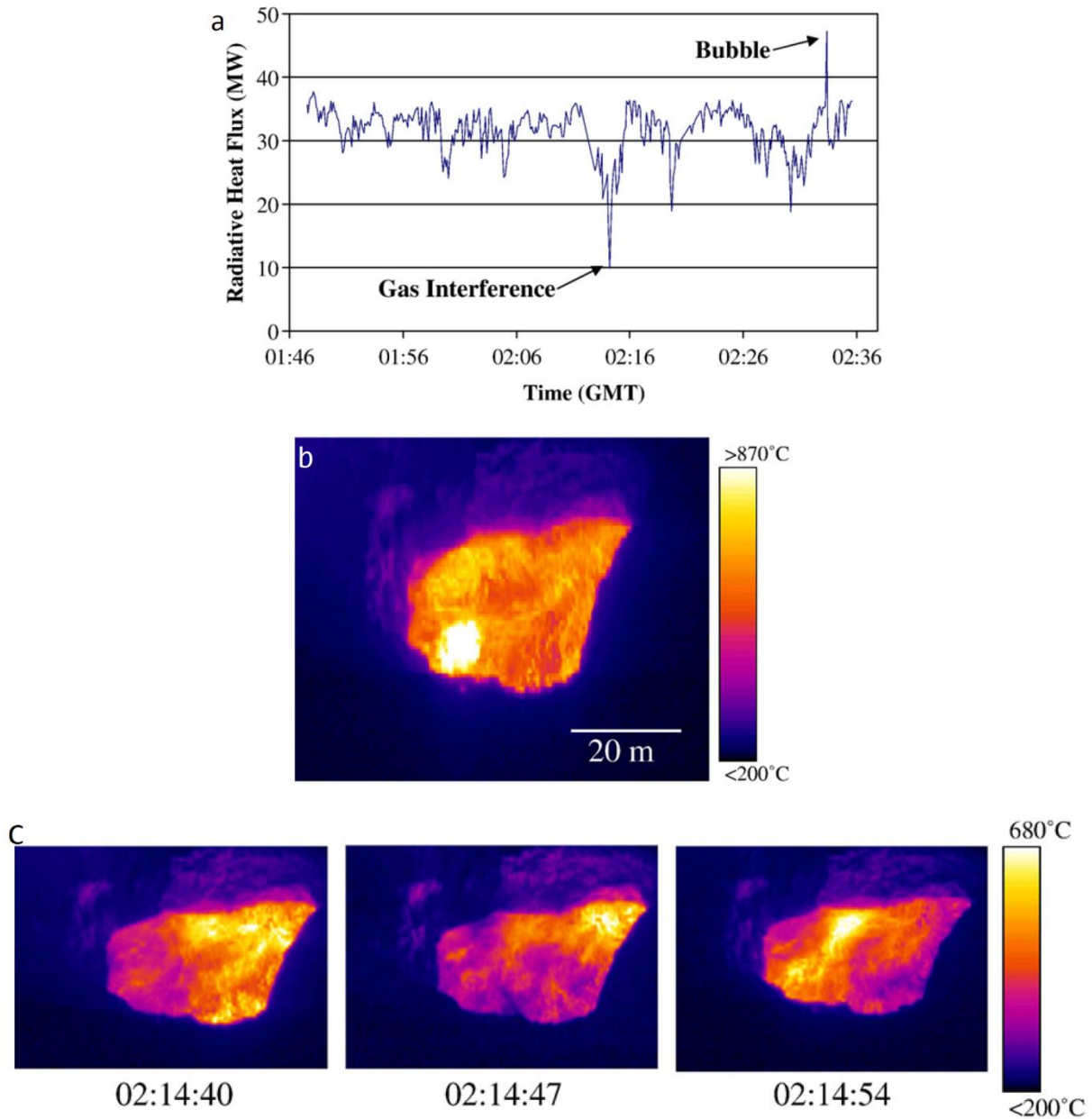


Figure 1-9, a) variation du flux radiatif de la surface pendant l'éruption de bulles de gaz. b) image thermique de l'explosion d'une bulle de gaz à la surface du lac Ray. c) séquence d'images montrant le refroidissement effectif du lac de lave par l'extrusion d'un nuage de gaz à mesure qu'il bouge de droite à gauche (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008).

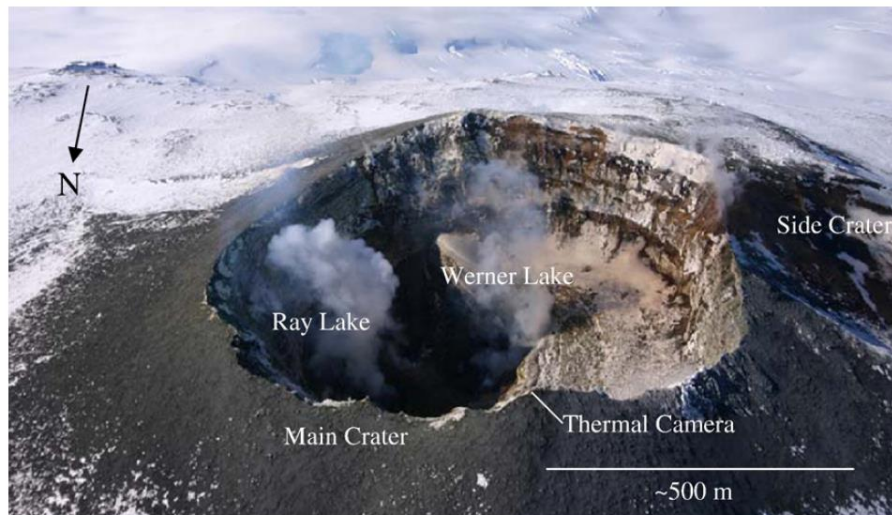


Figure 1-10, la caméra infrarouge installée sur le mont Erebus pour les mesures température (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008).

Les mesures indirectes de la température des magmas phonolitiques ont été réalisées à partir de différentes approches, soit thermodynamiques soit empiriques. L'équilibre olivine-clinopyroxène donne des températures autour de 1000°C (1273K; Caldwell et Kyle, 1994), valeur qui est très proche de celle obtenue à partir du pyromètre. Plus récemment, à partir des équilibres de phases, (Moussallam et al., 2012) ont déterminés des températures un peu plus faibles ($950\pm 25^{\circ}\text{C}$; $1223\pm 25\text{K}$), tandis que (Alletti et al., 2014) et (Burgisser et al., 2012) proposent des températures proches de 1080°C (1353K) sur la base de calculs thermodynamiques intégrant les équilibres homogènes entre les espèces CO, CO₂, SO₂, et OCS dans le gaz provenant du lac.

Au vu de ces différents résultats, la température moyenne du magma du lac de lave semble se situer autour de 1000°C (1273K), mais des différences importantes ($>100^{\circ}\text{C}$) existent entre les différentes estimations faites. Cette variation en température est critique car la température du magma contrôle sa teneur en cristaux, et donc sa viscosité. Par exemple, une différence de 100°C produit une variation de la teneur en cristaux du magma en surface allant de 0 pd% à 1000°C (1273K) à plus 65 pd% à 900°C (1173K) (Moussallam et al., 2012). Il est donc très important de déterminer avec précision la température du magma phonolitique du lac d'Erebus mais aussi d'étudier les causes principales qui affectent l'émission radiative du lac: les propriétés physiques du magma phonolitique, sa vitesse de refroidissement, et la présence ou pas d'une croûte cristallisée en surface.

1.2.2 Le volcan Teide (île de Tenerife, les îles Canaries)

Le volcan Teide situé dans les îles Canaries, sur l'île de Tenerife, avec ses 3789 m au-dessus de la mer, représente un des volcans les plus dangereux au niveau européen, comme en atteste la distribution spatiale et temporelle de ses éruptions passées qui démontrent que cet édifice est très actif (Martí et al., 2008), bien que les éruptions soient séparées par des périodes de temps entre 100 et 1000 ans.

L'île de Tenerife héberge le complexe volcanique Teide-Pico Viejo, caractérisé par l'émission de magmas depuis un conduit central (Le volcan Teide) ou depuis des événements latéraux. Les magmas émis pendant les derniers 35000 ans ont principalement une composition phonolitique (Ablay et al., 1998; Ablay et Martí, 2000), mais les styles éruptifs sont variables: les événements peuvent être très explosifs (éruption plinienne de Montaña Blanca, (Ablay et al., 1995; Andújar et Scaillet, 2012a), effusifs avec des coulées de laves qui parfois atteignent la côte (dernière éruption du Teide appelée Lavas Negras, (Ablay et al., 1998; Andújar et al., 2010), ou encore de type dôme comme l'éruption de Roques Blancos (Fig. 1-11; Fig. 1-12; Andújar, Costa et Scaillet, 2013). S'agissant des éruptions effusives, les causes qui font que ces magmas phonolitiques assez évolués en composition et relativement visqueux (Andújar et Scaillet, 2012b), parcourent des dizaines de kilomètres restent encore énigmatiques.

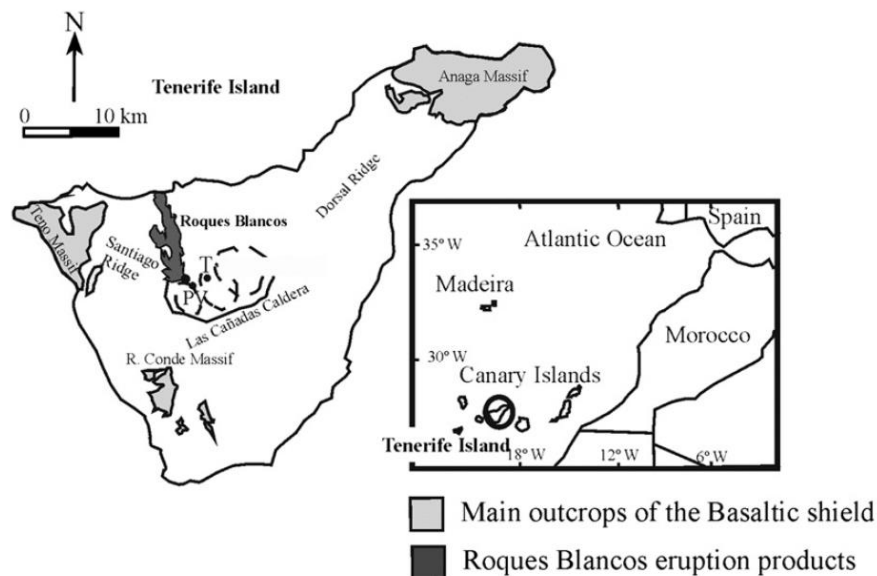


Figure 1-11, localisation géographique de l'île de Tenerife, avec la localisation du Teide-Pico Viejo, des anciens produits basaltiques et des produits du dôme de Roque Blancos (Andújar, Costa et Scaillet, 2013).

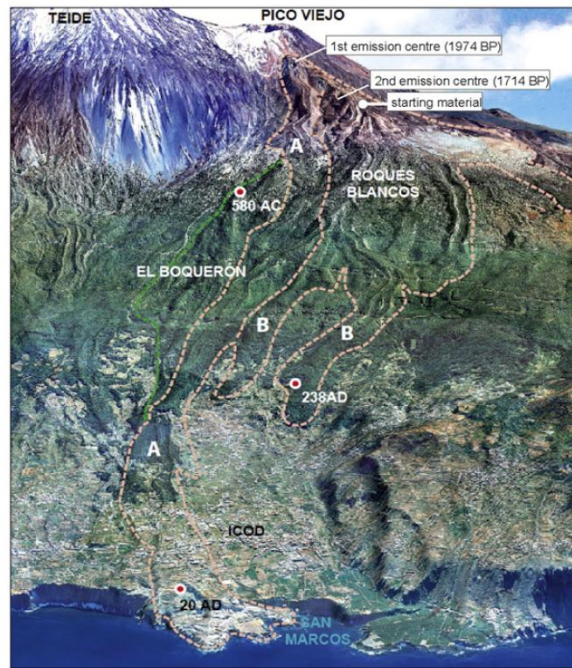


Figure 1-12, vue sur l'ouest du dôme de Roques Blancos, montrant la longueur des coulées associées et les points d'émission des laves (Andújar, Costa et Scaillet, 2013).

2. Travail expérimental

Dans le but de mieux comprendre les propriétés thermiques des magmas de l'Erebus en particulier et des magmas phonolitiques en général, deux échantillons de composition proche (l'échantillon du volcan Erebus et l'échantillon du volcan Teide) ont été étudiés, sélectionnés sur la base de leur représentativité de la famille des magmas phonolitiques. Ces deux échantillons étudiés ont par ailleurs déjà fait l'objet d'études d'équilibres de phase très précis (Andújar, Costa et Scaillet, 2013; Moussallam et al., 2013), dans lesquelles la température, la pression et la teneur en volatils (H_2O et CO_2) ont été variés systématiquement afin de déterminer l'effet de ces paramètres sur les relations de phases. Ces travaux permettent ainsi de déterminer la teneur en cristaux, la nature des phases cristallines et la composition des liquides en équilibre avec ces cristaux dans la gamme de température explorée ici. En plus de ces deux échantillons naturels, différents verres ont été synthétisés à partir d'un mélange de SiO_2 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 avec des teneurs équivalentes à celles de la roche naturelle de l'Erebus: A cette composition de départ ont été successivement ajoutés d'autres éléments (dans l'ordre CaO , MgO , TiO_2) en proportions identiques à celles de la roche naturelle (voir ci-dessous). Cette procédure a pour but de caractériser l'effet des éléments sur les propriétés thermiques des magmas phonolitiques. Dans le même esprit, des échantillons synthétiques avec différentes teneurs en FeO^* (3, 5 et 10 pd%) ont été fabriqués pour étudier l'influence de cet élément sur l'émittance. Enfin, les magmas naturels contiennent différentes proportions de cristaux qui peuvent potentiellement avoir un effet sur les propriétés thermiques. Pour étudier cet effet, des mesures infrarouges ont été aussi réalisées sur des cristaux naturels de l'échantillon de l'Erebus (feldspath anorthoclase) en fonction de leur orientation.

Note: Tous les échantillons du verre (Teide, Erebus ou de la synthèse) et l'échantillon synthèse cristal ont été carottés de la façon à avoir une forme cylindrique (10 mm de diamètre, e.g., Fig. 2-6), puis découpés en tranches de 1,5 mm d'épaisseur ($\pm 0,1$ mm). Pour les cristaux de l'Erebus, l'épaisseur est également de 1,5 mm, mais la forme de la surface dépend de l'état naturel (e.g., Fig. 2-8; 2-9).

FeO^* : la totalité du Fe est représenté en FeO^*

2.1 Composition et caractéristiques pétrologiques des échantillons naturels étudiés

2.1.1 Echantillon Teide (Teide-total)

L'échantillon étudié provient de l'éruption de Roques Blancos qui a eu lieu il y a 1974 BP, sur les flancs du volcan Teide (Fig. 2-1). Cette éruption se caractérise par une première phase explosive et la génération d'un dôme, suivies de coulées de lave phonolitiques plus tardives sur les flancs du volcan, coulées qui vont jusqu'à la côte (Fig. 1-11), sur un dénivelé total d'environ 2500 m (Fig. 1-11; Carracedo et al., 2007).

Ces laves contiennent approximativement 5 pd% d'anorthoclase, 0,7 pd% de diopside, 0,5 pd% de magnétite (Fig. 2-1; Andújar, Costa et Scaillet, 2013). L'assemblage minéral est dans une matrice très cristallisée consistant en un verre, de petits feldspaths, et des magnétites.

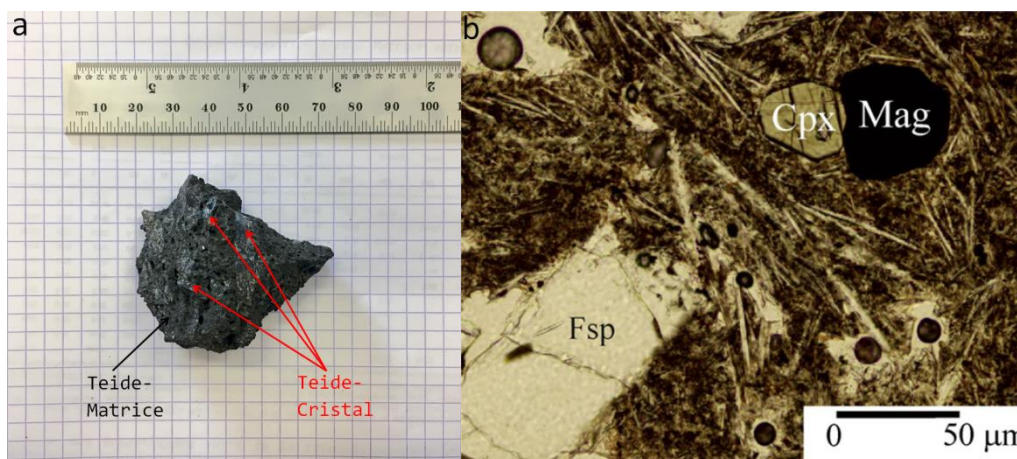


Figure 2-1, échantillon Teide, a) vue macroscopique et b) image au microscope pétrographique en lumière transmise montrant les minéraux présents (Fsp: feldspaths; Cpx: clinopyroxene; Mag: magnétite) et la matrice englobant les cristaux également très cristallisée (Andújar, Costa et Scaillet, 2013).

Le [tableau 2-1](#) illustre les compositions des différentes phases (matrice et différents cristaux), la roche totale étant donnée dans le [tableau 2-3](#). Dans la composition de la roche totale, les éléments majeurs sont SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O avec 3,5 pd% de FeO*. La composition de la matrice est comparable à celle de la roche totale (moins de 0,5 pd% de différence entre les deux compositions), en raison de la faible proportion de cristaux dans la roche (moins de 7 pd%).

Dans la roche du Teide, nous n'avons pas séparé les cristaux du fait de leur petite taille qui rend impossible des mesures en IR, et seul l'échantillon Teide-total a été utilisé pour les mesures.

Tableau 2-1, composition des différentes phases (roche totale, matrice, cristaux) de l'échantillon Teide (Andújar et Scaillet, 2012a).

	Bulk rock	Starting material	SD	glass	SD	mag	ilm	SD	bt	SD	cpx	SD	anorth mean	SD
<i>n</i> :		7		15		1	2		2		3		6	
SiO ₂	59.9	59.7	0.3	59.7	0.1	-	0.2	0.1	36.6	0.3	51.6	0.4	66.8	0.6
TiO ₂	0.62	0.64	0.04	0.68	0.07	16.4	50.2	0.5	6.71	0.13	0.59	0.08	0.00	0.0
Al ₂ O ₃	19.3	19.6	0.30	19.3	0.1	1.06	0.05	0.04	12.2	0.3	1.19	0.33	19.2	0.3
MgO	0.34	0.33	0.05	0.34	0.04	1.79	2.55	0.08	0.00	0.00	12.18	0.30	0.00	0.0
CaO	0.77	0.72	0.02	0.62	0.10	0.09	0.05	0.05	16.4	0.8	21.7	0.5	0.54	0.08
MnO	0.20	0.25	0.03	0.18	0.03	2.48	3.17	0.21	0.44	0.08	0.85	0.12	0.00	0.00
FeO*	3.5	3.4	0.13	3.0	0.2	73.5	42.6	0.5	12.9	0.1	9.9	0.3	0.1	0.1
Na ₂ O	9.84	9.63	0.33	9.93	0.06	0.00	0.02	0.04	0.98	0.09	1.18	0.13	7.04	0.39
K ₂ O	5.66	5.74	0.13	5.97	0.09	0.00	0.01	0.02	8.79	0.10	0.07	0.08	5.81	0.14
P ₂ O ₅	0.07			0.17	0.07									
Total	100			100										

Bulk-rock composition analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry. Starting material, glass, and minerals (mag, magnetite; ilm, ilmenite; bt, biotite; cpx, clinopyroxene; anorth mean, mean composition of alkali feldspar phenocrysts; c, core; r, rim; An-low, An-poor alkali feldspar; An-high, An-rich alkali feldspar; microl, microlites) analysed by electron microprobe. *n*, number of analyses. SD, standard deviation. Mg# = 100[Mg/(Mg + Fe*)] in mols for mineral phases; Mg# = 100[MgO/(MgO + FeO*)] in wt % for glass and starting material. Or, Ab and An end-members calculated following Deer *et al.* (1972). End-members for clinopyroxene (En, Fs, Wo) calculated following Morimoto (1989). c, calculated by charge balance. Phase prop., phase proportions given in weight % (wt %) and calculated by mass balance, trace, phase abundance <0.1 wt %.

*Total iron reported as Fe²⁺.

2.1.2 Echantillon Erebus (Erebus-total, Erebus-matrice et Erebus-cristal)

L'échantillon de l'Erebus provient d'une bombe volcanique émise pendant un épisode explosif en 2005 (Fig. 2-2). Les conditions environnementales extrêmes ont permis la trempe instantanée du magma et donc la préservation du verre représentatif du magma en fusion et des cristaux.

L'échantillon contient 30,6 pd% de feldspath anorthoclase, 1,7 pd% de titanomagnetite, 1,3 pd% d'olivine, 0,4 pd% de clinopyroxène et 0,6 pd% de fluorapatite, le tout inclus dans une matrice vitreuse très vésiculée qui représente environ 65,5 pd% de l'échantillon (Fig. 2-2, Moussallam *et al.*, 2013), caractéristiques qui semblent persister depuis au moins 3000 ans (Kelly *et al.*, 2008). La figure 2-3 présente l'évolution des éléments majeurs entre 1972 et 2004 (Kelly *et al.*, 2008). Ces données montrent que le système volcanique de l'Erebus est resté stable au cours des temps récents et suggèrent que la majorité des processus affectant le

magma (dégazage et cristallisation) ont lieu entre la partie plus superficielle du réservoir, le conduit et le lac de lave (Kelly et al., 2008; Moussallam et al., 2015, 2013; Sims et al., 2013). Il n'y a pas en particulier d'émission récente de termes magmatiques plus mafiques, ce qui montre que ceux-ci, tout en alimentant probablement en énergie l'ensemble du système, restent toutefois prisonniers dans les niveaux structuraux inférieurs de l'édifice.

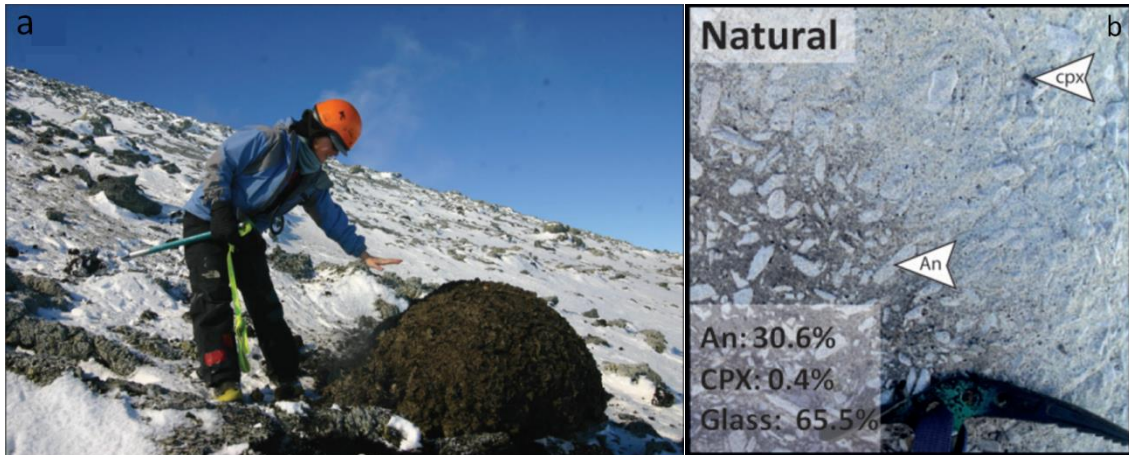


Figure 2-2, a) bombe volcanique du volcan Erebus éjectée en décembre 2005 (Moussallam et al., 2013); b) vue macroscopique d'un fragment de la bombe.

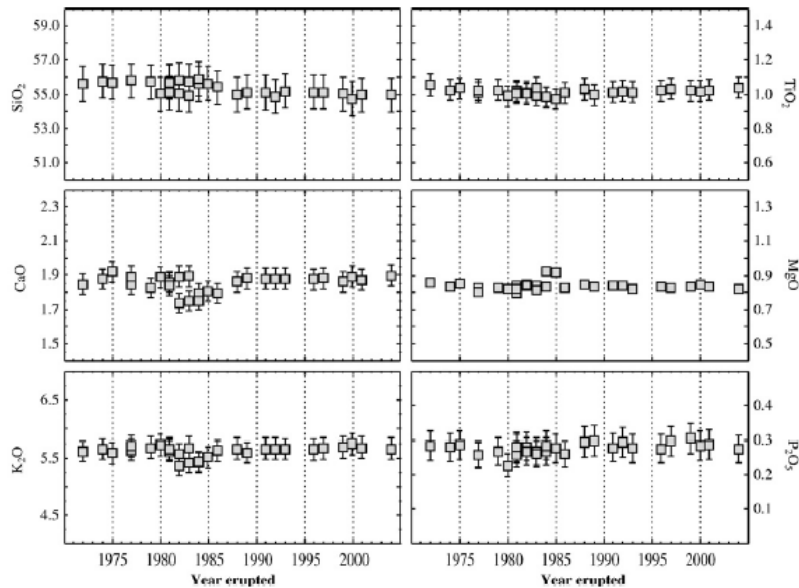


Figure 2-3, évolution de la composition des magmas de l'Erebus entre 1972 et 2004 (Kelly et al., 2008).

En plus de sa stabilité chimique, le magma de l'Erebus présente une autre particularité qui est celle de la taille de certains cristaux; tandis que les minéraux mafiques (pyroxène, olivine, magnétite, apatite) ont des tailles < 1 cm, les feldspaths peuvent atteindre jusqu'à 10 cm de

longueur avec une composition chimique qui est plus ou moins homogène (Kelly et al., 2008). Dans l'échantillon étudié les cristaux atteignent jusqu'à 4 cm de longueur. Contrairement à la roche du Teide, les cristaux de l'Erebus sont plus faciles à séparer de la matrice du fait de leur taille et de la porosité de matrice. La figure 2-4 présente l'échantillon de l'Erebus avant et après séparation du cristal (feldspath anorthoclase). Il faut savoir le cristal (Fig. 2-4-b) n'est pas un monocristal, il est polycristallin. La composition est $An_{10,3-22,9}Ab_{62,8-68,1}Or_{11,4-27,2}$ (moyen: $An_{16,2}Ab_{65,8}Or_{17,9}$) (An: anorthite; Ab: albite; Or: orthoclase; Kelly et al., 2008).

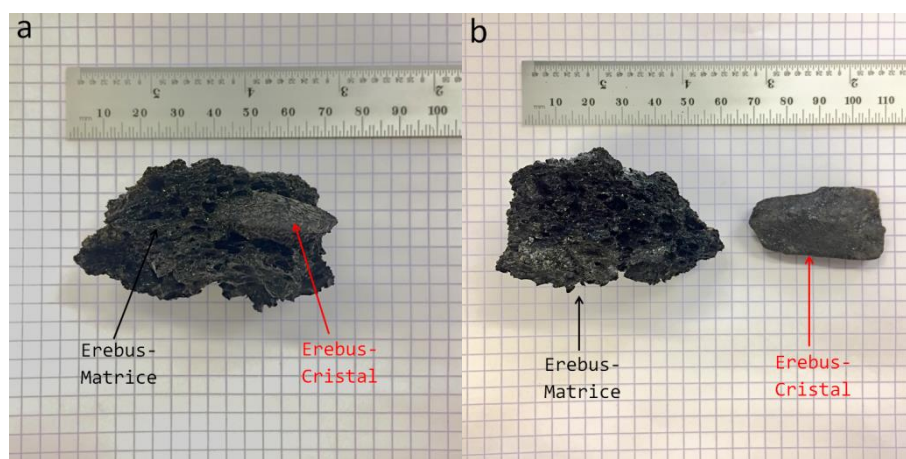


Figure 2-4, phonolite de l'Erebus, a) avant séparation entre matrice vitreuse et cristal d'anorthoclase; b) après séparation.

Tableau 2-2, composition des différentes phases (roche totale, matrice, cristaux) de l'échantillon Erebus (Moussallam et al., 2013).

	SM		WR		MG		OL		CPX		Anorth	Ti-mt	F-ap		
n:	15	SD	2	SD	18	SD	67	SD	19	SD	755	643	SD	63	SD
SiO ₂	56.05	0.33	56.23	0.26	55.11	0.60	34.80	-0.43	50.89	-0.3	62.87			0.35	-0.1
TiO ₂	0.96	0.04	0.99	0.01	1.03	0.03			1.35	-0.25		24.52	-0.51		
Al ₂ O ₃	19.22	0.27	19.82	0.13	19.85	0.31	0.01	-0.01	2.81	-0.12	22.81	2.27	-0.17		
FeO _T	5.24	0.18	5.35	0.01	5.34	0.07	38.33	-0.6	9.54	-0.16	0.19	67.87	-1.36	0.51	-0.45
MnO	0.23	0.08	0.23	0.00	0.27	0.06	2.45	-0.15	0.65	-0.03		1.76	-0.11	0.11	-0.05
MgO	0.91	0.03	0.88	0.01	0.83	0.03	23.53	-0.33	12.23	-0.2		2.89	-0.08		
CaO	2.60	0.07	2.68	0.01	1.88	0.08	0.50	-0.09	21.13	-0.33	3.36			53.67	-0.98
Na ₂ O	7.90	0.28	8.38	0.01	9.07	0.19			0.93	-0.08	7.57			0.12	-0.05
K ₂ O	4.56	0.11	4.51	0.05	5.65	0.05					3.12				
P ₂ O ₅	0.40	0.07	0.42	0.00	0.30	0.04								41.07	-0.88
Total	98.09		99.61		99.33		99.62		99.53		99.92	99.31		95.83	

SM, starting material; WR, whole-rock; MG, matrix glass; OL, olivine; CPX, clinopyroxene; Anorth, anorthoclase; Ti-mt, titanomagnetite; F-ap, fluorapatite. Glass and whole-rock analyses are from Eschenbacher (1998). Representative analyses of olivine, clinopyroxene, anorthoclase, titanomagnetite and fluorapatite in lava bombs erupted from Erebus volcano between December 1972 and January 2004 are from Kelly et al. (2008b). F content of apatite is 3.06wt %.

Les compositions des différentes phases mesurées par (Moussallam et al., 2013) sont données dans le [tableau 2-2](#). Les roches des deux volcans (Teide et Erebus) sont de type phonolitique, avec 55-60 pd% SiO₂, et 20 pd% d'Al₂O₃. L'Erebus a un peu plus de FeO* (5,3 vs 3,5 pd%) par rapport au Teide. Dans les deux roches, la différence de composition entre matrice et roche totale est faible, étant plus significative pour la composition de l'Erebus. Trois échantillons (Erebus-total; Erebus-matrice; Erebus-cristal) ont été utilisés pour la mesure infrarouge ([tableau 2-3](#)). On remarquera que la matrice est plus riche en FeO* par rapport à la roche totale (6,2 pd% vs 5,1 pd%), ce qui, comme nous le verrons au chapitre 4, donnera une émittance très différente entre les deux échantillons.

2.1.3 Préparation des échantillons de verre des compositions naturelles (Erebus et Teide) pour les mesures IR

Comme discuté précédemment, pour la composition du Teide un seul échantillon de verre fondu (matrice et cristaux) a été fabriqué.

A l'inverse, pour la composition de l'Erebus, deux verres ont été fabriqués: un échantillon Erebus-total issu de la roche totale Erebus (matrice et cristaux) et un échantillon Erebus-matrice provenant de la matrice de cette roche.

Pour chaque échantillon, environ 15 grammes de roche (Teide-total / Erebus-total / Erebus-matrice) ont été broyés très finement dans un mortier en agate, puis fondus dans un creuset en platine à 1400°C (1673K) pendant 4 heures en atmosphère ouverte. Les échantillons sont ensuite trempés à température ambiante par sortie à l'air libre du creuset. Les verres ainsi obtenus sont à nouveau broyés et fondus à 1400°C (1673K) pendant 4 heures, puis de nouveau trempés afin de produire un verre le plus homogène possible. Le programme de la fusion est illustré dans la [figure 2-5-b](#). Le verre présent dans le creuset de la deuxième fusion est carotté pour obtenir des cylindres de 10 mm de diamètre. Ceux-ci sont découpés en tranches d'épaisseur de 1,6 mm environ. Ainsi, après une étape de polissage sur les deux faces de ces tranches, des échantillons possédant deux surfaces optiques, de 1,5 mm ($\pm 0,1$ mm) d'épaisseur et 10 mm de diamètre ([Fig. 2-6](#)) sont obtenus.

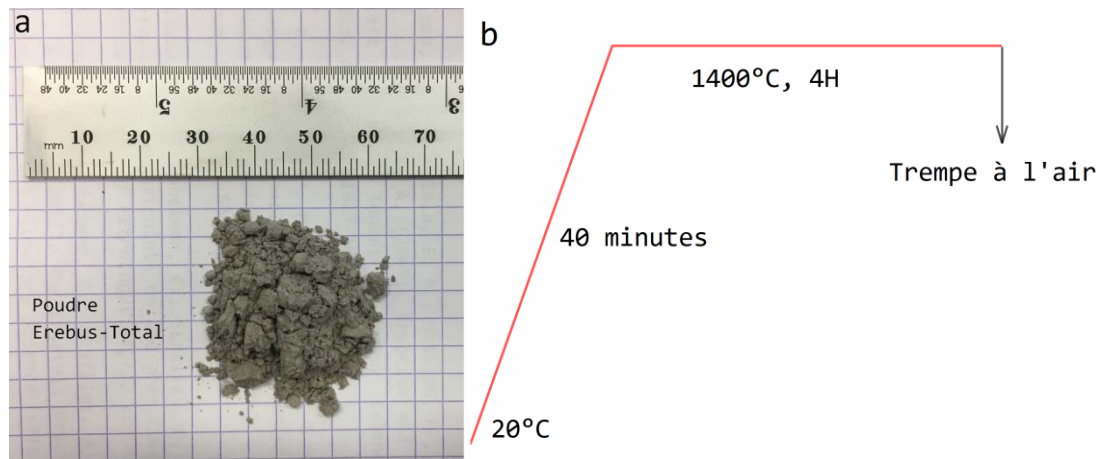


Figure 2-5, a) poudre de la roche totale Erebus; b) programme de la fusion des échantillons Erebus-total/Erebus-matrice/ Teide-total.

Des fragments de ces verres ont été inclus dans de la résine époxy, puis polis et analysés au microscope électronique à balayage (MEB) et à la microsonde électronique (EPMA). Le microscope électronique est utilisé afin de confirmer l'état de surface de l'échantillon. L'analyse à la microsonde électronique permet de déterminer la composition des verres expérimentaux, et donc leur similitude avec les travaux précédents (Andújar et Scaillet, 2012a; Moussallam et al., 2013), l'absence de perte d'éléments pendant les fusions (principalement les éléments alcalins qui sont volatils (Na, K), et le Fe par alliage avec le Pt), ainsi que l'homogénéité des cylindres de verre. Les résultats obtenus montrent que les compositions des verres sont en effet homogènes et représentatives des roches naturelles de départ (tableaux 2-1, 2-2, 2-3). La comparaison entre les deux échantillons montre que, tout en ayant une composition phonolitique semblable, les deux échantillons se distinguent par des différences significatives (i.e., supérieures à 2 pd%) en Si, Fe et Ca (tableau 2-3). Comme nous allons le voir dans les chapitres suivants, ces différences compositionnelles affectent le comportement thermique des échantillons.

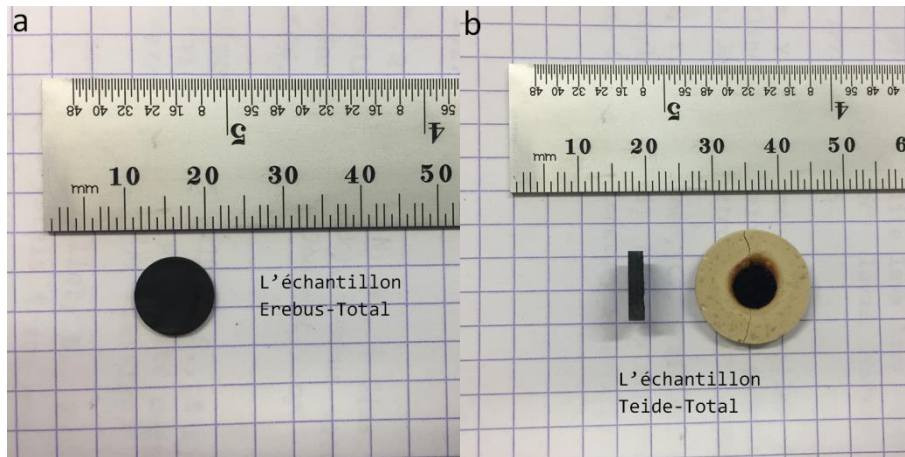


Figure 2-6, a) échantillon Erebus-total après polissage; b) Echantillon Teide-total, à droite: vue de la section de l'échantillon avant la mesure IR, à gauche vue en section plane après la mesure IR.

L'analyse DSC réalisée sur l'échantillon Erebus-total (Fig. 2-7) montre que la température de transition vitreuse est aux alentours de 928K, ce qui signifie qu'au-dessus de cette température, l'échantillon passe à l'état liquide ce qui pourra influencer ses propriétés radiatives. Le spectre XRD (Fig. 2-7) nous confirme que notre échantillon Erebus-total n'a pas de cristaux.

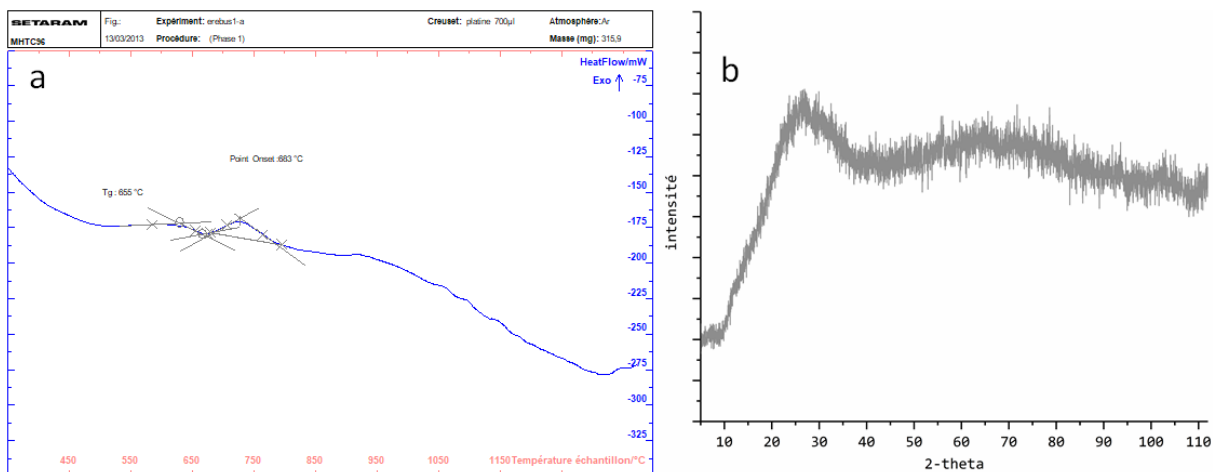


Figure 2-7, résultats d'échantillon Erebus-tot, a) DSC; b) diffractogramme rayon X à température ambiante.

2.1.4 Préparation des échantillons Erebus-cristal pour les mesures IR

Différents cristaux d'anorthoclase provenant de l'échantillon de l'Erebus ont également été sélectionnés afin de déterminer leurs propriétés radiatives. Les cristaux ont été découpés selon deux directions, l'une parallèle à l'axe d'allongement principal du cristal, l'autre

perpendiculaire à cet axe (Fig. 2-8). Rappelons le cristal n'est pas un monocristal, autres cristaux (e.g., pyroxène, magnétite etc...) et inclusion de matrice sont bien présentés dans la structure, la majorité dans le cristal est anorthoclase.

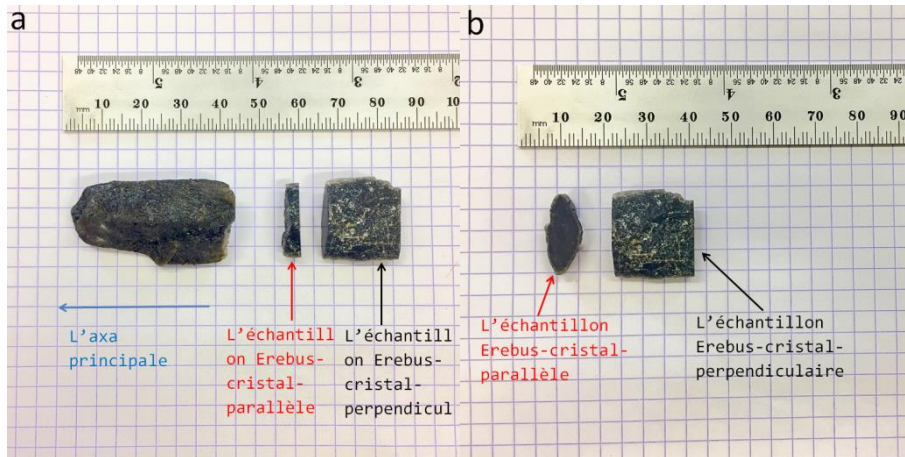


Figure 2-8, a) différentes sections d'un cristal d'anorthoclase provenant de l'échantillon Erebus (sections parallèle et perpendiculaire à l'axe principal), b) l'échantillon Erebus-cristal-parallèle et l'échantillon Erebus-cristal-perpencil après la coupe.

Les cristaux n'ont pas une forme géométrique comme les échantillons de verre (Fig. 2-6) mais ont une taille minimale de 6 mm nécessaire pour les mesures IR. Les sections obtenues ont ensuite été polies et des mesures IR ont été réalisées sur les différentes sections des cristaux. La figure 2-9 présente l'échantillon Erebus-cristal-parallèle après les mesures IR. Ceci bien montre que l'échantillon cristal n'est pas homogène après les mesures d'émittance, l'échantillon est chauffé jusqu'à 1638K (Fig. 4-11). La partie d'échantillon avec la couleur sombre est la partie plus riche en fer, et la partie claire est la partie avoir moins de fer dans la composition chimique.



Figure 2-9, échantillon Erebus-cristal-parallèle après mesure.

2.2 Echantillons synthétiques

2.2.1 Echantillons synthétiques en l'état verre

En plus des trois verres issus des roches naturelles, et afin d'étudier et d'identifier la contribution de chaque élément de la composition des magmas phonolitiques à leur émittance, différents verres de composition globalement phonolitique ont été synthétisés à partir de mélanges d'oxydes et de carbonates. Après une première étape de décarbonatation le mélange d'oxydes est porté à 1400°C (1673K; 1873K pour l'échantillon Synthèse-4éléments) puis trempé à l'air afin d'obtenir une série de verres avec des compositions équivalentes, quoique simplifiées, à l'échantillon Erebus naturel (Fig. 2-10).

Une première synthèse sans fer a été réalisée en mélangeant les 4 oxydes principaux de la roche naturelle, c'est à dire SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O (Na_2CO_3), et K_2O (K_2CO_3). Puis, 3 synthèses supplémentaires ont été réalisées en ajoutant un élément chimique différent (CaO , MgO et Ti_2O) au mélange initial (ensuite fondu). Comme pour les échantillons naturels, des fragments de verre de chaque synthèse ont été enrobés dans une résine époxy, puis polis et étudiés au MEB et à la microsonde dans le but de vérifier l'absence de cristaux, et de déterminer la composition du verre et confirmer son homogénéité. Les résultats des compositions de verre de synthèse sont présentés dans le [tableau 2-3](#).

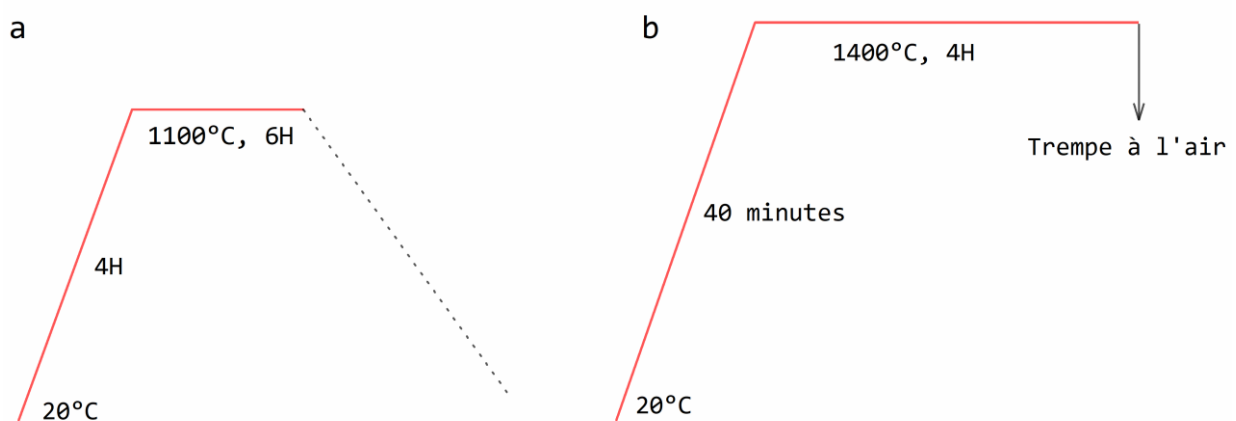


Figure 2-10, a) programme de la décarbonation, b) programme de la fusion d'échantillons de synthèse.

Comme nous allons voir dans le chapitre 4, la différence en concentration en FeO^* entre les échantillons Erebus et Teide a un effet très important sur leur réponse radiative. Pour mieux comprendre ce phénomène, une deuxième série de verres de synthèse a été réalisée en partant

du verre à 5 éléments (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O et CaO) auquel ont été ajoutées trois teneurs en fer différentes (3, 5 et 10 pd% de FeO^*). Les différentes teneurs ont pour but de reproduire celles de la composition du Teide (3 pd% FeO^*) et de l'Erebus (5 pd% FeO^*) et également une teneur extrême de 10 pd% afin d'explorer l'effet des fortes concentrations en Fe sur la réponse radiative. Les compositions des trois échantillons sont présentées dans le [tableau 2-3](#).

2.2.2 Préparation des verres synthèses pour les mesures IR

Le protocole pour obtenir un échantillon pour les mesures IR est identique à celui utilisé pour les échantillons de verres issus des compositions naturelles. Une fois les différents verres expérimentaux préparés et leur composition déterminée à la microsonde électronique, des cylindres avec un diamètre de 10 mm ont été directement carottés puis coupés en galettes d'épaisseur de 1,6 mm, les deux surfaces étant polies pour permettre les mesures IR (Fig. 2-11). On notera la différence de transparence entre les échantillons avec et sans fer, ce qui montre que celui-ci affecte les propriétés optiques dans le domaine du visible.

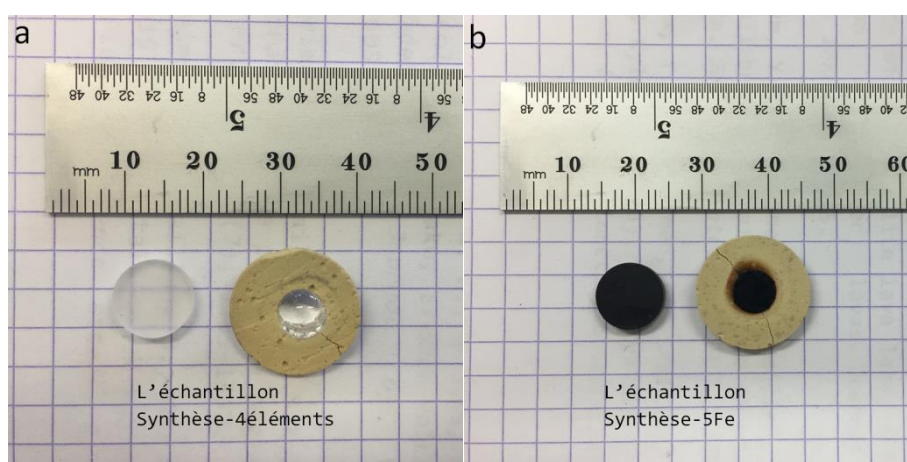


Figure 2-11, a) échantillon synthèse-4éléments avant et après manip IR, b) l'échantillon synthèse-5Fe avant et après manip IR.

2.2.3 L'échantillon Synthèse-cristal Synthèse à pression atmosphérique

Dans le but d'étudier l'effet de la présence des cristaux sur les propriétés radiatives des magmas de l'Erebus en particulier et des magmas phonolitiques en général, une expérience de cristallisation a été réalisée pour obtenir un produit vitreux contenant une proportion de cristaux équivalente à celle de la roche naturelle. En effet, les mesures IR directes sur l'échantillon naturel ne peuvent pas être faites car la taille de la zone effective chauffée par le laser est <0,5 cm, donc inférieure à la taille des objets à étudier, notamment les cristaux qui peuvent atteindre jusqu'à 10 cm. De plus, la présence de bulles rend la matrice entourant les cristaux très friable (Fig. 2-4), ce qui rend la préparation (polissage notamment) de l'échantillon naturel très délicate. Afin de surmonter ces problèmes, une synthèse contenant des cristaux et du verre a donc été réalisée à pression atmosphérique. Pour ce faire, environ 10 grammes de poudre de roche Erebus-total ont été placés dans un creuset en Pt et portés à 1400°C (1673K) pendant 4 heures afin de fondre. Ensuite, la température est directement baissée à 920°C (1193K) afin de démarrer la cristallisation, et l'échantillon est maintenu à cette température pendant 1 semaine dans le but de promouvoir la croissance des cristaux (Fig. 2-12). Enfin, l'échantillon est trempé à l'air et des morceaux sont enrobés et analysés selon le protocole décrit auparavant.

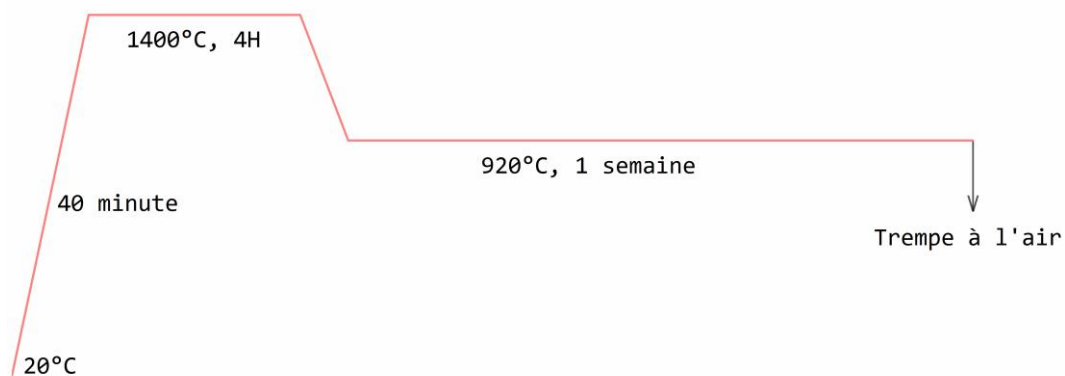


Figure 2-12, programme du four pour avoir l'échantillon synthèse-cristal.

Des images MEB ont été traitées avec le logiciel ImageJ® dans le but d'estimer la proportion de cristaux dans les synthèses. Les échantillons synthétisés à 920°C (1193K) et à 1 atmosphère contiennent environ 32-34 pd% de cristaux d'anorthoclase (100-200 microns), des cristaux de clinopyroxène et des oxydes de Fe avec des tailles inférieures à 10 microns, le tout

dans une matrice de verre de composition phonolitique (Fig. 2-13). Puisque le produit de la synthèse à 920°C (1193K) a une teneur en cristaux et une minéralogie comparable à celle de la roche naturelle, il est raisonnable de penser que l'étude de cet échantillon renseignera sur l'effet des phénocristaux sur les propriétés radiatives du lac de lave de l'Erebus.

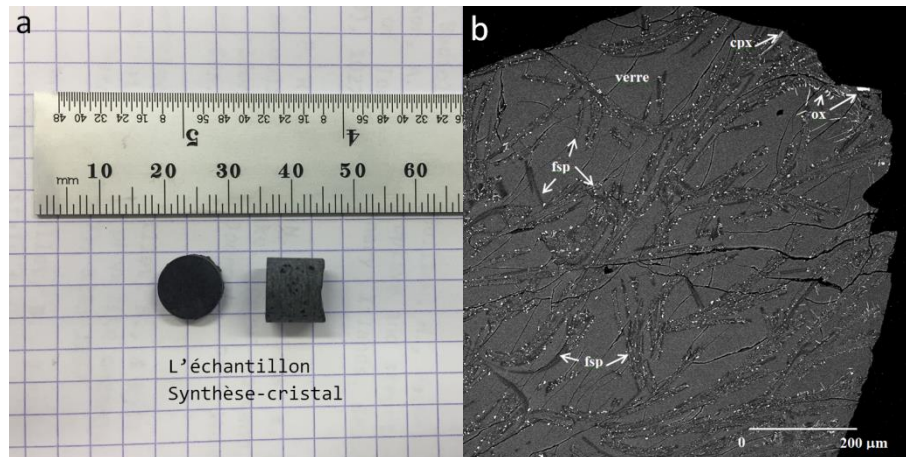


Figure 2-13, a) échantillon synthèse-cristal, Droit: vu la surface d'échantillon Gauche: la carotte d'échantillon, b) MEB résultat d'échantillon synthèse-cristal.

Dans la suite de ce travail, afin de simplifier la lecture, chaque échantillon est identifié par un nom abrégé dont la liste est donnée ci-dessous.

Teide-total (Teide-tot): échantillon de verre provenant du broyage et fusion de la roche totale du Teide (matrice et cristaux).

Erebus-total (Erebus-tot): échantillon de verre provenant du broyage et fusion de la roche totale de l'Erebus (matrice et cristaux).

Erebus-matrice (Erebus-mat): échantillon de verre provenant de la fusion après broyage de la matrice de l'Erebus.

Erebus-cristal-parallèle (Erebus-cri-para): échantillon de cristal de l'Erebus, coupé parallèlement à son allongement (i.e., Fig. 2-9).

Erebus-cristal-perpendiculaire (Erebus-cri-per): échantillon de cristal de l'Erebus, coupé perpendiculairement à son allongement (i.e., Fig. 2-9).

Synthèse-4éléments (Syn-4ele): échantillon de verre synthétique à 4 éléments (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O).

Synthèse-5éléments (Syn-5ele): échantillon de verre synthétique à 5 éléments (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO).

Synthèse-6éléments (Syn-6ele): échantillon de verre synthétique à 6 éléments (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO).

Synthèse-7éléments (Syn-7ele): échantillon de verre synthétique à 7 éléments (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Ti₂O).

Synthèse-3Fe (Syn-3Fe): échantillon de verre synthétique à 6 éléments, dont 3 pd% de FeO* (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et 3 pd% FeO*).

Synthèse-5Fe (Syn-5Fe): échantillon de verre synthétique à 6 éléments, dont 5 pd% de FeO* (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et 5 pd% FeO*).

Synthèse-10Fe (Syn-10Fe): échantillon de verre synthétique à 6 éléments, dont 10 pd% de FeO* (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et 10 pd% FeO*).

Synthèse-cristal (Syn-cri): échantillon provenant du broyage, plus fusion et cristallisation de la roche totale roche de l'Erebus (matrice et cristaux).

Tableau 2-3, composition des échantillons.

Echantillon	Nombre d'analyse/ écart-type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	FeO*	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	MnO	Total
Teide-tot	40	61,60	18,58	8,70	3,32	5,53	0,84	0,70	0,45	0,08	0,19	100
	Écart-type	0,27	0,17	0,18	0,21	0,13	0,04	0,10	0,03	0,06	0,10	
Erebus-tot	40	56,57	19,28	9,44	5,11	4,60	2,68	0,94	0,90	0,28	0,21	100
	Écart-type	0,32	0,18	0,14	0,29	0,15	0,06	0,09	0,03	0,11	0,11	
Erebus-mat	40	55,67	18,96	8,48	6,22	5,30	2,28	1,19	1,13	0,48	0,29	100
	Écart-type	0,24	0,07	0,02	0,11	0,02	0,07	0,03	0,03	0,06	0,02	
Erebus-cri (Fondu)	40	62,27	21,62	8,13	0,90	3,38	3,27	0,22	0,15	0,03	0,05	100
	Écart-type	0,67	0,28	0,32	0,29	0,23	0,43	0,12	0,04	0,04	0,05	
Syn-4ele	40	63,83	21,84	9,01	0,06	5,13	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	100
	Écart-type	0,26	0,19	0,13	0,07	0,18	0,01	0,04	0,01	0,04	0,05	
Syn-5ele	40	61,87	20,82	9,66	0,05	4,78	2,70	0,04	0,02	0,03	0,02	100
	Écart-type	0,24	0,15	0,13	0,05	0,17	0,06	0,04	0,01	0,03	0,04	

Syn-6ele	40	61,53	20,72	8,68	0,04	4,92	3,02	0,03	0,98	0,05	0,03	100
	Écart-type	0,31	0,24	0,12	0,06	0,13	0,07	0,04	0,05	0,05	0,04	
Syn-7ele	40	60,03	20,84	8,80	0,04	4,83	3,15	1,05	1,16	0,05	0,03	100
	Écart-type	0,41	0,23	0,12	0,06	0,16	0,12	0,10	0,15	0,05	0,05	
Syn-3Fe	40	59,16	21,34	8,68	2,73	4,93	3,03	0,02	0,06	0,03	0,02	100
	Écart-type	0,43	0,37	0,19	0,21	0,17	0,12	0,03	0,02	0,04	0,03	
Syn-5Fe	40	57,81	20,68	8,37	5,24	4,81	2,90	0,02	0,08	0,05	0,03	100
	Écart-type	0,36	0,25	0,21	0,22	0,16	0,06	0,04	0,02	0,05	0,04	
Syn-10Fe	40	55,05	20,02	8,06	9,30	4,52	2,84	0,03	0,11	0,03	0,04	100
	Écart-type	0,41	0,18	0,16	0,34	0,13	0,08	0,04	0,01	0,05	0,06	
Syn-cri	40	56,27	19,30	8,80	5,32	4,82	2,91	1,00	0,88	0,47	0,23	100
	Écart-type	0,36	0,18	0,16	0,26	0,15	0,07	0,09	0,04	0,15	0,10	

FeO*: la totalité du Fe est représenté en FeO*

3. Origine du rayonnement thermique et technique de mesure

Ainsi qu'il a été souligné précédemment, être capable de prévoir l'arrivée d'une éruption reste aujourd'hui un réel défi adressé à la communauté scientifique. Des progrès dans ce domaine, seraient des avancées majeures au niveau économique et de façon encore plus marquée sur le plan sociétal à travers l'analyse et la gestion du risque qu'elles permettraient. Or, le développement de modèles prédictifs matures ne pourra être mené à bien qu'à la condition d'approfondir notre connaissance de ces systèmes volcaniques. Une des pistes d'amélioration de notre compréhension de leur fonctionnement interne passe par l'analyse et une meilleure quantification de leurs pertes radiatives. C'est la voie qui a été privilégiée dans ce travail et c'est pour cela que ce chapitre s'intéresse à l'origine du rayonnement thermique produit par les magmas et plus particulièrement par les milieux silicatés, solides ou liquides, qui les composent. Comme les propriétés thermoradiatives dépendent d'un grand nombre de paramètres, il est essentiel de connaître finement les aspects compositionnels, la microstructure aux différentes échelles ainsi que les détails de leur élaboration.

Par exemple, les verres sont généralement formés par une trempe à partir de l'état fondu, soit à l'air ambiant soit dans l'eau, leur squelette désordonné résulte de la congélation de processus d'échange dynamique se produisant dans le liquide. Leur microstructure finale dépend donc de leur histoire thermique, avec la possibilité de l'existence d'un ordre à moyenne distance et potentiellement d'une séparation de phases.

Des composants secondaires comme la présence d'éléments colorants même à des teneurs faibles peuvent modifier drastiquement leurs propriétés physicochimiques et en particulier leur facteur d'émission. Le fer (Fe) fait partie de ces éléments; il appartient aux éléments de transition pouvant former différents états d'oxydation et se présente fréquemment sous la forme d'un mélange Fe^{2+}/Fe^{3+} . (Wang, 2010) a montré que dans un système de type vitrocéramique-céramique, l'ajout de Fe_2O_3 , entraîne une diminution de l'énergie d'activation pour la cristallisation avec un minimum atteint pour une concentration de 4,2 pd% Fe_2O_3 . De plus, il constate que l'émittance de l'échantillon augmente de 0,62 à 0,81 dans la gamme 2-5 μm (i.e., 5000-2000 cm^{-1}) lorsqu'on on ajoute 4 pd% Fe_2O_3 . Ceci confirme l'impact important de cet élément sur les propriétés thermoradiatives. Les compositions des échantillons présentées dans le chapitre 2 montrent que l'élément Fe est non seulement présent dans

l'échantillon Erebus à hauteur de 5 pd% mais aussi dans l'échantillon Teide (environ 3 pd%). Une présentation de la littérature montrant le rôle fondamental du fer sur le rayonnement thermique à travers les différentes formes d'absorption qu'il engendre dans les milieux étudiés et son lien avec la microstructure est donc fondamental pour la suite. D'autant plus que comme il a été indiqué dans le premier chapitre, l'émittance dans la gamme spectrale allant de l'infrarouge moyen jusqu'au visible, sur laquelle agit le fer, est aussi le domaine de fréquences dans lequel travaille la majorité des pyromètres et des caméras infrarouges.

Ceci explique le choix de la structure de ce chapitre qui commence par la présentation des différents mécanismes d'absorption agissant sur l'émittance spectrale des milieux et leur lien avec la microstructure. Cette grandeur est en effet essentielle pour une détermination correcte de la température par pyrométrie et la loi de Kirchhoff confirme l'unicité de l'origine microscopique des phénomènes d'absorption optique et d'émission thermique. Ce lien entre les différentes grandeurs a engendré les deux méthodes de mesures de l'émittance spectrale normale dites directe et indirecte introduites par la suite. Enfin, une présentation des instruments utilisés pour l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit conclura le chapitre.

3.1 Origine du rayonnement thermique

3.1.1 Mécanismes d'absorption

L'absorption de la lumière par la matière se caractérise par un couplage entre un moment dipolaire, induit ou permanent présent au sein d'un milieu et la composante transverse du champ électromagnétique incident (Rousseau, 2001).

Dans le cas particulier d'un milieu polaire (isolant ou faiblement conducteur), l'interaction entre la dynamique vibrationnelle des particules chargées et la composante électrique de ce champ engendre plusieurs absorptions significatives situées dans le domaine spectral de l'infrarouge. Si le milieu est cristallin les absorptions sont induites par les phonons, dans le cas de liaisons OH la réponse est proche de celle d'un oscillateur isolé (oscillateur d'Einstein). Les interactions entre ces mouvements de vibration, nommées combinaisons ou multi-phonons, produisent des bandes d'absorptions supplémentaires dans le domaine de l'infrarouge.

Une autre source d'absorption, impactant à la fois les domaines de l'infrarouge et la gamme du visible, repose sur les transitions électroniques intra-atomiques de certains atomes. La levée de la dégénérescence du niveau d d'un élément de transition conduit à un éclatement de la configuration électronique du cation faisant apparaître par exemple des niveaux t_{2g} et e_g (Cox, 2010; Seronde, 1992). Cette séparation énergétique due à l'effet du champ cristallin environnant sur la sphère de coordination de l'ion métallique entraîne l'apparition de bandes d'absorption. Ces absorptions intra-atomiques impactent une large gamme spectrale (Seronde, 1992).

Un troisième type de mécanisme d'absorption est rencontré dans certains isolants polaires à haute température et dans des oxydes noirs possédant un régime de conduction électrique particulier. Dans ces milieux, un électron (ou un trou) modifie la structure locale grâce à la force de Coulomb en repoussant les ions négatifs (positifs) et en attirant les ions positifs (négatifs). Cet électron (ou ce trou), localisé et couplé au champ de polarisation, va former une quasi-particule, appelée polaron dont la formation implique une distorsion du réseau. Les porteurs de charge électroniques (électrons ou trous) sont localisés dans un site mais peuvent se déplacer par saut d'un site à l'autre, via l'interaction avec les phonons. La mobilité des polarons est souvent un processus thermiquement activé. Ce type de mécanisme a été étudié par (Brun, 2003) et plus récemment par (Eckes, 2012), elle a montré que la coordinance octaédrique caractérisant les structures cristallines de nombreux oxydes réfractaires est

favorable à l'activation de ce mécanisme avec l'élévation de la température. La conséquence pour ces composés est un changement radical de leur propriétés émissives caractérisé par un phénomène d'opacification large bande apparaissant dans la gamme spectrale où ils sont normalement transparents à température ambiante.

La [figure 3-1](#) illustre, à travers une série de spectres d'émission, les domaines d'action des mécanismes d'absorption présentés précédemment.

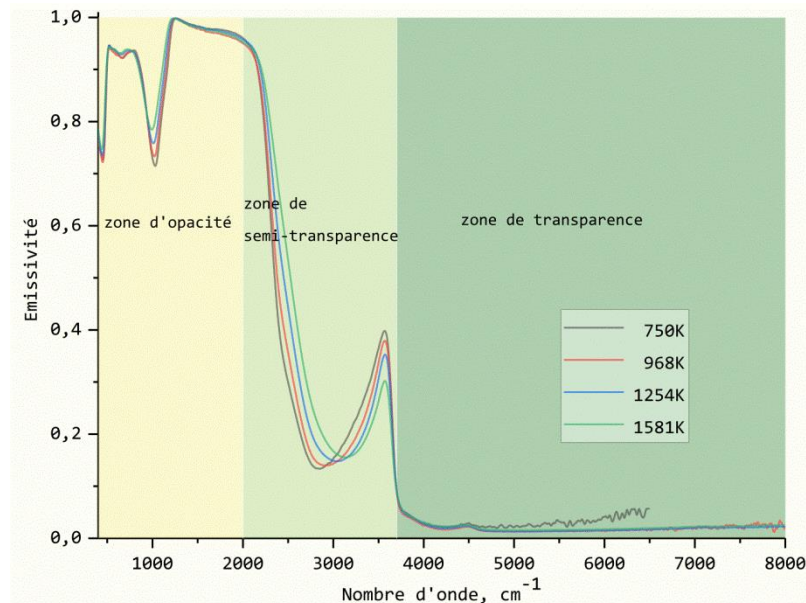


Figure 3-1, émittance d'échantillon à base de 4 éléments, distinction des zones d'opacité, de semi-transparence et de transparence.

La dynamique vibrationnelle du premier ordre liée au réseau silicate intervient dans la gamme de nombres d'onde inférieurs à 1300 cm^{-1} . Elle est responsable des valeurs extrêmement élevées du coefficient d'absorption dans cette gamme et explique l'opacité du milieu dans cette zone pour des lames ayant des épaisseurs situées au-dessus de la centaine de micromètres. De 1300 à 3000 cm^{-1} , on observe une diminution brutale de l'émittance spectrale que l'on nomme front de transmission. Cet effondrement du niveau s'explique par une décroissance quasi exponentielle du coefficient d'absorption avec l'augmentation de la fréquence. Ce domaine est celui des absorptions multiphonons; leur l'intensité est pilotée par l'anharmonicité du réseau et la température. Au-delà de 3000 cm^{-1} , le milieu devrait devenir transparent. C'est ce que l'on appelle la fenêtre de transparence ou encore gap optique des milieux diélectriques. Dans l'exemple illustré dans la [figure 3-1](#), on observe néanmoins la présence de plusieurs bandes d'absorption d'intensité plus ou moins faibles. Celles centrées autour de 3500 cm^{-1} sont de nature vibrationnelle et ont pour origine la présence d'une faible

proportion de groupements hydroxyles (OH) introduits au sein de la structure au moment de la synthèse du verre. La bande de plus faible intensité s'étendant sur l'ensemble de la zone de transparence est liée à une absorption électronique montrant la présence d'éléments colorants et très certainement d'impuretés du fer.

Si l'on revient sur la composition chimique des échantillons présentés au chapitre 2 ([tableau 2-3](#)) et plus spécifiquement à celle du verre Erebus, les éléments présents sont O, Si, Al, Na, K et Fe (Mg et Ti représentent moins de 1 pd%). Dans la suite, on va introduire les principales bandes d'absorption infrarouge liées aux éléments composant l'échantillon Erebus.

3.1.2 Bandes associées à la dynamique vibrationnelle

Bandes liées au réseau silicate

Les positions en fréquence des principales bandes d'absorption liées au réseau silicate et leur attribution par différents auteurs sont reportées dans le [tableau 3-1](#). Les bandes de plus faible intensité sont volontairement ignorées ici car elles n'apportent pas de valeur ajoutée dans l'analyse des résultats de ce travail.

Tableau 3-1, caractéristiques des bandes d'absorption du réseau silicate

Na ₂ O-4SiO ₂ / (Hanna et Su, 1964)		Na ₂ O-SiO ₂ / (Ferraro et Manghni, 1973)		30%Na ₂ O-70%SiO ₂ / (Husung et Doremus, 1990)	
1066 cm ⁻¹	O- étirement	1065 cm ⁻¹	Si-O-Si étirement	1100 cm ⁻¹	Si-O étirement
		970 cm ⁻¹	Si-O étirement	960 cm ⁻¹	Si-O étirement
786 cm ⁻¹	Si- étirement	770 cm ⁻¹	Si-O-Si étirement	790 cm ⁻¹	Si-O-Si étirement
464 cm ⁻¹	Si-O flexion	460 cm ⁻¹	Si-O-Si et O-Si-O flexion	460 cm ⁻¹	Si-O-Si et O-Si-O flexion

Bandes d'absorption engendrées par les alcalins

Les ions sodium et potassium jouent un rôle de modificateur ou de compensateur du réseau aluminosilicate. Ils ont donc une action sur la structuration des verres; en particulier la dépolymérisation du réseau silicate via la création d'oxygènes non pontant. La rupture de ponts Si-O-Si ne modifie pas fondamentalement la réponse vibrationnelle du réseau silicate.

En revanche, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à plus basse fréquence en dessous de 300 cm^{-1} . L'addition des alcalins va induire de légers décalages en fréquence, une modification modérée des largeurs et des profils des bandes sont observés (Sigel, 1977).

Bandes d'absorption du groupement OH

Les positions fondamentales des bandes d'absorption des groupements OH dans les verres silicatés sont distribuées autour de 3500 cm^{-1} (Étirement) et de 1630 cm^{-1} (Flexion) (Davis et Tomozawa, 1996; Efimov et Pogareva, 2006), puis dans les verres riches en H_2O , la bande centrée sur 2800 cm^{-1} est aussi attribuée à (Si)O-H (Davis et Tomozawa, 1996). Plus loin vers 4500 cm^{-1} et 7200 cm^{-1} , on retrouve les positions des combinaisons, mais l'intensité de ces bandes est beaucoup plus faible (Elliott et Newns, 1971; Humbach et al., 1996).

Tableau 3-2, positions de bande absorption liées au groupement OH.

Bande type	(Bartholomew et al., 1980)		(Elliott et Newns, 1971)		(Humbach et al., 1996)	
	Position	Affectation	Position	Affectation	Position	Affectation
Fondamentale	1640 cm^{-1}	H-O-H flexion				
	2380 cm^{-1} - 2777 cm^{-1}	Hydrogène liaison hydrogène	3729 cm^{-1}	OH étirement	3674 cm^{-1}	OH étirement
	3571 cm^{-1} - 3703 cm^{-1}	H-O-H/Si-OH étirement				
Combinaison	4545 cm^{-1}	Combinaison étirement- flexion	4539 cm^{-1}	Harmonique d'OH et SiO_4	4520 cm^{-1}	Harmonique d'OH et SiO_4
	5235 cm^{-1}					
	7092 cm^{-1}	Harmonique d'H-O-H étirement et Si-OH étirement	7278 cm^{-1}	Harmonique d'OH	7230 cm^{-1}	Harmonique d'OH

Bandes d'absorption attribuées à l'aluminium

En fonction de la composition, l'aluminium peut jouer un rôle de formateur ou de modificateur dans la formation des verres. Les bandes d'absorption générées par les deux coordinances 4 et 6 de l'aluminium sont bien séparées dans le domaine spectral (Farmer, Fraser et Tait, 1979). (Tarte, 1967) propose une attribution des bandes d'absorption en fonction de la nature des polyèdres (Tableau 3-3).

Tableau 3-3, caractéristiques des bandes absorption de l'aluminium.

	AlO_4	AlO_6
Polyèdres isolés	$800 \text{ cm}^{-1} - 650 \text{ cm}^{-1}$	$530 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$
Polyèdres condensés	$900 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$	$680 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$

Bandes d'absorption du fer

Comme nous l'avons indiqué précédemment le fer est à l'origine de bandes d'absorption de différentes natures. Les composantes vibrationnelles dépendent de la microstructure et du type d'environnement de l'ion. Sous une forme tétraédrique, le fer engendre une absorption dans la gamme de nombres d'onde situés entre 560 et 590 cm^{-1} . L'environnement octaédrique signe entre 390 et 400 cm^{-1} . Les positions des bandes de différents composés sont reportées dans le tableau 3-4. La comparaison des positions des bandes d'absorption du fer et celles de l'aluminium montre qu'il existe un recouvrement certain de la réponse de ces deux éléments. Cet état de fait rend difficile la différenciation de la réponse vibrationnelle de ces deux éléments et justifie que l'on se concentre dans la suite sur la réponse des bandes d'absorptions de nature électronique agissant dans la gamme du proche infrarouge.

Tableau 3-4, absorptions vibrationnelles du fer.

(Waldron, 1955)		(Mazen et al., 2009) / $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	(Nasrazadani et Raman, 1993) / Fe_3O_4
MgFe_2O_4	CoFe_2O_4	588 cm^{-1}	570 cm^{-1}
		Fe-O étirement tétraèdre	Fe-O étirement tétraèdre

565 cm ⁻¹	575 cm ⁻¹	391 cm ⁻¹	Fe-O étirement octaèdre	390 cm ⁻¹	Fe-O étirement octaèdre
406 cm ⁻¹	374 cm ⁻¹	327 cm ⁻¹	Fe ²⁺	268 cm ⁻¹	Fe ³⁺ tétraèdre
				178 cm ⁻¹	O-Fe-O flexion

Ce rapide tour d’horizon montre que la réponse vibrationnelle impacte principalement le domaine de nombres d’onde situés en dessous de 4000 cm⁻¹. Les évolutions dans cette gamme nous renseignent sur des changements intervenant au niveau de la microstructure du milieu. La forte teneur en aluminium (20%) des compositions étudiées au cours de ce travail comparée à celle du fer (5%) rend délicate l’analyse de la réponse du fer dans cette gamme spectrale. On va donc se focaliser dans la suite sur la réponse électronique impactant la fenêtre de transparence.

3.1.3 Absorption électronique

La zone de transparence des verres silicatés est le siège de différents types de mécanisme d’absorption impliquant des électrons. Le fer en tant qu’élément colorant est à l’origine de plusieurs bandes d’absorption liées à des transitions électroniques entre différents niveaux d’énergie intra-atomiques. L’apparition de polarons représente une autre source d’absorption qui agit sur une bande spectrale qui peut être très large et intense (Brun, 2003; Eckes, 2012).

Absorption électronique intra-atomique

La configuration électronique du Fe [Ar]4s²3d⁶ explique qu’il peut présenter deux états d’oxydation (Fe²⁺, Fe³⁺) dans les verres silicatés (Bingham et al., 2007; Wilke et al., 2001). (Moussallam et al., 2014) a montré que dans le cas du volcan Erebus, les deux formes Fe²⁺ et Fe³⁺ coexistent dans les minéraux extraits de bombes volcaniques issues d’éruption et dans le liquide fondu (magma); le ratio Fe²⁺/Fe³⁺ est variable et dépend des conditions environnementales au moment de la formation.

L’état redox du Fe est lié à la chimie du milieu et à l’environnement dans lequel il est présent. Il peut influencer sensiblement les propriétés optiques et thermiques du milieu. (Bingham et al., 2007) ont remarqués lorsque le Fe représente plus de 5 pd% de la composition, il modifie

fortement les propriétés physiques du verre. (Holland et al., 1999) ont montré que Fe^{3+} , à l'exemple de Al^{3+} , agit comme un élément intermédiaire et que l'action sur la microstructure de Fe^{2+} et de Fe^{3+} sont différentes. A l'exemple des comportements *collectif* ou *sélectif* des ions alcalins et alcalino-terreux, lorsque ceux-ci ont des effets cumulés ou opposés respectivement sur une propriété, (Bingham et al., 2007) ont qualifiés le comportement de Fe^{2+} comme étant de nature *collective* (effet global cumulatif de tous les ions) alors que le comportement de Fe^{3+} est plutôt *sélectif*. La valeur du ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} a donc un impact important sur les propriétés physiques des verres.

Les facteurs qui peuvent contrôler le ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} sont:

- L'environnement, comme l'air (Kumar et Lin, 1991)
- La température de fusion (Rüssel et Wiedenroth, 2004)
- Le pourcentage de Fe (Holland et al., 1999)
- La vitesse de refroidissement (Arbuzov et Gusev, 2009)
- Etc...

Dans le système $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, (Rüssel et Wiedenroth, 2004) ont mis en évidence que l'équilibre entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dépend aussi de la concentration des autres éléments. Par exemple, Na_2O et MgO favorisent la présence de Fe^{3+} tandis qu' Al_2O_3 privilégie l'état d'oxydation Fe^{2+} . Ce résultat est confirmé par la publication de (Carl, Gerlach et Rüssel, 2007).

Le ratio de Fe^{2+}/Fe^{3+} dépend également du traitement thermique (Yamashita et al., 2008). Dans le cas du verre $15Na_2O-11,3CaO-0,6Al_2O_3-73,1SiO_2$, la quantité de Fe^{2+} est 24% plus importante pour un verre traité avec une vitesse de chauffage rapide par rapport à la même composition chauffée lentement (11,7% vs 9,4% du total Fe).

Le [tableau 3-5](#) montre le pourcentage de Fe^{2+} dans des verres de différents systèmes. On constate que dans toutes ces compositions le fer, sous sa forme Fe^{2+} , ne représente qu'une faible proportion (moins de 20%) et que la majeure partie du fer se trouve dans un état d'oxydation Fe^{3+} . Ceci s'explique simplement par le fait que la configuration électronique de Fe^{2+} ($[Ar]3d^6$) est moins stable que celle de Fe^{3+} ($[Ar]3d^5$) qui correspond à une couche électronique externe à demi-remplie, il est donc facile d'oxyder Fe^{2+} .

Tableau 3-5, pourcentage de Fe^{2+} dans différents verres.

Echantillon	Auteurs	Ratio (Fe^{2+} /Total Fe)
$Na_2O-2SiO_2-0,3\% m Fe_2O_3$	Mehdikhani et Borhani, 2013	0,19 (1650°C)
$NaFeSi_2O_6$	Weigel et al., 2008	0,12
Verre silicaté sodo-calcique	Yamashita et al., 2008	0,094-0,117
Verre de phosphate du fer	Bingham et al., 2009	0,13-0,29
$SiO_2-R_2O-R'O$ (R=Li, Na, K; R'= Mg, Ca, Sr, Ba)	Bingham et al., 2014	0
Verre rhyolitique peralcalin	Dunaeva et al., 2012	0,09-0,17

Cependant, plusieurs auteurs ont montré une tendance à former davantage de Fe^{2+} avec l'augmentation de la température. Dans un verre de composition $Na_2O-2SiO_2$ contenant 2,5 mol% de Fe_2O_3 , (Johnston, 1964) a remarqué qu'avec l'élévation de la température de 1350K à 1700K, le ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} passe de 0,015 à 0,1, soit une augmentation de la concentration de Fe^{2+} de près d'un facteur 7. Récemment, (Mehdikhani et Borhani, 2013) ont aussi observé la même tendance durant la fabrication de verres de composition très proche mais moins riche en Fe_2O_3 ($Na_2O-2SiO_2-0,3mol\%Fe_2O_3$). Pendant la fusion l'équilibre de Fe^{2+}/Fe^{3+} se déplace vers Fe^{2+} lorsque la température s'élève de 1350°C à 1650°C (1623-1923K). Pour un verre élaboré à partir du fer sous une forme nanométrique la concentration de Fe^{2+} progresse de 8% à 15% du total Fe; tandis que pour un précurseur micrométrique l'équilibre se déplace de 8% à 19% du total Fe.

La figure 3-2, extraite de la publication de (Jeoung et al., 2004), montre qu'en fonction de la température de fusion, le spectre d'absorption à température ambiante du verre formé évolue fortement. Là encore, une température de fusion élevée favorise la formation de Fe^{2+} et *in fine* sa concentration dans le verre obtenu après trempe de la liquide haute température. L'échantillon fabriqué à 1600°C (1873K) possède un coefficient d'absorption autour de 1200 nm plus élevé que celui obtenu à 1400°C (1673K), ce qui indique qu'il intègre davantage de Fe^{2+} .

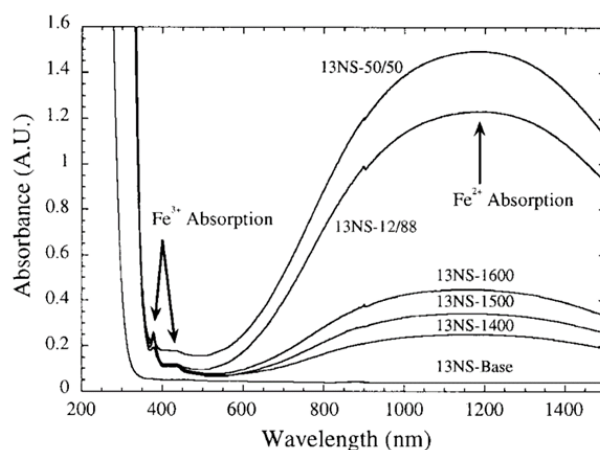


Figure 3-2, spectres UV-VIS-NIR de la série de verres 13NS (Jeoung et al., 2004).

(Rüssel et Wiedenroth, 2004) a utilisé la voltamétrie à onde carrée pour identifier le redox de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans un verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Les résultats montrent une tendance à former davantage de Fe^{2+} lorsque la température augmente de 1000°C (1273K) à 1600°C (1873K). (Mysen, 1987) avait identifié le même comportement par spectroscopie Mössbauer. (Arbuzov et Gusev, 2009) sont parvenus à la même conclusion mais cette fois-ci en analysant par spectroscopie optique un verre de composition $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ dans la gamme de température allant de 850°C à 1300°C ($1123-1573\text{K}$). (Fang et al., 2001) a aussi réalisé une étude par spectroscopie Mössbauer d'un verre $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, dans l'intervalle de température compris entre 1150°C et 1400°C ($1423-1673\text{K}$), le ratio $\text{Fe}^{2+}/\sum\text{Fe}$ évolue de 0,17 à 0,50.

Récemment, (Moussallam et al., 2014) a examiné le ratio $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ par analyse chimique par voie humide de la roche d'Erebus, les résultats sont illustrés dans le tableau 3-6.

Tableau 3-6, ratio $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ de différents échantillons d'après (Moussallam et al., 2014).

Echantillons	$\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}^*$	Erreur	$\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}^\dagger$
XANSTD_Ba_01_QFM-1	0,07	0,01	0,10
XANSTD_Ba_02_QFM	0,17	0,02	0,15
XANSTD_Ba_03_NNO	0,26	0,02	0,21
XANSTD_Ba_04_NNO+1	0,37	0,03	0,30
XANSTD_TP_01_QFM-1	0,16	0,01	0,13

XANSTD_TP_03_NNO	0,37	0,03	0,27
XANSTD_TP_04_NNO+1	0,39	0,03	0,39

* analyse chimique par voie humide, †calcul

La concentration en Fe^{2+} dans les échantillons prélevés sur le site de l'Erebus est très élevée par rapport aux résultats reportés dans le [tableau 3-1](#), les mesures montrent que pour ce système volcanique le fer est en très grande majorité dans un état d'oxydation Fe^{2+} . ([Moussallam et al., 2014](#)) ont ainsi montré que les valeurs de redox utilisées dans la littérature pour modéliser l'état d'oxydation des magmas et pour calculer les compositions des gaz volcaniques ne sont pas adaptées puisqu'elles ne correspondent pas à la réalité du terrain; les résultats obtenus sont donc erronés car l'état redox de ces compositions sont très différents. Une mesure par spectroscopie infrarouge a été faite sur le gaz du lac de lave de l'Erebus par ([Oppenheimer et al., 2011](#)), l'analyse montre également une concentration très élevée en Fe^{2+} (4 fois plus importante que celle de Fe^{3+}). D'autres investigations ont été menées en dehors du mont Erebus, ([Métrich et al., 2006](#)) ont étudié les échantillons du mont Gibelè (sur l'île Pantalarée) par spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil K du fer et ont déterminé que le ratio $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ a une valeur comprise entre 0,17 et 0,49.

Ces résultats montrent qu'il y a une très grande différence de ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ entre les verres synthétisés en laboratoire sous air et les échantillons volcaniques dont les conditions de formations sont fortement réductrices.

Coordinaances du fer dans les verres

Dans ce qui suit, les coordinaances du fer seront notées [4], [5] ou [6] en fonction du nombre d'oxygènes voisins.

Les coordinaances dans les verres des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été largement discutées dans la littérature. En général, les deux espèces peuvent se trouver dans des environnements tétraédriques ou octaédriques. ([Bingham et al., 2002](#)) a montré à l'aide de la spectroscopie Mössbauer que pour un verre silicaté sodo-calcique contenant 5 mol% Fe_2O_3 la plupart des Fe^{2+} occupent un environnement octaédrique, les Fe^{3+} forment plutôt des tétraèdres.

([Weigel et al., 2006](#)) a étudié le verre $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ par diffraction de neutrons; elle a identifié les répartitions suivantes pour le Fe, 76% de Fe^{3+} en position [4], 4% de Fe^{3+} en position [5] et 20% de Fe^{2+} occupant des sites de type [5]. Dans un travail couplant EXAFS et calcul de

dynamique moléculaire, (Rossano et al., 2000) ont aussi montré la coexistence de 70% de Fe^{2+} de type [4] et 30% de Fe^{2+} en position [5] dans un verre de composition $0,455\text{FeO}-0,457\text{CaO}-\text{SiO}_2$ synthétisé à 1400°C (1673K) sous des conditions fortement réductrices (fugacité de l'oxygène: 10^{-7} bar). En réalité, il est toujours difficile d'identifier la présence et la concentration du fer de type [5] dans une structure vitreuse, l'analyse des données ne fournit qu'une valeur moyenne pour la coordinance. Donc plusieurs possibilités peuvent expliquer une valeur moyenne de 5:

- 1) mélange de [4] et de [6]
- 2) mélange de [4], de [6] Fe et une minorité de [5]
- 3) mélange de [4], de [6] Fe et une majorité de [5]

Suivant leur coordinance, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ donnent origine à différentes bandes d'absorption de nature vibrationnelles localisées en dessous de 1000 cm^{-1} . Cependant l'emplacement et l'attribution des bandes n'a pas encore reçu un véritable consensus dans la littérature. En effet, la faible teneur en fer de bon nombre de verres se traduit par des niveaux d'absorption peu élevés, ce qui ne facilite pas l'identification des modes de vibration. D'autre part, des éléments comme l'aluminium génèrent des bandes dans le même domaine spectral et donnent lieu à des recouvrements qui compliquent encore davantage l'analyse de cette région.

En revanche, dans les verres faisant l'objet de cette étude, la zone de transparence couvrant l'infrarouge proche et la gamme du visible n'est impactée que par des absorptions électroniques impliquant le fer.

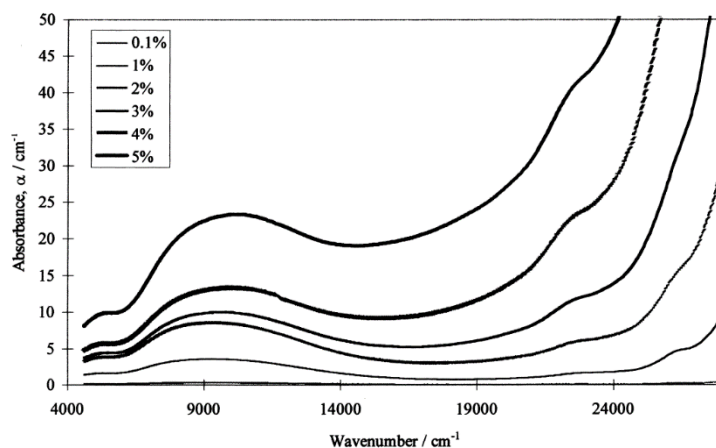


Figure 3-3, spectres optiques de verres contenant différentes teneurs en fer (0,1-5 mol% Fe_2O_3) (Bingham et al., 1999).

La figure 3-3 (Bingham et al., 1999) présente des spectres de verres silicatés ayant des compositions $70\text{Si}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot [+0,1-5 \text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$. Avec l'augmentation de la concentration en Fe_2O_3 , on observe l'accroissement des intensités des bandes situées autour de 5000 cm^{-1} , 10000 cm^{-1} et de plusieurs bandes au-dessus de 14000 cm^{-1} liées à la présence de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ces résultats sont confirmés par les spectres (Fig. 3-4) de (Carl, Gerlach et Rüssel, 2007) pour les verres $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{MgO}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (80-x)\text{SiO}_2 [+0,25 \text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$ ($x=10, 15, 20$). Les spectres de (Carl, Gerlach et Rüssel, 2007) montrent aussi que même à une faible concentration ($0,25 \text{ mol}\%$) Fe_2O_3 , ces bandes sont toujours présentes.

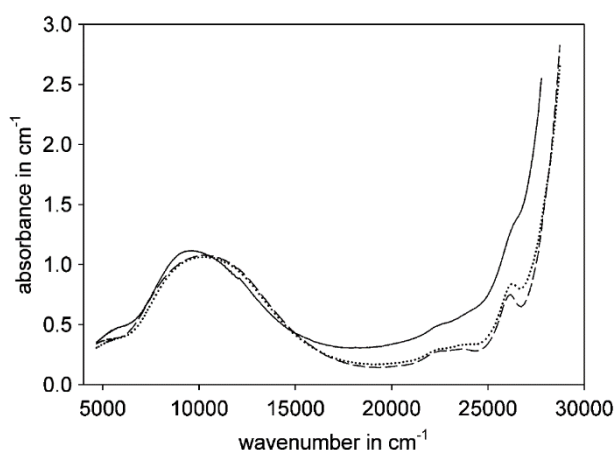


Figure 3-4, spectres optiques de verres de compositions $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{MgO}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (80-x)\text{SiO}_2 [+0,25 \text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$, (—) $x=10$, (···) $x=15$, (- - -) $x=20$ (Carl, Gerlach et Rüssel, 2007).

Le diagramme de Tanabe-Sugano permet de prévoir la localisation des bandes d'absorption électroniques en fonction du type d'élément colorant et de la symétrie de son environnement. La figure 3-5 illustre le diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion Fe^{2+} situé dans un environnement octaédrique et le tableau 3-7 reporte les positions des bandes d'absorption observées par différents auteurs pour différents composés.

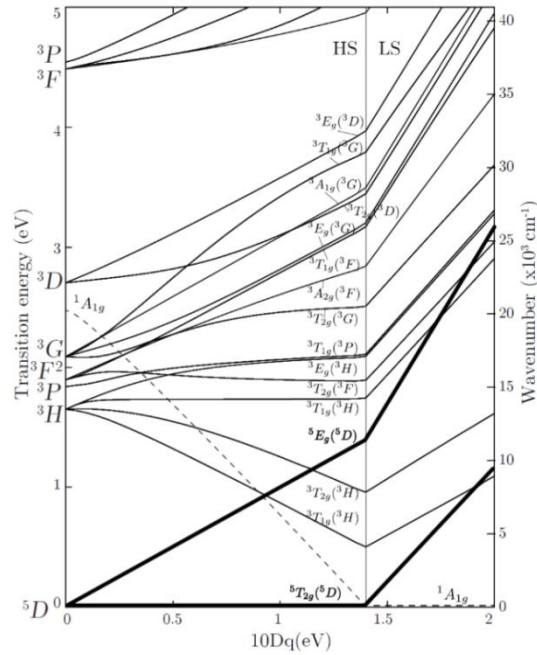


Figure 3-5, diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique de Fe^{2+} dans un environnement octaédrique, d'après (Vercamer, 2016).

Les bandes d'absorption liées à Fe^{2+} se situent dans les gammes IR, visible et UV (Glebov et Boulos, 2000). Pour la partie infrarouge, les bandes d'absorption de Fe^{2+} se situent aux environs de 4500 cm^{-1} pour un site tétraédrique et 10000 cm^{-1} pour un environnement octaédrique. En termes d'intensité, un Fe^{2+} dans une configuration tétraédrique absorbe 10 à 100 fois plus fortement que dans un site octaédrique (Bingham et al., 2002).

Tableau 3-7, positions des bandes d'absorption de Fe^{2+} dans les différents systèmes.

Échantillon	Auteur	Distribution de la bande
Yoderite verte	Abu-Eid, Langer et Seifert, 1978	9600 cm^{-1} , 11300 cm^{-1} , 7300 cm^{-1} (Non distribué)
Verre silicaté	Nolet, 1980	$5300 \pm 200\text{ cm}^{-1}$ $9500 \pm 300\text{ cm}^{-1}$
Verre sodo-calcique	Ades, Toganidis et Traverse, 1990	4906 cm^{-1} , 9396 cm^{-1}
Verre $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$	Glebov et Boulos, 1998	3300 cm^{-1} , 4900 cm^{-1} , 9300 cm^{-1} , 23820 cm^{-1} , 52600 cm^{-1}

Verre silicaté	Bingham, 2000	4800 cm ⁻¹ , 7500 cm ⁻¹ , 10000 cm ⁻¹
Verre silicaté (alcalino-terreux)	Bingham et al., 2002	4500 cm ⁻¹ , 10000 cm ⁻¹
Verre Na ₂ O-MgO-SiO ₂ et Na ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Carl, Gerlach et Rüssel, 2007	5000 cm ⁻¹ , 8350 cm ⁻¹ , 11250 cm ⁻¹

Jackson propose un mélange de coordinances pour Fe²⁺ dans les verres silicatés avec une minorité de sites [4] et une majorité de sites [5] (Jackson et al., 2005).

Pour ce qui concerne Fe³⁺, l'étude par spectroscopie Mössbauer de (Holland et al., 1999) conclue à un degré de covalence supérieure et une meilleure stabilité de la liaison Fe³⁺-O dans une structure vitreuse comparée à la liaison Fe²⁺-O.

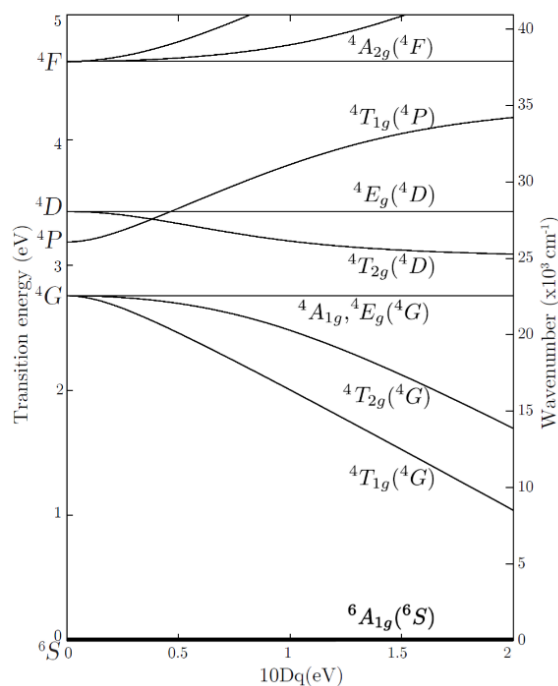


Figure 3-6, diagramme de Tanabe-Sugano pour Fe³⁺ dans une configuration octaédrique, (Vercamer, 2016).

Les bandes d'absorption de Fe³⁺ se situent dans le visible et l'UV (Glebov et Boulos, 2000). Elles sont localisées dans la gamme 14000-16000 cm⁻¹ pour une configuration tétraédrique et 11000-12000 cm⁻¹, suivi de 20700, 21500 et 28200 cm⁻¹ pour un octaèdre (Langer, Smith et Hålenius, 1982; Bingham et al., 2002). La figure 3-6 illustre le diagramme de Tanabe-Sugano pour Fe³⁺ dans une configuration octaédrique.

Le [tableau 3-8](#) regroupe les positions des bandes d'absorption de Fe^{3+} dans différents systèmes publiés dans la littérature.

Tableau 3-8, positions des bandes d'absorption de Fe^{3+} dans les différents systèmes.

Échantillon	Auteur	Positions des bandes
Orthose	Faye, 1969	20700 cm^{-1} , 22650 cm^{-1} , 24000 cm^{-1} , 26500 cm^{-1}
Yoderite verte	Abu-Eid, Langer et Seifert, 1978	15500 cm^{-1} , 16400 cm^{-1}
Yoderite violette	Langer, Smith et Hålenius, 1982	20700 cm^{-1} , 21500 cm^{-1} , 28200 cm^{-1}
Verre sodocalcique	Ades, Toganidis et Traverse, 1990	13565 cm^{-1} , 17416 cm^{-1} , 20135 cm^{-1} , 22563 cm^{-1} , 24245 cm^{-1} , 26307 cm^{-1}
Verre silicaté	Hannoyer et al., 1992	11200 cm^{-1} , 15600 cm^{-1} , 16800 cm^{-1} , 20500 cm^{-1} , 22500 cm^{-1} , 23000 cm^{-1} , 24200 cm^{-1} , 24300 cm^{-1} , 26600 cm^{-1}
Verre Na_2O - CaO - MgO - SiO_2	Glebov et Boulos, 1998	21260 cm^{-1} , 22600 cm^{-1} , 24130 cm^{-1} , 26450 cm^{-1} , 44850 cm^{-1}
Verre silicaté	Bingham, 2000	16000 cm^{-1} , 20000 cm^{-1} , 23000 cm^{-1} , 24200 cm^{-1} , 26300 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} (TCIV bande)
Verre alcalins- alkalino-terreux- silice	Bingham et al., 2002)	11000 - 12000 cm^{-1} , 14000 - 16000 cm^{-1}
Verre Na_2O - MgO - SiO_2 et Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2	Carl, Gerlach et Rüssel, 2007	20000 cm^{-1} , 22500 cm^{-1} , 24000 cm^{-1} , 26000 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} (TCIV bande)
SiO_2 - R_2O - $R'O$ R=Li, Na, K R'=Mg, Ca, Sr, Ba	Bingham et al., 2014	15500 cm^{-1} , 16800 cm^{-1} , 20500 cm^{-1} , 23000 cm^{-1} , 24500 cm^{-1} , 26300 cm^{-1}

La figure 3-7 (Bingham et al., 2014) montre les positions des bandes de Fe^{3+} dans la gamme $3000\text{-}27000\text{ cm}^{-1}$. Dans ces échantillons, la totalité du Fe est transformée en Fe^{3+} , le résultat est confirmé par la spectroscopie d'absorption de rayons X près du front. Dans ces deux verres ($60\text{SiO}_2\cdot 20\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{MgO}\cdot [+0,2\text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$ et $60\text{SiO}_2\cdot 20\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{BaO}\cdot [+0,2\text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$), les bandes d'absorption de Fe^{3+} se situent au-dessus de 15000 cm^{-1} , on n'observe pas de bande d'absorption entre $4000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ pour les deux verres. Ces spectres prouvent que les bandes à 5000 cm^{-1} et 10000 cm^{-1} des figures 3-3 et 3-4 peuvent être attribuées à l'ion Fe^{2+} .

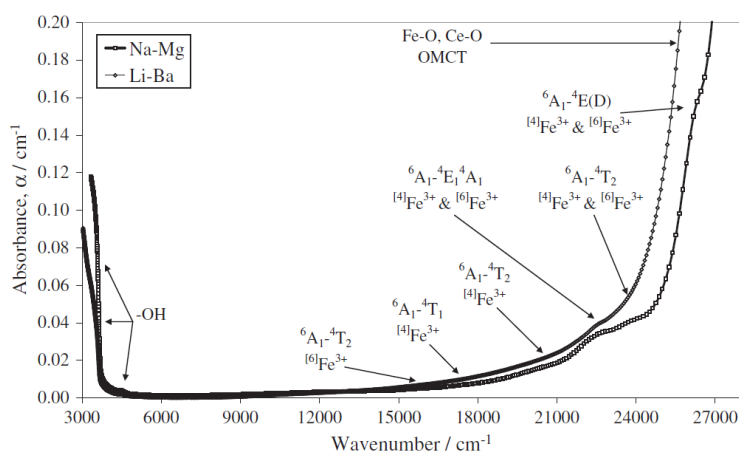


Figure 3-7, absorbances des verres $60\text{SiO}_2\cdot 20\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{MgO}\cdot [+0,25\text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$ et $60\text{SiO}_2\cdot 20\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{BaO}\cdot [+0,25\text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3]$ (Bingham et al., 2014).

Transfert de charge d'intervalence (TCIV)

Le transfert de charge d'intervalence contribue aussi à l'absorption, il implique un échange électronique entre des ions métalliques voisins (recouvrement d'orbitales électroniques) dans différents états d'oxydation ($\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$).

(Bingham, 2000) a attribué la bande centrée autour de 16000 cm^{-1} ayant une largeur de 4000 cm^{-1} à ce type de transition impliquant Fe^{2+} et Fe^{3+} . Par simulation numérique, (Ookawa et al., 1997) a montré l'existence d'une bande située aux environs de 14500 cm^{-1} ; cette bande se renforce lorsque la concentration en fer augmente. Les auteurs attribuent cette bande à l'interaction $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$.

Une étude menée sur différents minéraux contenant du fer a aussi permis à (Burns, 1993) de montrer que ces bandes sont localisées dans la zone $14000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$.

Absorption polaronique

Comme le montre la [figure 3-8](#) illustrant l'émittance spectrale normale de la magnésie, un phénomène d'opacification peut intervenir dans la zone de transparence d'un oxyde diélectrique même en l'absence d'un élément colorant. On observe en effet une augmentation rapide du niveau d'émission dans la gamme spectrale située au-delà de 3000 cm^{-1} pour des températures supérieures à 2000 K . Le phénomène est activé thermiquement, ce qui explique que le niveau s'élève de 0 à 0,4 sur quelques centaines de degrés. ([Eckes, 2012](#)) a montré que ce phénomène d'opacification est le fruit de la présence de polarons (couplage électron-phonon) dans le milieu et que leur apparition est favorisée par des structures où le cation adopte un environnement octaédrique. Son intensité peut fortement varier d'un composé à l'autre. Les composés étudiés dans la thèse présentent ce type d'absorption uniquement à haute température. Mais ce n'est pas une règle générale puisque beaucoup de composés présentant une non stœchiométrie en oxygène, comme $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+d}$, sont le siège d'absorptions polaroniques extrêmement intenses ([Rousseau et al., 2005](#)). Ces matériaux, souvent appelés oxydes noirs, voient leur comportement optique complètement dominé par la réponse polaronique.

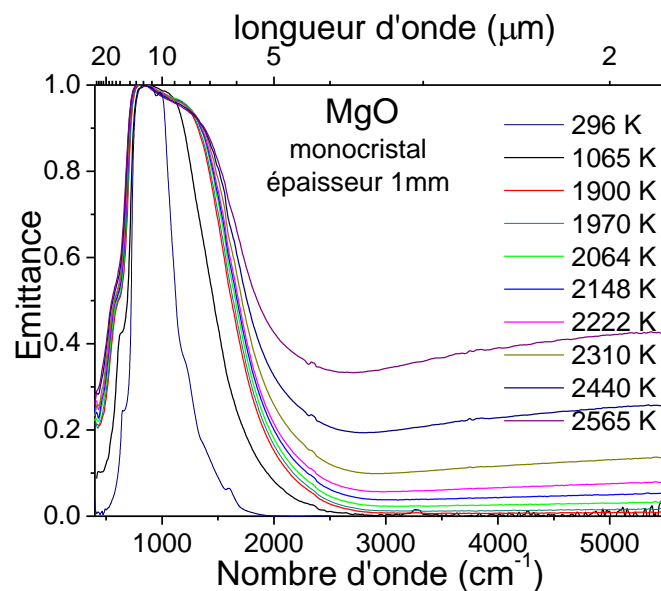


Figure 3-8, émittance de MgO en fonction de la température ([Brun, 2003](#)).

Il est aussi connu que dans les verres, les métaux de transition peuvent former des clusters. ([Tomozawa et al., 1982](#)) a étudié l'évolution de la température d'immiscibilité de verres $10\text{Na}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ incluant 0,5 mol% d'oxyde du fer en fonction des conditions de synthèse. Un minimum de température d'immiscibilité est observé pour un ratio $\text{Fe}^{2+}/\sum\text{Fe}$

d'environ 10%. L'auteur a conclu à la formation préférentielle de paires antiferromagnétiques $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ dans ces composés et que cette tendance est diminuée lorsque les verres présentent un mélange de valence. (Montenero et al., 1986) conclue également à la formation de clusters de Fe^{3+} et la présence d'une interaction entre les ions Fe^{2+} et les groupes de Fe^{3+} dans le système $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ dopé avec de l'oxyde du fer.

Pour des fortes concentrations en fer, les verres se comportent comme des semi-conducteurs amorphes. La conduction dans ces composés est décrite en termes de saut d'électrons entre Fe^{2+} et Fe^{3+} voisins. Dans les verres contenant des clusters du fer, l'électron peut facilement se déplacer sur une chaîne de cluster impliquant de fortes interactions et une succession de Fe^{2+} et Fe^{3+} (Mandal et Ghosh, 1999; Reis et al., 2007). Les porteurs de charge adoptent un comportement polaronique qui est à l'origine de l'opacification de ces systèmes.

(Weigel et al., 2008) montrent que pour un verre de composition $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ il existe 3 types de populations. L'espèce dominante, correspondant à des Fe^{3+} en position [4], est distribuée aléatoirement. Les deux autres populations sont des Fe^{2+} et Fe^{3+} situés dans des environnements de type [5] qui tendent à se ségréger pour former des chenaux. Elle a souligné que les observations TEM (*Transmission Electron Microscopy*) ne détectent pas les hétérogénéités chimiques ou cristallines dans le verre $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Des simulations par raffinement de la structure utilisant une forme de potentiel empirique suggèrent que les polyèdres $\text{FeO}[5]$ isolés ont tendance à favoriser une connectivité impliquant une arrête (i.e., figure 3-9).

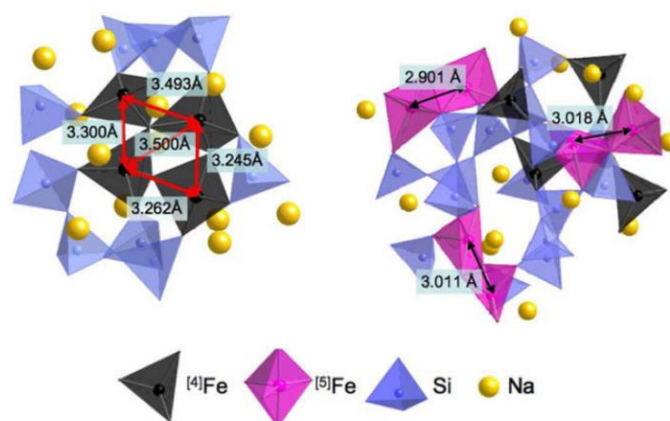


Figure 3-9, la structure à distance moyenne autour de Fe, quand Fe dans les sites tétraédriques (à gauche) et à 5 coordonnées (à droite), dérivés des simulations EPSR, d'après (Weigel et al., 2008).

La présence de groupes de valences mixtes ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) favorise les sauts d'électrons et constituent des voies pour le transport de charges. Les clusters de Fe sont à l'origine de comportements inhabituels qui impactent fortement les propriétés magnétique, optique, électronique et thermodynamique (Weigel et al., 2008).

Conclusion

Les résultats de la littérature montrant l'influence de l'état redox, la présence de différentes coordinances et l'existence de clusters Fe-Fe, illustrent la complexité et la forte variabilité de la structure locale des verres contenant du fer et soulignent l'importance des conditions et de l'histoire thermique à l'origine de leur élaboration. (Nasrazadani et Raman, 1993) ont également montré que la formation de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à partir de Fe_3O_4 , peut être réalisée à basse température depuis 150°C (423K). Des recuits jusqu'à 700°C (973K) montrent que la transformation peut se faire en moins de 5 minutes. Le changement n'est néanmoins ni direct, ni complet; il intervient après le passage par une phase intermédiaire relativement stable $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ incluant un mélange de valence. Cette structure intermédiaire subsiste en partie même après plusieurs heures de traitement thermique. La souplesse du fer en termes de valence et d'environnements occupés explique son caractère versatile. De plus, sa grande mobilité en comparaison de celle du réseau aluminosilicate explique que des modifications importantes de son environnement et donc des propriétés associées peuvent aussi intervenir bien en dessous de T_g . Le spectre d'absorption des verres est ainsi fortement impacté par la présence de cations $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ même en faible quantité (0,2-0,5 mol%) (Carl, Gerlach et Rüssel, 2007). De façon générale, l'introduction du fer dans un verre amène souvent à une complexification de sa structure qui s'exprime notamment à travers sa réponse optique.

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier le fer dans ces structures, comme l'analyse chimique par voie humide, la spectroscopie Mössbauer, la diffraction de neutrons, la photoluminescence et la spectroscopie d'absorption. Même en couplant les résultats obtenus avec ces différents instruments, notre connaissance de la microstructure de ces verres reste aujourd'hui largement incomplète.

L'étude des échanges thermiques par rayonnement des verres étudiés dans le cadre de ce travail doit permettre de mieux comprendre l'impact du fer sur les propriétés optiques de ces systèmes et plus particulièrement sur la dépendance spectrale de leur coefficient d'absorption. La détermination de cette grandeur est par ailleurs essentielle à la réalisation de mesures de température sans contact sur ces composés. L'extraction des indices optiques sera réalisée à

l'aide du logiciel FOCUS (De Sousa Meneses, Malki et Echegut, 2006a; 2006b; De Sousa Meneses et al., 2013; 2014) via l'utilisation d'un modèle de fonction diélectrique adapté à l'analyse des spectres d'émission de ces verres mesurés sous incidence normale (Fig. 3-10).

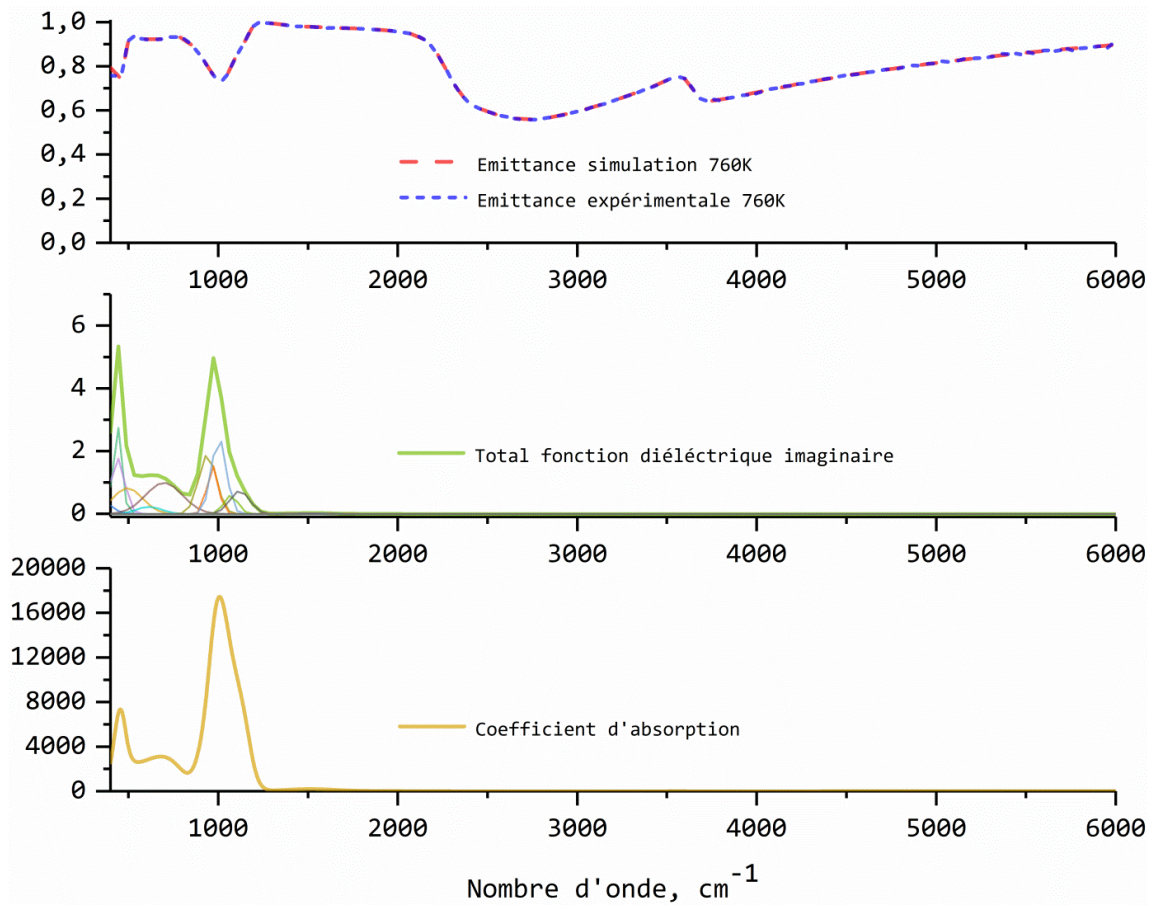


Figure 3-10, résultats de l'ajustement d'un spectre d'émission à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique.

3.2 Interaction rayonnement matière

Dans cette partie, nous allons décrire les principaux mécanismes microscopiques à l'origine de l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière. L'étude de cette interaction nous permettra d'établir les différentes expressions mathématiques permettant de relier les grandeurs intrinsèques décrivant le comportement optique de la matière aux grandeurs mesurées telles que la réflexion, la transmission et l'émission.

3.2.1 Equations de Maxwell et fonctions optiques

Les équations de Maxwell décrivent la propagation d'un rayonnement électromagnétique dans un milieu. Dans leur formulation générale, elles s'écrivent:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 3-1$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad 3-2$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad 3-3$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad 3-4$$

Où \vec{E} , \vec{H} , \vec{D} et \vec{B} sont, respectivement, le champ électrique, le champ magnétique, le déplacement électrique et l'induction magnétique. t représente le temps, \vec{J} correspond à la densité de courant et ρ désigne la densité volumique de charges libres.

Pour un milieu linéaire et isotrope,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \vec{E} \quad 3-5$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad 3-6$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad 3-7$$

Dans les équations précédentes, $\varepsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ constitue la permittivité électrique du vide, $\tilde{\varepsilon}$ représente la fonction diélectrique, μ la perméabilité magnétique, σ désigne la conductivité électrique.

L'interaction entre le champ électrique incident et la matière induit une polarisation \vec{P} du milieu qui dépend de sa susceptibilité électrique $\tilde{\chi}$:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} \quad 3-8$$

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi} \quad 3-9$$

Cette grandeur peut être décomposée sous la forme d'une somme intégrant plusieurs contributions:

$$\tilde{\chi} = x_{elec} + x_{plas} + x_{ph} + x_{relax} + \dots \quad 3-10$$

x_{elec} prend en compte la contribution liée aux transitions électroniques, x_{plas} correspond à la réponse d'un plasmon qui regroupe l'influence des oscillations collectives des charges libres,

x_{ph} représente l'apport des vibrations de réseau (phonons polaires) et x_{relax} intègre les phénomènes de relaxation.

La figure 3-11 illustre les différentes contributions à la partie réelle de la fonction diélectrique dans différentes gammes spectrales.

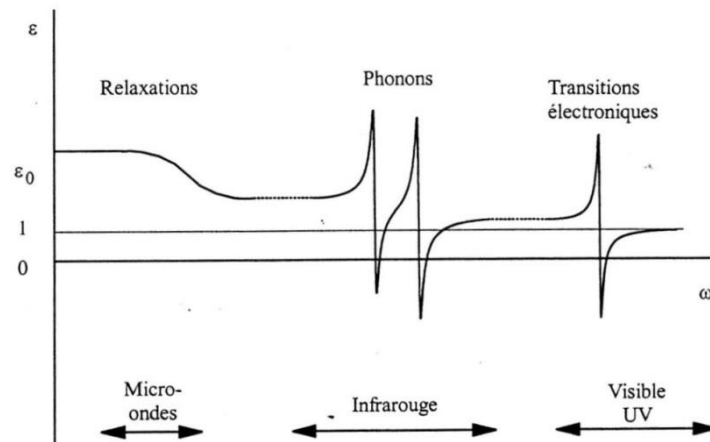


Figure 3-11, illustration de différentes contributions à la partie réelle de la fonction diélectrique.

La fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$ permet de décrire la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau diélectrique. Dans le cas d'un milieu absorbant, cette grandeur devient complexe et est composée d'une partie réelle (ϵ') et d'une partie imaginaire (ϵ'') décrivant respectivement les phénomènes de dispersion et d'absorption de l'onde au sein du milieu:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i \epsilon'' \quad 3-11$$

L'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ peut se déduire de la fonction diélectrique en utilisant la relation suivante:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad 3-12$$

n est l'indice de réfraction et k représente le coefficient d'extinction.

En combinant les équations, il est possible de déterminer l'ensemble de ces grandeurs à partir de la connaissance des autres:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad 3-13$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad 3-14$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}} \quad 3-15$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_1'^2} - \epsilon_1'}{2}} \quad 3-16$$

Comme nous venons de le voir, la fonction diélectrique d'un matériau est une grandeur particulièrement riche en information dans le domaine de l'infrarouge. La reproduction des spectres d'émission via l'utilisation de modèles de fonction diélectrique permet d'étudier l'évolution des mécanismes microscopiques à l'origine de l'absorption. Il reste à établir les relations entre cette quantité et les grandeurs mesurées.

3.2.2 Lois de Kirchhoff et grandeurs expérimentales

Afin d'établir le lien entre l'émittance spectrale directionnelle qui caractérise l'aptitude d'un matériau à produire un rayonnement thermique et la fonction diélectrique, nous allons introduire tout d'abord les deux lois de Kirchhoff.

Considérons un échantillon homogène et semi-transparent, taillé sous la forme d'une lame à faces parallèles optiquement polies. Lorsque le faisceau incident interagit avec le milieu, une partie est réfléchiée, une autre est transmise et le reste est absorbé (Fig. 3-12).

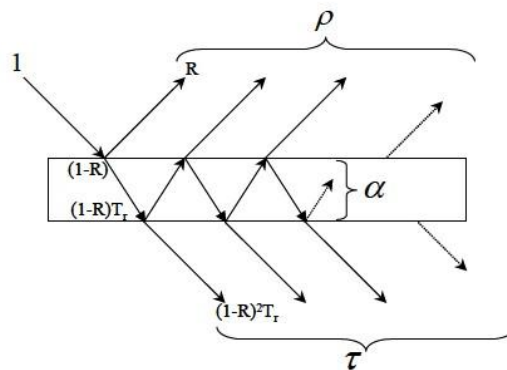


Figure 3-12, réflexion, transmission et absorption dans une lame à faces parallèles.

Dans la figure 3-12 précédente, ρ représente la réflectance spectrale directionnelle, τ désigne la transmittance spectrale directionnelle et α indique l'absorptance spectrale directionnelle.

La première loi de Kirchhoff (ou Kirchhoff-Drapper) stipule que l'absorptance spectrale directionnelle est égale à l'émittance spectrale directionnelle E sous condition de l'équilibre thermodynamique:

$$E(\sigma, T, \theta) = \alpha(\sigma, T, \theta) \quad 3-17$$

La première loi de Kirchhoff est valable quelle que soit la température du milieu environnant pour peu que la distribution des états du matériau soit une distribution d'équilibre thermique.

Cette première loi de Kirchhoff est d'une importance capitale puisqu'elle prédit à elle seule que les mécanismes à l'origine de l'absorption du rayonnement sont aussi ceux qui régissent l'émission de rayonnement.

Si l'on ajoute à cela, le bilan d'énergique effectué sur la lame à faces parallèles:

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \rho(\sigma, T, \theta) + \tau(\sigma, T, \theta) = 1, \quad 3-18$$

Nous obtenons la seconde loi Kirchhoff qui relie l'émittance d'un matériau à sa réflectance et sa transmittance:

$$E(\sigma, T, \theta) = 1 - \rho(\sigma, T, \theta) - \tau(\sigma, T, \theta) \quad 3-19$$

Les relations de Fresnel permettent d'évaluer la réflectivité à l'interface R sous incidence normale:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon}-1}{\sqrt{\epsilon}+1} \right|^2 \quad 3-20$$

Pour une lame d'épaisseur d , le facteur d'atténuation δ est donné par:

$$\delta = e^{-Kd} \quad 3-21$$

Dans l'expression précédente, $K = 4k\pi\sigma$ représente le coefficient d'absorption du matériau. Ces deux grandeurs et la prise en compte des réflexions multiples ayant lieu au sein de la lame permettent d'évaluer les expressions de la réflectance et de la transmittance sous incidence normale. Ces facteurs s'expriment à l'aide des fonctions optiques via les formules suivantes (Siegel & Howell, 1992):

$$\rho = R(1 + \tau \cdot \delta) \quad 3-22$$

$$\tau = \frac{(1-R)^2 \cdot \delta}{1-R^2 \delta^2} \quad 3-23$$

L'application de la seconde loi de Kirchhoff mène finalement à l'expression de l'émittance spectrale normale:

$$E = \frac{(1-R)(1-\delta)}{1-R\delta} \quad 3-24$$

Cette dernière formule établit donc la relation directe entre l'émittance spectrale normale et la fonction diélectrique, pour un matériau optiquement poli, homogène, à faces parallèles et d'épaisseur donnée d . Elle traduit le lien étroit qui existe entre émission de chaleur par rayonnement et propriétés optiques et prouve que ce sont les mêmes mécanismes qui pilotent l'émittance et l'absorption de rayonnement.

Théoriquement il apparaît donc possible de simuler un spectre d'émittance spectrale à partir d'un modèle de fonction diélectrique pour peu que celui-ci prenne en compte correctement tous les mécanismes à l'origine de l'émission dans la gamme spectrale considérée.

3.3 Techniques de mesure

Nous avons sélectionné l'émittance spectrale normale comme principale grandeur expérimentale pour mener cette étude. Cette grandeur permet en effet de remonter à l'ensemble des propriétés optiques du matériau et d'extraire des informations sur les origines des mécanismes d'émission du rayonnement. La spectroscopie infrarouge permet l'acquisition de cette grandeur via deux voies différentes, une méthode indirecte et une méthode directe.

3.3.1 Méthode de mesure indirecte

La méthode indirecte est basée sur la seconde loi de Kirchhoff (équation 3-19), on peut en effet obtenir l'émittance à partir des mesures de transmittance et réflectance.

$$E(\sigma, T, \theta) = 1 - \rho(\sigma, T, \theta) - \tau(\sigma, T, \theta) \quad 3-25$$

Au laboratoire CEMHTI, cette méthode (Fig. 3-13) a été utilisée par (Bleux et al., 1994) pour caractériser des verres jusqu'à des températures de 1200K. (Rozenbaum et al., 1999) a aussi présenté des mesures réalisées sur un échantillon silice jusqu'à 1273K. La thèse de (Brun, 2003) présente différents dispositifs basés sur cette technique.

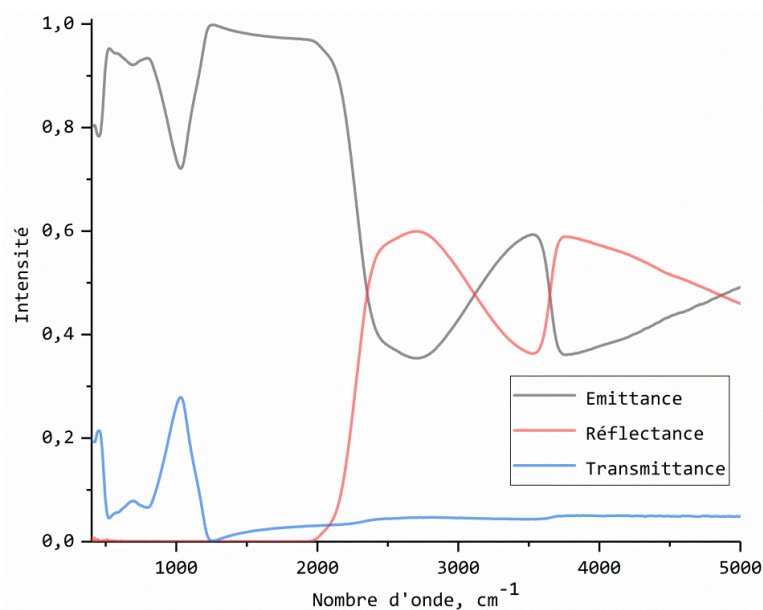


Figure 3-13, évaluation de l'émittance à partir de la réflectance et de la transmittance.

La méthode de mesure indirecte de l'émittance est intéressante à basse température car elle permet de caractériser les matériaux sur une gamme spectrale beaucoup plus large que celle accessible via la méthode directe dont la gamme spectrale est limitée par l'étendue de la loi Planck à la température de mesure. En revanche, avec l'élévation de la température, le rayonnement propre de l'échantillon vient s'ajouter au rayonnement de la source utilisée pour effectuer la mesure. Cela rend délicat le traitement des données et finit par saturer les détecteurs. A haute température, la mesure est difficilement réalisable. Une autre difficulté provient de la forme des échantillons, la mesure indirecte nécessite une géométrie ayant la forme d'une lame à faces parallèles. Toute déformation de la surface pouvant se produire au-dessus de la température de transition vitreuse ou au passage de la phase solide au liquide rend inopérante cette méthode. La méthode directe présentée dans la suite est davantage efficace à haute température et est peu sensible à la déformation de la surface des échantillons au cours d'une mesure.

La méthode indirecte a été utilisée dans le cadre de ce travail pour évaluer le comportement à température ambiante de différentes compositions.

3.3.2 Méthode de mesure directe

Les méthodes directes sont toutes basées sur la définition de l'émittance, c.-à-d. la mesure dans des conditions identiques du rapport du flux radiatif émis autour d'une direction par un échantillon et de celui émis par un corps noir de même température.

Plusieurs types de configurations expérimentales ont été publiés ces dernières années. (Lee, Ramsey et King, 2013) ont utilisé ce type de méthode pour mesurer in-situ l'émittance pendant le chauffage et le refroidissement. Un micro-four cylindrique spécifique a été développé pour réaliser ces mesures. Le rayonnement thermique émis par échantillon est collecté par un miroir et envoyé vers un spectromètre afin d'être analysé. L'avantage de cette configuration est qu'elle est capable d'ajuster la température de l'échantillon à la température ciblée. En revanche, le système utilise une pastille d'oxyde de cérium (Ruff et al., 1997) à la place d'un corps noir. La limitation de ce dispositif vient d'une part de cette référence dont l'émittance n'est proche de 1 que dans la zone 6-16 micromètre ($1667-625 \text{ cm}^{-1}$). D'autre part, les conditions de mesure des flux ne sont pas rigoureusement identiques pour l'échantillon et la référence.

La configuration de mesure utilisée dans cette thèse est illustrée sur la [figure 3-14](#). Cette configuration inclue deux spectromètres infrarouges à transformée de Fourier, une source de chauffage par Laser CO₂ et une enceinte échantillon. Il permet de réaliser des mesures d'émittance sur une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain jusqu'à visible (50-17000 cm⁻¹), de la température ambiante jusqu'à plus de 2500K en utilisant la méthode directe.

Les deux spectromètres sont des Vertex 70 et Vertex 80v commercialisés par la société Bruker. Le Vertex 70 permet de couvrir une gamme de mesure allant de 15 à 28000 cm⁻¹ en utilisant différents détecteurs et séparatrices, il travaille sous air purgé. Le Vertex 80v travaille sous vide et permet de réaliser des mesures entre 10 et 50000 cm⁻¹.

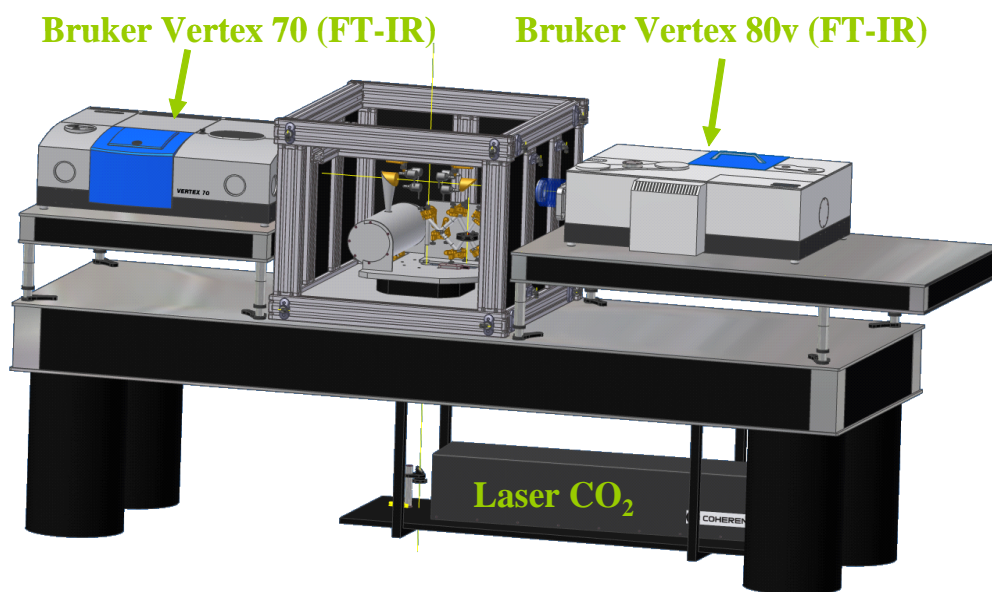


Figure 3-14, instrument de mesure de spectres d'émission du CEMHTI.

Un laser CO₂ (Diamond K500, Coherent Inc.) a été utilisé comme moyen de chauffage. Le profil Gaussien de son faisceau a un diamètre de 12 mm à 1/e². Il permet de chauffer localement l'échantillon en maintenant un environnement relativement froid afin de minimiser la présence de flux parasites. L'homogénéité du chauffage est essentielle pour ce type de mesure, le faisceau laser est donc divisé en deux parties de même intensité par une séparatrice. Deux miroirs permettent ensuite de diriger les deux parties du faisceau sur les deux faces de l'échantillon. Le chauffage haut et bas de l'échantillon permet de s'affranchir des gradients axiaux. La [figure 3-15](#) montre la configuration optique utilisée pour le chauffage par laser.

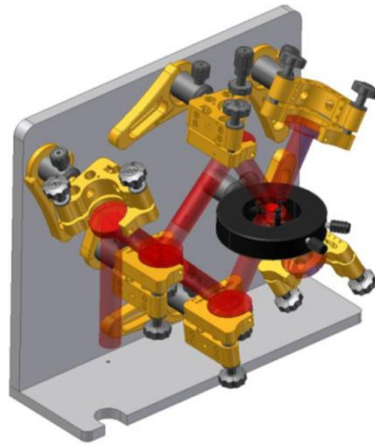


Figure 3-15, platine de chauffage utilisant un laser CO₂.

Le profil Gaussien du laser CO₂ conduit inévitablement à l'existence de gradients radiaux (Fig. 3-16) qui peuvent être plus ou moins importants en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon.

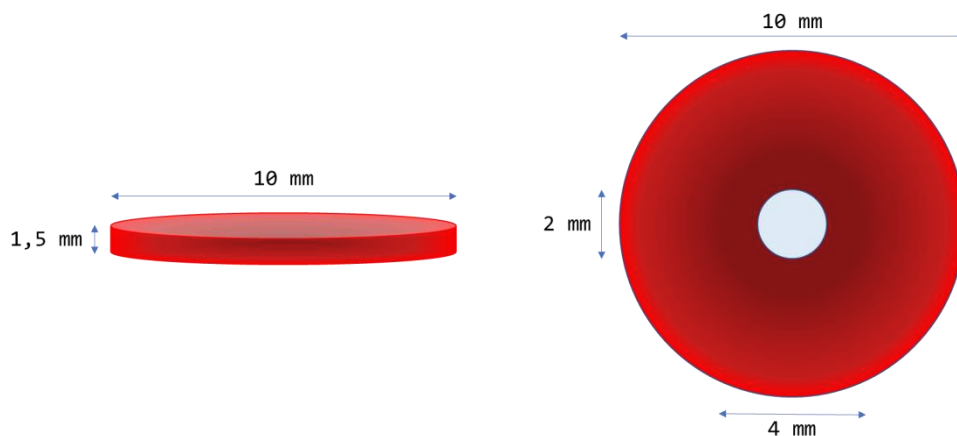


Figure 3-16, forme typique des échantillons utilisés pour la mesure. (Épaisseur: 1,5 mm; diamètre d'échantillon: 10 mm; diamètre de la zone de la température homogène chauffée par laser: 4 mm; diamètre du point de la mesure: 2 mm).

Pour éviter que ces gradients impactent la qualité des mesures, on s'assure que le rayonnement thermique mesuré ne provient que d'un volume dont la température est homogène. Pour garantir une homogénéité suffisante, nous avons travaillé dans le cadre de cette thèse sur des échantillons de forme cylindre ayant une épaisseur de 1,5 mm. Une mesure par caméra infrarouge montre que pour ce type d'échantillon, la zone pour laquelle la température peut être considérée comme étant homogène est d'environ 4 mm de diamètre. Pour les mesures, nous avons sélectionné le flux provenant d'un spot de 2 mm de diamètre (Fig. 3-16) au centre de l'échantillon.

L'instrument intègre aussi une enceinte purgée à l'air sec dans laquelle sont placés l'échantillon et la référence corps noir (Fig. 3-17). Le porte échantillon et la référence sont positionnés sur une platine rotative qui permet de les déplacer successivement sur la position de mesure. Cela permet d'acquérir les différents flux nécessaires à la détermination de l'émittance en maintenant une configuration optique identique. Le corps noir est un four Pyrox PY8 en chromite de lanthane (LaCrO_3) possédant une ouverture de 8 mm de diamètre. Il peut être utilisé jusqu'à 1800K; en pratique il est maintenu à 1280K pour assurer une excellente stabilité pendant les mesures.

Dans la suite, nous allons détailler la façon d'obtenir un spectre d'émission à partir des flux mesurés à l'aide de l'instrument. Les calculs sont basés sur la définition théorique de la grandeur, i.e., le rapport entre la luminance spectrale de l'échantillon (L) mesurée sous incidence normale et celle (L^0) du corps noir (équation 3-26).

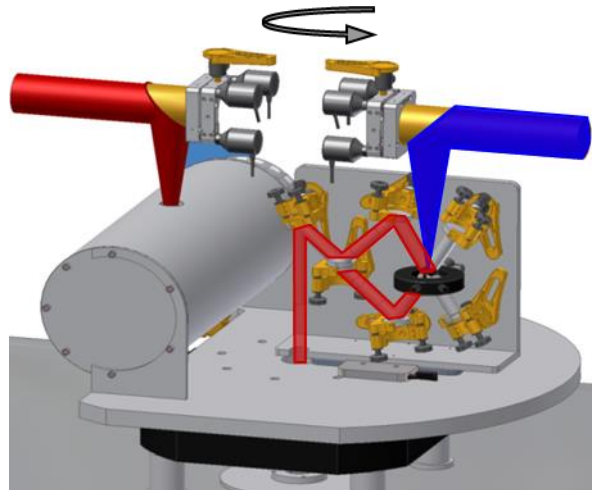


Figure 3-17, les trois positions de mesure: l'échantillon, corps noir et ambiante.

$$E(\sigma, T) = \frac{L(\sigma, T)}{L^0(\sigma, T)} \quad 3-26$$

Cependant, les conditions de mesures (Rozenbaum, 1999) nécessitent des corrections dues à l'environnement. En effet, l'instrument étant placé dans une pièce climatisée à 22°C (295K) et les spectromètres qui le composent étant réglés à une température légèrement plus élevée, il y a une contribution instrumentale au rayonnement mesuré qui doit être soustraite pour un calcul correct du spectre d'émission. L'influence de ce rayonnement parasite n'impacte que la région spectrale située en dessous de 2500 cm^{-1} . Pour éliminer cette contribution, on applique une méthode utilisant trois interférogrammes (De Sousa Meneses, Malki et Echegut, 2006b). On note $S_e(T_e, T_a)$ le flux thermique mesuré sur la position échantillon, $S_{cn}(T_{cn}, T_a)$ le flux thermique mesuré sur la position corps noir et $S_a(T_a)$ le flux mesuré sur une position

intermédiaire intégrant seulement le rayonnement ambiant (parasite). T_e désigne la température de l'échantillon, T_{cn} représente la température du corps noir et T_a indique la température de l'environnement instrumental. La luminance spectrale du corps noir (L^0) est donnée par la loi de Planck (équation 3-27).

$$L^0(\sigma, T) = \frac{2hc^2\sigma^3}{e^{hc\sigma/kT}-1} \quad 3-27$$

Dans cette expression c , h , k désignent respectivement la vitesse de la lumière dans le vide ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), la constante de Planck ($6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) et la constante de Boltzmann ($1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$).

On peut alors écrire,

$$S_e(T_e, T_a) = S_p + f[E(T_e)L^0(T_e) + \rho(T_e)L^0(T_a) + \tau(T_e)L^0(T_a)] \quad 3-28$$

Où S_p correspond au flux parasite ne provenant pas du point focal où est placé l'échantillon, f est la fonction de transfert du système de mesure qui prend en compte le dispositif optique (angle solide, ouverture, grossissement...) et les pertes survenues entre le point focal et le détecteur. En appliquant la seconde loi Kirchhoff,

$$\rho(T_e)L^0(T_a) + \tau(T_e)L^0(T_a) = 1L^0(T_a) - E(T_e)L^0(T_a), \quad 3-29$$

L'expression devient:

$$S_e(T_e, T_a) = S_p + f[E(T_e)(L^0(T_e) - L^0(T_a)) + L^0(T_a)] \quad 3-30$$

Lorsque l'on place le corps noir sur le point de mesure à la place de l'échantillon et en prenant en compte une émittance du corps noir égale 1 ($\epsilon_{cn} = 1$), le flux mesuré devient:

$$S_{cn}(T_{cn}, T_a) = S_p + f[L^0(T_{cn})] \quad 3-31$$

Enfin, si la température de l'échantillon est égale à la température de l'environnement, nous obtenons la simplification suivante,

$$\rho(T_e)L^0(T_a) + \tau(T_e)L^0(T_a) + E(T_e)L^0(T_a) = L^0(T_a) \quad 3-32$$

$$S_a(T_a) = S_p + f[L^0(T_a)] \quad 3-33$$

Pour pouvoir éliminer le rayonnement parasite de l'environnement instrumental des flux mesurés pour l'échantillon et la référence corps noir, il est indispensable de connaître le sens des flux. Cette information est contenue dans les interférogrammes mesurés par les spectromètres. Le premier interférogramme (I_a) est enregistré avec les conditions de

l'équation 3-33, c'est l'interférogramme lié au rayonnement parasite ambiant, le second interférogramme (I_{cn}) est mesuré avec les conditions de l'équation 3-31, c'est l'interférogramme lié au rayonnement émis par la référence corps noir, le dernier interférogramme (I_e) correspondant à la situation décrite par l'équation 3-30, il s'agit de l'interférogramme lié au rayonnement de l'échantillon. Ces trois mesures constituent la base de la méthode à trois interférogrammes qui permet le calcul d'un spectre d'émission.

Dans le cas particulier où les interférogrammes sont acquis pour des températures identiques de référence de corps noir et d'échantillon, l'émittance de l'échantillon peut être obtenue en appliquant l'expression suivante:

$$E = \frac{TF(I_e - I_a)}{TF(I_{cn} - I_a)} \quad 3-34$$

Où TF désigne la transformée de Fourier.

L'équation 3-34 suppose la connaissance préalable de la température de l'échantillon et la capacité à la fixer avec précision au même niveau que celle de la référence corps noir. Ces conditions ne sont pas faciles à satisfaire en pratique pour les températures extrêmes étudiées dans ce travail. Pour se placer dans les meilleures conditions de stabilité, le four corps noir est maintenu à une température constante de 1280K pour les mesures dans l'infrarouge et 1680K pour le domaine du visible. Les spectres présentés dans cette thèse ont été renormalisés à partir des mesures réalisées sur une référence corps noir dont la température a été fixée à 1280K. Une différence de température entre l'échantillon et le four corps noir n'est pas un problème tant que l'on reste dans le domaine de linéarité des détecteurs; le calcul de l'émittance doit simplement apporter une correction supplémentaire afin de la prendre en compte. L'équation utilisée pour le calcul de l'émittance à partir des flux mesurés à des températures différentes a pour expression:

$$E = \frac{TF(I_e - I_a)}{TF(I_{cn} - I_a)} \cdot \frac{L_{cn}^0 - L_a^0}{L_e^0 - L_a^0} \cdot \varepsilon_{cn} \quad 3-35$$

L_{cn}^0 désigne la fonction de Planck à température du corps noir, L_a^0 correspond à la fonction de Planck à température ambiante et L_e^0 indique la fonction de Planck à la température d'échantillon. ε_{cn} représente l'émittance réelle du four corps noir, il est ajouté dans l'équation pour prendre en compte l'imperfection de la référence. La figure 3-18 illustre les spectres des flux bruts émis par l'environnement expérimental, le four corps noir et l'échantillon dans la gamme 400-5000 cm^{-1} .

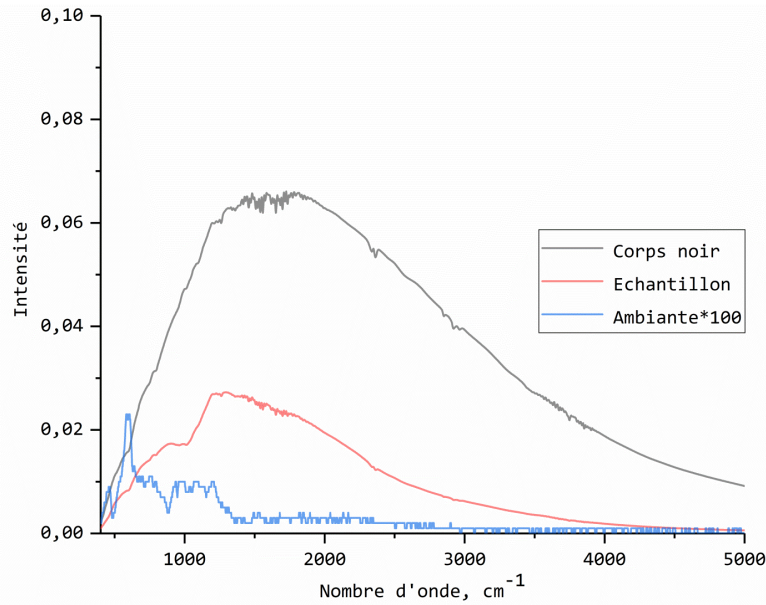


Figure 3-18, exemples de flux bruts acquis pour les trois positions de mesure: ambiance, échantillon et four corps noir.

Afin d'évaluer l'émissance de l'échantillon, il reste à déterminer la température de celui-ci. La détermination précise de la température au niveau du spot de mesure est un challenge qui ne peut être relevé que par une méthode de mesure sans contact. Pour la plupart des matériaux diélectriques polaires, il existe un nombre d'onde particulier, appelé point de Christiansen, pour lequel le milieu se comporte comme un quasi corps noir et ceci quelle que soit la température. Le dispositif de mesure est donc utilisé comme un pyromètre fonctionnant à cette fréquence particulière. Le point de Christiansen, correspond à un nombre d'onde pour lequel l'indice de réfraction du matériau n_σ est égal 1, et l'indice d'extinction k_σ est très petit devant l'unité (Smith, Jones et Chasmar, 1957; Bohren, Craig et Huffman, 1998). Pour ces valeurs particulières, il est aisé de vérifier que la réflectivité à l'interface donnée par l'équation suivante:

$$R(\sigma, T) = \frac{(n_\sigma - 1)^2 + k_\sigma^2}{(n_\sigma + 1)^2 + k_\sigma^2} \quad 3-36$$

devient négligeable ($R \approx 0$).

Cela n'implique que la réflectance donnée par les relations suivantes (Siegel et Howell, 2015):

$$\rho(\sigma, T, \theta) = R(1 + \tau \cdot \delta) \quad 3-37$$

$$\tau(\sigma, T, \theta) = \frac{(1-R)^2 \cdot \delta}{1-R^2 \delta^2} \quad 3-38$$

est aussi voisine de zéro au point de Christiansen. De même dans les mêmes conditions, la transmittance s'écrit:

$$\tau = \frac{(1-R)^2 \cdot \delta}{1-R^2 \delta^2} = \frac{\delta}{1} = \exp(-Kd) \quad 3-39$$

Au voisinage du point Christiansen, le coefficient d'absorption K reste suffisamment important pour que la transmittance soit aussi négligeable pour des épaisseurs usuelles:

$$\tau = \exp(-Kd) \approx 0 \quad 3-40$$

Pour les milieux silicatés, une épaisseur d'échantillon supérieure à 100 μm est généralement suffisante pour qu'ils soient opaques au point de Christiansen. L'application de la seconde loi de Kirchhoff montre en conséquence que leur émittance est très proche de l'unité, ce qui confirme leur comportement de quasi corps noir à cette fréquence. En fonction des matériaux, le point de Christiansen est compris entre 200 et 1600 cm^{-1} .

La [figure 3-19](#) montre un exemple de point Christiansen sur un spectre de réflexion. Il est situé à droite de la bande de réflexion de plus haute fréquence. La thèse de ([Eckes, 2012](#)) reporte que des études sur la fusion de l'alumine ou sur la transition de phase α - β du quartz ont permis de montrer l'incertitude sur la détermination de la température est inférieure à 1%.

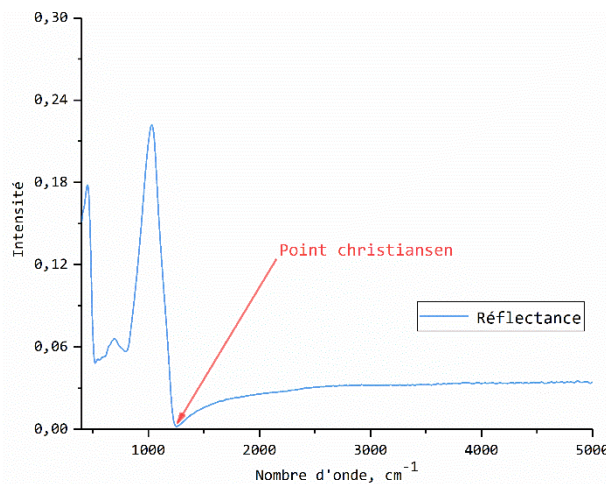


Figure 3-19, le point Christiansen sur la réflectance d'un échantillon Erebus poudre.

Ces spectres couvrant la gamme allant de 400 cm^{-1} à 10000 cm^{-1} (i.e., 25-1 μm) sont obtenus avec l'aide de différentes configurations optiques de l'instrument de mesure. La [figure 3-20](#) montre des résultats de mesure obtenus en appliquant la méthode de trois interférogrammes et en combinant les mesures réalisées à l'aide de différentes configurations optiques.

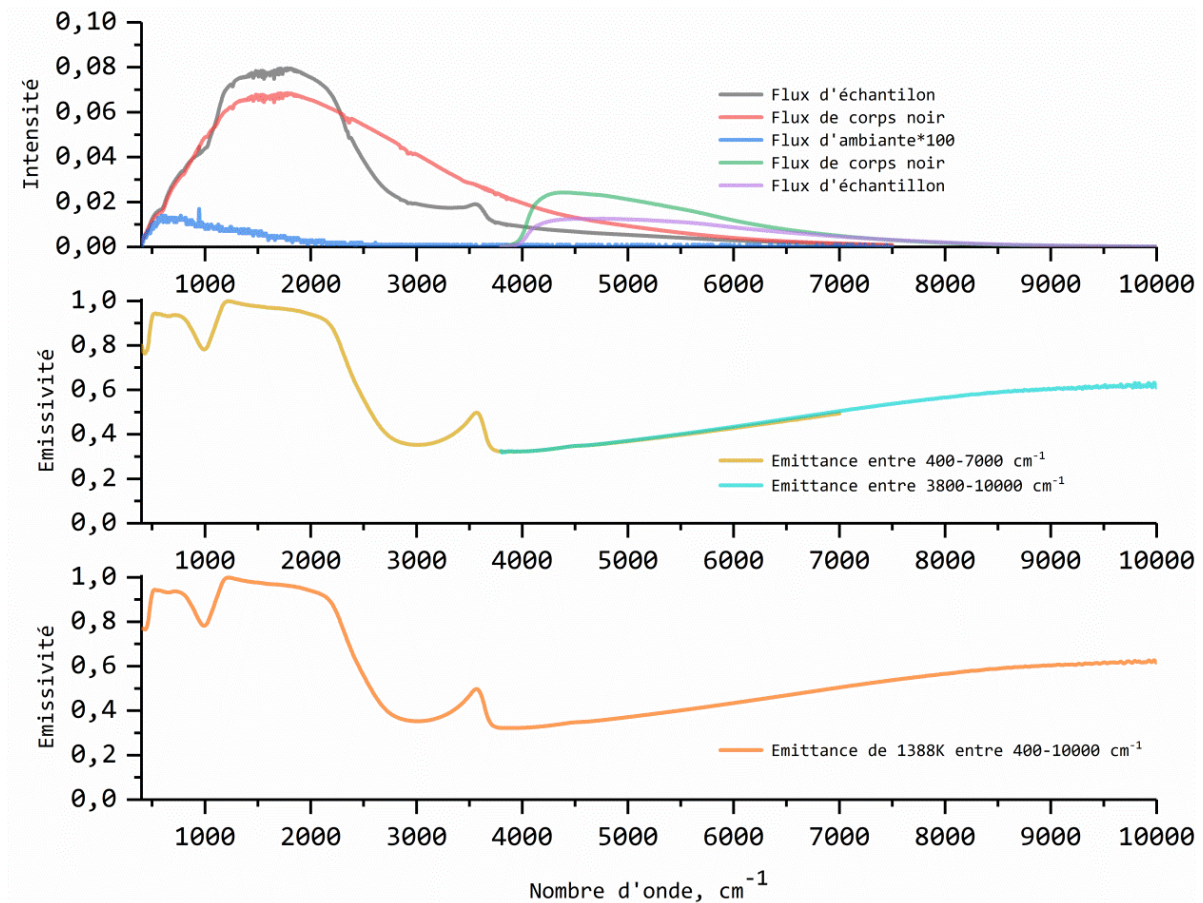


Figure 3-20, émittance à 1388K de l'échantillon Teide obtenu par la méthode de trois interférogrammes.

3.3.3 Méthodes directe et indirecte pour la mesure de l'émittance

Dans les parties précédentes, nous avons présenté deux façons de mesurer l'émittance. La première méthode dite *indirecte* est basée sur l'équation 3-19 (seconde loi de Kirchhoff) puisqu'elle repose sur la mesure des transmittance et réflectance. Cette technique est facilement mise en place à basse température, mais elle présente rapidement des limites aux températures élevées car les conditions de mesure et l'évolution de la forme de l'échantillon la rendent inopérante.

La méthode directe, basée sur le ratio des luminances mesurées pour l'échantillon et le corps noir (équation 3-26), devient particulièrement intéressante lorsque la première cesse de l'être. La limite de cette technique est la faible plage spectrale accessible aux basses températures qui est lié à l'étendue utile de la loi de Planck et au seuil de l'échantillon émis moins d'énergie à basse température, donc le détecteur ne peut pas fonctionner correctement. Nous ne

pouvons pas obtenir une émittance à basse température. Le spectre d'émittance utile est obtenu à une température supérieure de 600K.

Dans la [figure 3-21](#), nous avons présenté les émittances obtenir par méthode indirect et direct de trois échantillons (Syn-10Fe, Syn-5Fe et Syn-6ele). L'émittance d'indirect est obtenu à température ambiante, la différence de température entre les deux méthodes est environs 400K. Les lignes continues sont résultats de la méthode indirecte et les lignes discontinues sont résultats directs. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques dans l'ensemble de la gamme de mesure, dans la zone d'opacité ils sont bien accord, les différences situent dans la zone semi-transparente et transparente. La différence dans les trois échantillons autour de la bande O-H est due à la départe de H₂O de la surface pendant le chauffage, H₂O est évaporé quand la température est supérieure que 100°C (373K). La différence à partir de 4000 cm⁻¹ est due à l'erreur de mesure et défaut de détecteur à la fin de la gamme de la mesure.

Nous pouvons conclure les deux méthodes (directe ou indirecte) sont fidèles, le résultat indirect peut utiliser comme un résultat supplémentaire à température ambiante.

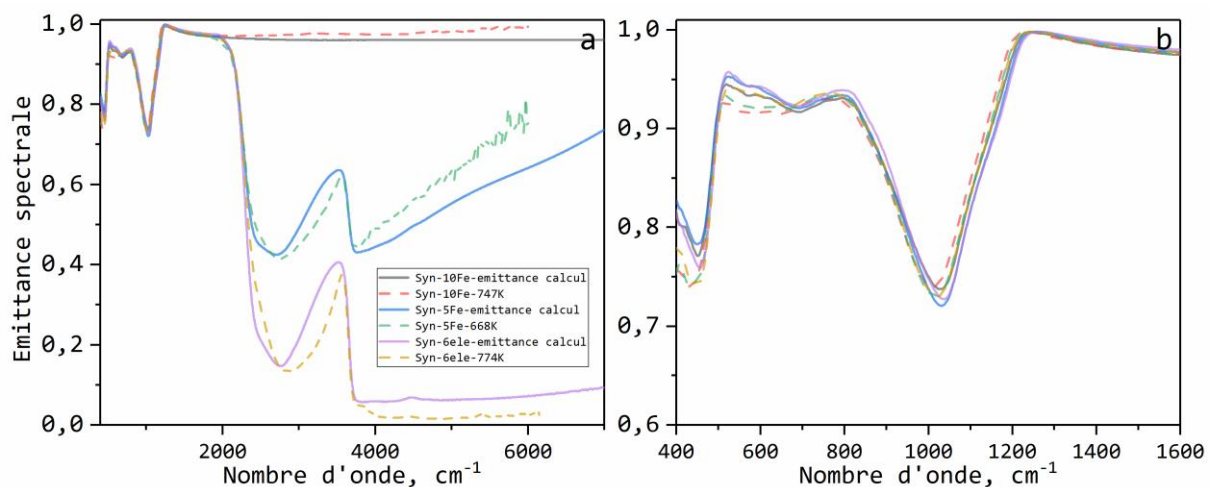


Figure 3-21, comparaison entre l'émittance obtient par méthode direct et indirect, contient l'échantillon Syn-10Fe, Syn-5Fe et Syn-6ele, a) comparaison entre 400-7000 cm⁻¹; b) comparaison entre 400-1600 cm⁻¹.

4. Résultats expérimentaux

Ce chapitre présente les résultats de mesure de l'émittance spectrale normale de tous les échantillons décrits dans le chapitre 2. La procédure suivie pour la caractérisation des échantillons consiste lors d'un premier chauffage à acquérir leur réponse depuis la température ambiante jusqu'à la phase liquide haute température. Les échantillons subissent ensuite différents traitements thermiques en fonction de leur état physique et de leur réponse. Ces mesures complémentaires nous permettront d'illustrer l'influence de l'histoire thermique sur leur comportement émissif.

La présentation des spectres des trois échantillons naturels (Erebus-total, Erebus-matrice et Teide-total) prélevés sur le site de deux volcans va permettre de montrer l'existence de comportements en émission très différents. La dépendance en température de l'émittance de l'échantillon Erebus-total montre une évolution rapide et très forte de son amplitude aux environs de 900K. Un saut brutal d'émittance (de 0,7 à 0,95) est en effet déclenché pendant le chauffage amenant vers un pouvoir émissif de l'échantillon proche de celui du corps noir. Les tests réalisés dans les mêmes conditions pour l'échantillon Teide-total montrent une évolution différente, aucun saut d'émittance n'ayant été observé. En ce qui concerne l'échantillon Erebus-matrice, l'observation d'une émittance très élevée à basse température indique aussi un comportement différent de ceux des deux autres échantillons.

Pour comprendre ces différences notables de comportement au niveau des propriétés thermo-radiatives, une série d'échantillons synthétiques ne contenant pas du fer a été synthétisée. Les compositions des échantillons: Syn-4ele, Syn-5ele, Syn-6ele, Syn-7ele, de complexité croissante ont été choisies pour s'approcher progressivement de la composition de l'échantillon Erebus-total. Les résultats des mesures indiquent que les 7 éléments ne sont pas à l'origine du saut d'émittance observé pour l'échantillon naturel.

Pour vérifier et comprendre l'influence du fer, plusieurs échantillons ayant différentes teneurs en FeO* (3, 5 et 10 pd%) ont aussi été élaborés et caractérisés. Les résultats confirment le rôle clef du fer et son influence sur la valeur de l'émittance des échantillons dans le domaine de nombres d'onde situés au-dessus de 3000 cm⁻¹.

Cette partie intègre également des mesures réalisées sur trois échantillons cristallins ou contenant des cristaux, deux échantillons étant d'origine naturelle et le dernier ayant été

fabriqué à partir de la poudre issue de la roche prélevée sur le site de l'Erebus. Les résultats permettront de montrer l'influence de la microstructure.

4.1 Echantillon Teide-total

L'échantillon Teide-total provient du volcan Teide (Tenerife, îles Canaries, Espagne). Les éléments présents dans sa composition chimique sont reportés dans le [tableau 2-3](#), il contient environ 3 pd% de FeO*.

L'échantillon a été chauffé sur ses 2 faces à l'aide d'un laser CO₂ depuis la température ambiante jusqu'à 2164K. L'évolution en température de son spectre d'émission est illustrée sur la [figure 4-1](#); l'ordre et les paliers de température utilisés pour les mesures sont présentés dans la [figure 4-2](#). Les spectres obtenus à basse température sont limités vers les grands nombres d'onde car l'échantillon ne rayonne pas suffisamment d'énergie dans cette gamme pour pouvoir dépasser le seuil de détection de l'instrument. Les résultats de mesure obtenus pour l'émittance spectrale normale ont été divisés en deux parties pour faciliter la lecture et montrer des différences d'évolution. La partie 1 présente les températures basses allant de 522K à 1413K et la partie 2 intègre les plus hautes températures de la phase liquide.

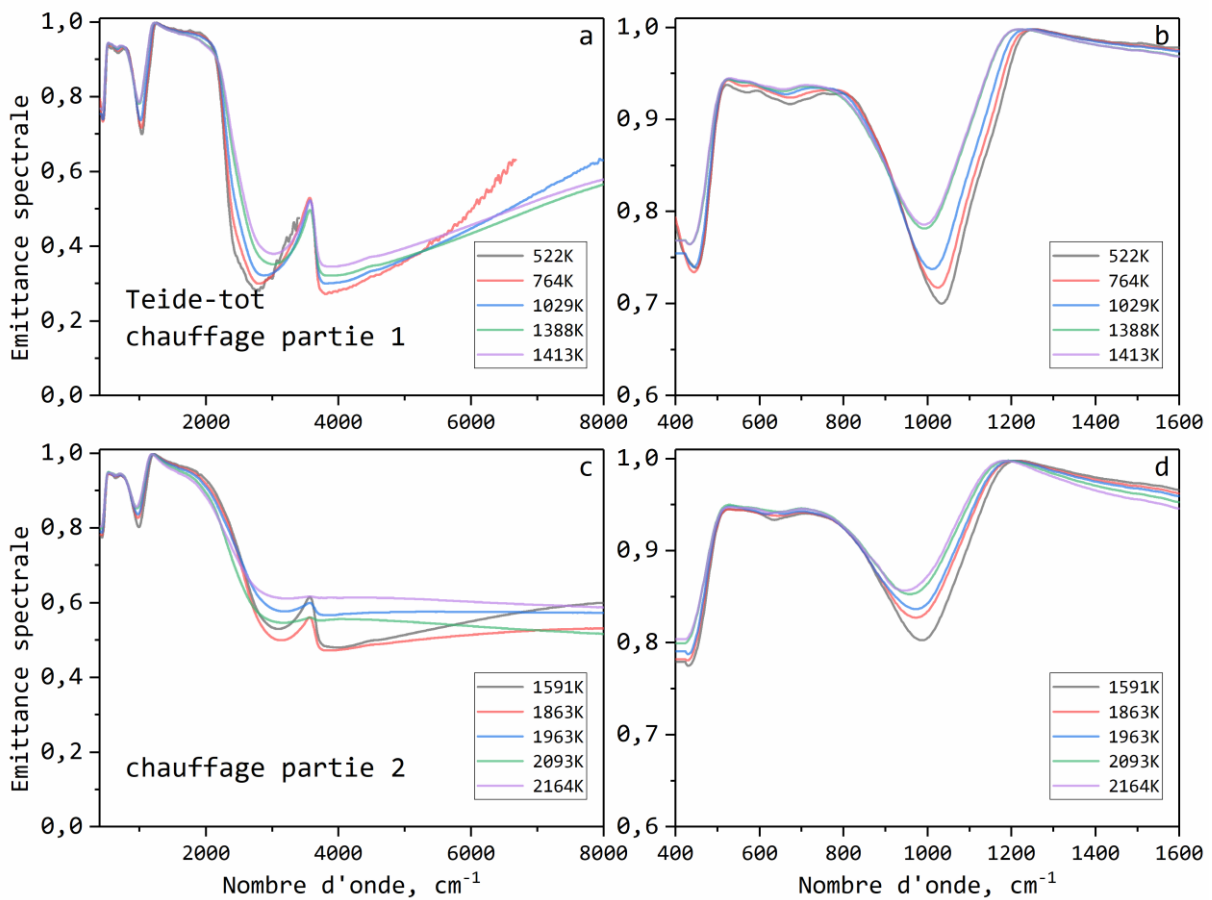


Figure 4-1, dépendance en température de l'émittance de l'échantillon Teide-total sur différentes gammes de température a) émittance entre 522K et 1413K; b) agrandissement

entre 400 et 1600 cm^{-1} ; c) émittance entre 1591K et 2164K; d) agrandissement entre 400 et 1600 cm^{-1} .

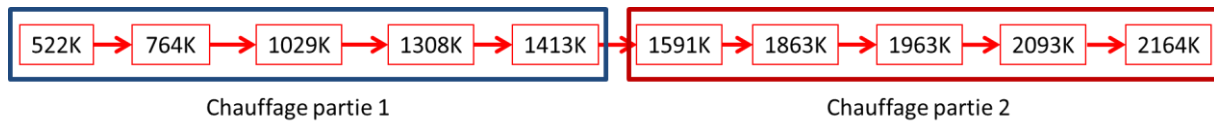


Figure 4-2, séquence de mesures utilisée pour l'échantillon Teide-total.

L'agrandissement de la partie 1 de la figure 4-1 (gamme 400-1000 cm^{-1}) montre un décalage progressif vers les bas nombres d'onde des modes de vibrations liés au réseau silicaté et une légère augmentation de l'émittance. Ce comportement est celui attendu, il est le résultat de la dilatation de la structure et du renforcement de l'amortissement des modes de vibrations avec l'élévation de la température. L'amplification des processus multi-phonons à haute température explique aussi le déplacement du front de transmission vers les hautes fréquences et l'augmentation de l'émittance entre 2000 et 3000 cm^{-1} . La bande d'absorption autour de 3500 cm^{-1} , liée à la présence de groupements OH, évolue peu dans cette gamme de température. A plus haute fréquence, l'évolution observée montrant un point de rotation situé entre 5000 et 6000 cm^{-1} , s'explique simplement par un élargissement des bandes d'absorption liées au fer.

Dans la gamme de températures plus élevées correspondant à la partie 2 de la figure, la partie vibrationnelle du spectre en dessous de 3000 cm^{-1} , continue à évoluer de façon similaire à la partie basse température. En revanche, on observe une disparition progressive de la bande d'absorption liée aux OH dans la phase liquide ce qui indique une perte partielle de ces groupements avec l'élévation de la température. De même on observe un aplatissement de la réponse liée aux bandes du fer et une légère augmentation de leur intensité. Le passage dans la phase liquide peut expliquer ces évolutions par différents phénomènes. Un changement de géométrie de l'échantillon intervient avec la diminution de sa viscosité. La déformation amène progressivement l'échantillon vers une forme sphérique et donc à un épaississement dans la zone de mesure. Ceci se traduit par une augmentation de l'émittance dans la zone de transparence. De même, l'élévation de la température peut se traduire par une modification de l'état redox du fer et donc à une évolution de sa capacité à émettre. Ceci sera discuté avec plus de détails dans le chapitre 5.

4.2 Echantillon Erebus-total

L'échantillon Erebus-total a été élaboré à partir d'une poudre issue de la roche du volcan Erebus, sa composition est présentée dans le [tableau 2-3](#). La composition chimique de type phonolitique de cet échantillon est proche de celle de l'échantillon Teide-total. En revanche, l'évolution en température de l'émittance de l'Erebus-total est très différente de celle de l'échantillon précédent et nous allons voir qu'elle dépend fortement de l'histoire thermique de l'échantillon. La séquence des différents traitements thermiques ainsi que les températures mesurées sont illustrées dans la [figure 4-3](#).

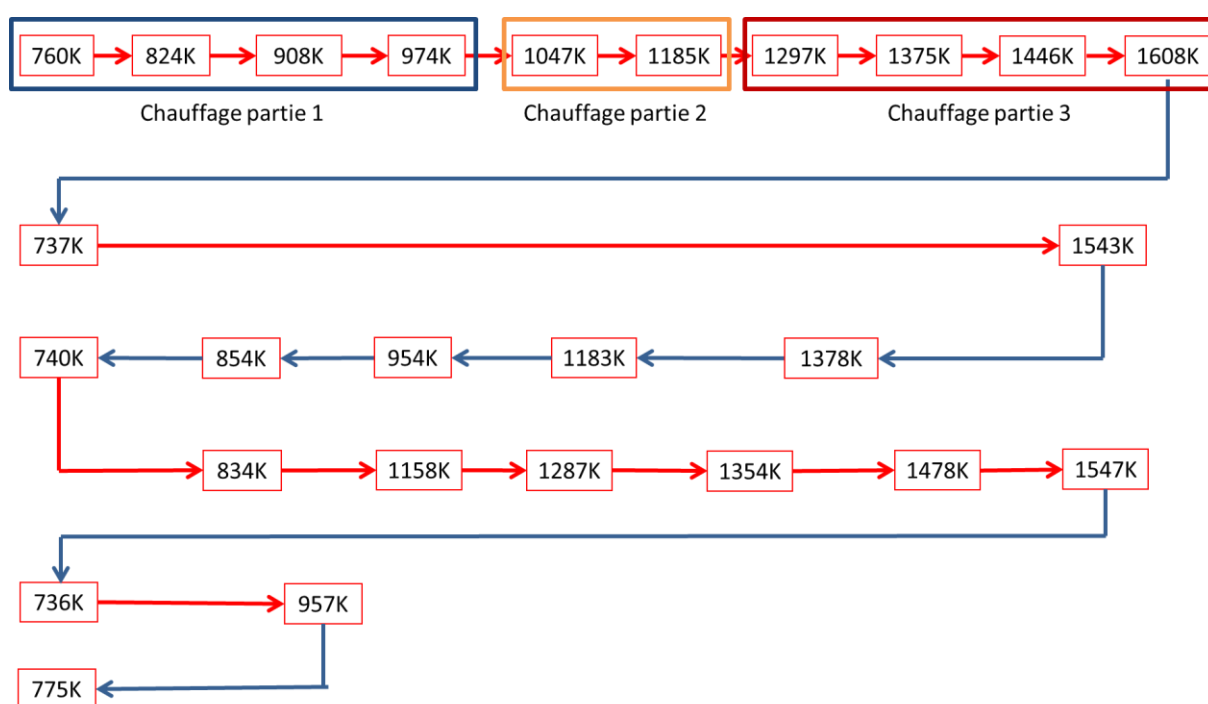


Figure 4-3, programme du laser d'Erebus-total.

Les spectres d'émission de l'échantillon Erebus-total sont présentés dans la [figure 4-4](#) pour une gamme de température allant de 760K à 1608K. Afin de mieux visualiser l'évolution complexe de l'émittance avec l'élévation de la température, les spectres sont reportés sur des graphes différents correspondants aux trois étapes de la première montée en température de l'échantillon.

La plage correspondant à la réponse vibrationnelle située en dessous de 2000 cm^{-1} présente une évolution analogue à celle de l'échantillon Teide-total à l'exception de la mesure effectuée à 1375K. Le spectre d'émission à cette température est très différent des autres avec des évolutions notables dans la gamme comprise entre 500 cm^{-1} et 750 cm^{-1} où sont localisées

des bandes d'absorption associées au fer et à l'aluminium et au-dessus de 1300 cm^{-1} . Ce changement brusque de la réponse infrarouge autour de 1375K est synonyme d'une évolution en cours au niveau de la microstructure.

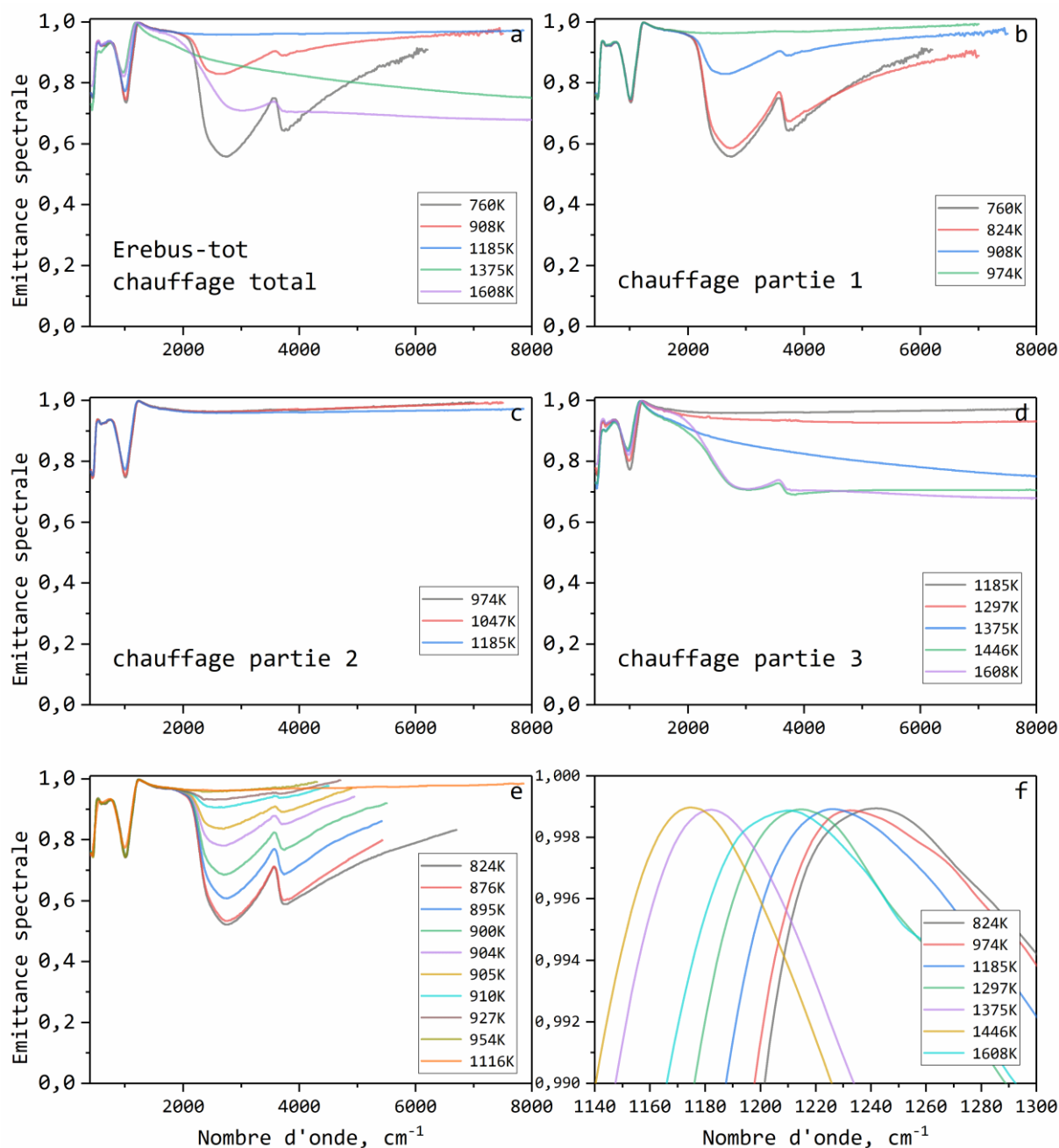


Figure 4-4, émittance de l'échantillon Erebus-total, a) aperçu global de l'évolution sur le cycle du chauffage; b) zoom sur la partie 1: 760K à 974K; c) zoom sur la partie 2: 974K à 1185K; d) zoom sur la partie 3: 1185K à 1608K; e) scans rapides pendant le saut d'émittance; f) déplacement du point Christiansen en fonction de la température.

Les bandes d'absorption multi-phonons situées entre 1300 et 2500 cm^{-1} ne présentent pas d'évolution significative au cours des deux premières étapes de chauffage. En revanche au

cours de la troisième phase (Fig. 4-4-d), l'émittance présente dans cette gamme des changements importants, elle diminue fortement, se maintient au même niveau au moins jusqu'à 1446K, puis revient au niveau initial à 1608K.

Au-dessus de 2200 cm^{-1} , les figures 4-4-b, 4-4-c et 4-4-d confirment le comportement atypique de cet échantillon. Au cours de la première montée en température (Fig. 4-4-b), un saut d'émittance intervient entre 824K et 974K et est ensuite suivi d'une stabilisation de la propriété à partir de cette température. Le phénomène d'opacification est très rapide et a un impact important sur le facteur d'émission. Par exemple, le niveau d'émittance à 2700 cm^{-1} passe de 0,6 à 824K à 0,83 à 908K, pour culminer à 0,96 au-delà de 974K. Une constatation intéressante est que dans cette même gamme de température rien ne semble évoluer de façon inattendue aux basses fréquences (entre 400 et 2000 cm^{-1}). Tout au long de la phase 2 (974-1185K, Fig. 4-4-c), l'émittance reste à un niveau très élevé et ne montre plus d'évolution (hormis la dépendance naturelle en température). Dans la phase haute température (partie 3, 1185K-1608K, Fig. 4-4-d), l'émittance adopte une tendance opposée avec une diminution progressive mais importante de celle-ci; une stabilisation à un niveau proche de 0,7 intervient à partir de 1446K.

En résumé, le comportement des bandes d'absorption à haute fréquence, au-dessus de 2200 cm^{-1} , est atypique. L'augmentation brutale de l'émittance intervenant au voisinage de 900K et suivi d'une stagnation puis d'une forte décroissance au-delà de 1200K jusqu'à un niveau proche de celui de départ.

Afin de mieux appréhender la nature et la rapidité du saut d'émittance, nous avons acquis des spectres avec le spectromètre infrarouge Bruker vertex 80V en mode continu sur une durée d'environ 75 minutes, une sélection des résultats de mesure est illustrée sur la figure 4-4-e. Comme le système de chauffage par le laser CO_2 ne permet que le contrôle de la puissance délivrée, la température d'échantillon n'est pas connue au moment de la mesure mais seulement a posteriori au moment du calcul des spectres, il n'est donc pas possible de réguler la température au cours de la mesure. Malgré cela, nous pouvons situer le début de la transformation conduisant au saut d'émission dans l'intervalle de température compris entre 876K et 895K (Fig. 4-4-e). L'activation du phénomène d'opacification intervient donc à une température bien en dessous de la température de transition vitreuse du composé (928K, Fig. 2-7). Ceci indique que le changement de comportement intervient à l'état solide et ne nécessite donc pas une restructuration importante du réseau silicate. L'absence d'évolution du spectre d'émission à basse fréquence confirme cela puisque la dynamique vibrationnelle des

tétraèdres SiO₄ ne semble pas impactée jusqu'à 954K. La [figure 4-4-e](#) montre également qu'au voisinage de 900K, la transformation est progressive et se déroule sur un peu plus d'une heure. L'absorption liée au phénomène d'opacification est intense car il conduit à la saturation de l'émittance au-delà de 2000 cm⁻¹.

La [figure 4-2-f](#) présente l'évolution en température de la position en fréquence du point de Christiansen pendant le chauffage. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 3, ce point pour lequel le composé se comporte comme un quasi corps noir est utilisé pour déterminer la température de l'échantillon. La position du point de Christiansen évolue en température de façon non monotone à haute température, cela indique là encore un comportement particulier.

L'échantillon Erebus-total ayant été élaboré à partir d'un précurseur issu d'une bombe volcanique, il est donc aussi intéressant d'étudier son comportement au cours du refroidissement. Deux vitesses de refroidissement ont été pratiquées afin de caractériser l'influence de l'histoire thermique subie par l'échantillon. Un refroidissement rapide correspondant à une trempe à l'air depuis la phase liquide haute température jusqu'à une température bien en dessous de la température de transition vitreuse (de 1608K à 737K, [Fig. 4-3](#)). Un refroidissement lent depuis le liquide en passant par plusieurs paliers de températures et en s'assurant que l'échantillon atteint une température homogène entre chaque changement de température ([Fig. 4-3](#)).

A la suite du premier chauffage de l'échantillon, les deux histoires thermiques décrites précédemment ont été pratiquées sur l'échantillon. La [figure 4-3](#) montre que le refroidissement rapide depuis 1608K est obtenu en coupant instantanément le laser CO₂, la baisse de température qui s'ensuit correspond à une trempe à l'air. Après stabilisation de l'échantillon à 737K, une mesure du spectre d'émission est réalisée. Ensuite l'échantillon est réchauffé jusqu'à 1543K, pour effectuer le refroidissement lent en passant par les différents paliers indiqués sur la figure. Après chaque stabilisation de la température, une mesure est effectuée pour suivre l'évolution du spectre d'émission à chaque étape de la descente en température et ceci jusqu'à 740K.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'histoire thermique liée au refroidissement sont illustrés sur la [figure 4-5](#). En ce qui concerne la trempe à l'air de 1608K à 737K (refroidissement rapide, [Fig. 4-5-a](#)), on obtient une réponse similaire à celle de l'échantillon non chauffé (mesure à 760K de la [figure 4-2-a](#)). Le matériau garde un comportement proche de celui de son état initial avant le traitement thermique.

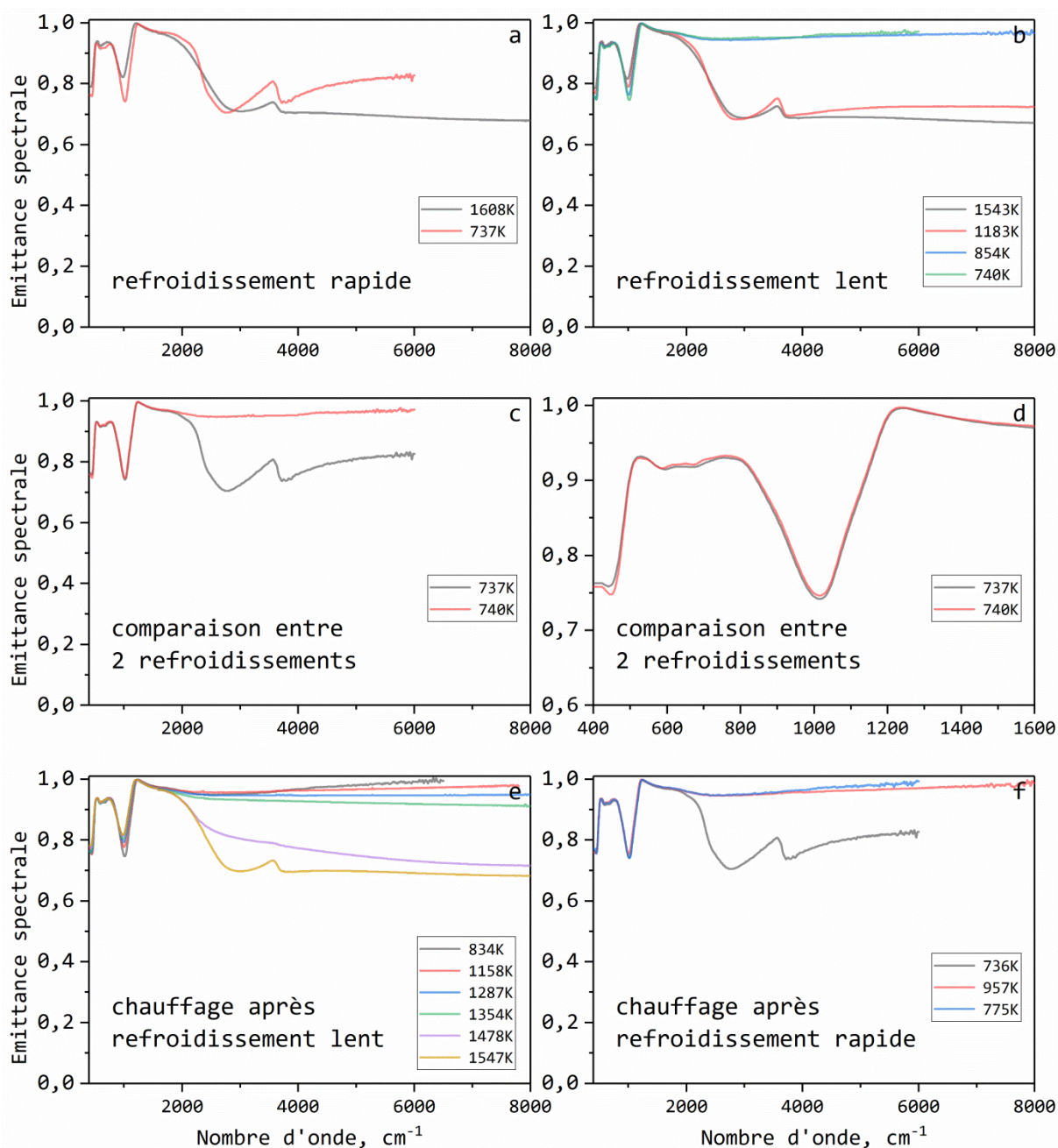


Figure 4-5, évolution de l'émittance en fonction du traitement thermique a) refroidissement rapide de 1608K à 737K; b) refroidissement lent de 1543K à 740K; c) comparaison de l'émittance après les deux refroidissements entre 400 et 8000 cm⁻¹; d) comparaison de l'émittance après les deux refroidissements entre 400 et 1600 cm⁻¹; e) chauffage après le refroidissement lent; f) chauffage après le refroidissement rapide.

Pour le refroidissement lent (Fig. 4-5-b), chaque palier est maintenu sur une durée d'au moins 10 minutes avant l'acquisition de son spectre d'émission. Les résultats sont présentés dans la figure 4-5-b. De 1543K à 1183K, l'émittance évolue peu, une légère augmentation est amorcée à haute fréquence. Entre 1183K et 854K, l'émittance varie brutalement pour

atteindre le niveau de saturation (environ 0,95) au-dessus de 2000 cm^{-1} ; on reproduit le saut d'émittance, mais cette fois ci, il intervient pendant la phase de refroidissement. Ensuite l'émittance conserve cette valeur jusqu'aux plus basses températures.

Les figures 4-5-c et 4-5-d comparent les émittances du composé obtenu après refroidissement pour les deux histoires thermiques. Les spectres sont similaires entre 400 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} . En revanche, on observe à plus haute fréquence une opacification du composé ayant subi un refroidissement lent alors qu'une trempe à l'air jusqu'à 737K ne déclenche pas ce phénomène; le composé semble retrouver son comportement initial.

Afin de vérifier la reproductibilité du comportement observé, l'échantillon a été aussi caractérisé au cours des phases de montée en température suivant les étapes de refroidissement. La figure 4-5-e présente les résultats du chauffage réalisé à la suite du refroidissement lent. Comme on peut le vérifier sur la figure, le spectre d'émission évolue peu et conserve son très haut niveau d'émission à haute fréquence ($2000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$) jusqu'à 1287K . Au-delà de 1354K l'émittance commence à diminuer ce qui confirme la disparition progressive du phénomène d'opacification à haute température.

Une dernière séquence de mesures a été effectuée (Fig. 4-4) pour suivre le comportement de l'émittance après que le saut ait eu lieu. Les résultats obtenus au cours de ce traitement thermique sont présentés dans la figure 4-4-f. Après le refroidissement rapide, une élévation de la température jusqu'à 957K est pratiquée pour déclencher le saut d'émission, on abaisse ensuite la température d'échantillon jusqu'à 775K et on attend quelques minutes avant de réaliser la mesure. Le spectre obtenu reste quasiment inchangé sur toute la gamme confirmant ainsi la persistance du phénomène d'opacification.

L'ensemble de ces résultats montre que lorsque le phénomène lié à l'opacification apparaît, il est très stable et que cet état devient irréversible. Pour le supprimer, il est nécessaire de porter l'échantillon à très haute température (environ 1500K), puis pratiquer un refroidissement rapide (trempe à l'air). Si le refroidissement est lent, le phénomène est systématiquement activé.

Ces résultats confirment aussi que les propriétés émissives du composé peuvent varier très fortement entre 2000 et 8000 cm^{-1} en fonction de l'histoire thermique subie par l'échantillon et qu'elles peuvent être simplement contrôlées par la vitesse de refroidissement depuis la phase liquide haute température (environ 1500K).

A travers son comportement atypique, le composé Erebus-total montre que certaines compositions peuvent présenter pour une même température des émittances très différentes. L'existence ou l'absence de ce phénomène doit donc être prise en compte pour définir une stratégie de mesure de température par pyrométrie.

4.3 Echantillon Erebus-matrice

Dans la composition naturelle d'une bombe volcanique, il y a généralement coexistence de deux phases: des cristaux dispersés dans une phase vitreuse (matrice). Dans cette partie, les résultats obtenus pour la composition de la matrice (Erebus-matrice) au cours de la montée en température et du refroidissement sont présentés. La composition chimique de l'échantillon Erebus-matrice est indiquée dans le [tableau 2-3](#). Par rapport à celle de l'échantillon Erebus-total, elle contient davantage de FeO* (1 pd% en plus) et un peu moins de Na₂O et de K₂O.

La séquence décrivant le traitement thermique réalisé pour la caractérisation des propriétés de l'échantillon est illustrée sur la [figure 4-6](#). Les spectres d'émission acquis pendant le chauffage sont présentés dans la [figure 4-7](#). Comme pour l'échantillon précédent, la phase de montée en température allant de 774K à 1724K est séparée en deux parties.

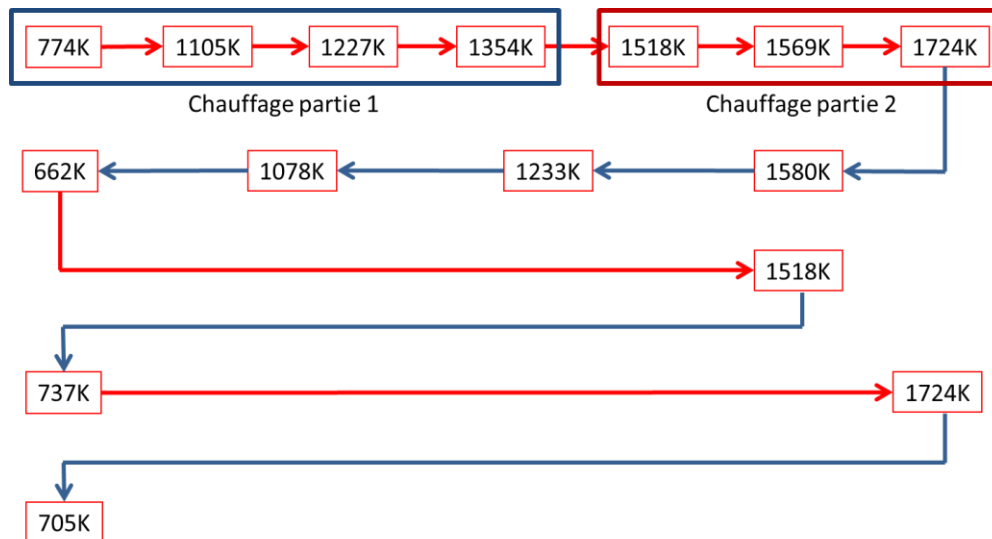


Figure 4-6, traitement thermique et températures de mesure de l'échantillon Erebus-matrice.

Pendant la première partie du chauffage ([Fig. 4-7-a](#)), on observe une forte évolution de l'émittance et plus particulièrement au-dessus de 1227K. Dans la zone d'opacité ([Fig. 4-7-b](#)), les bandes d'absorption liées à la dynamique vibrationnelle sont particulièrement impactées

avec une forte diminution de l'intensité des composantes entre 800 et 1000 cm^{-1} et une augmentation du poids spectral de celles situées entre 400 et 700 cm^{-1} .

Les spectres mesurés sur l'échantillon Erebus-matrice sont différents de ceux de l'échantillon Erebus-total dans la zone de semi-transparence (Fig. 4-7-a). L'émittance est initialement saturée et elle reste relativement stable jusqu'à 1227K. Au-delà de cette température, l'absorption est fortement impactée, elle diminue d'intensité et son profil évolue fortement au voisinage de 1518K. On observe également, dans la même gamme de température, des changements importants au niveau de la réponse vibrationnelle. Ceci indique l'occurrence de transformations importantes au sein de la structure très certainement liées à un début de cristallisation. Ce type de changement est aussi visible dans l'évolution des spectres de l'échantillon Erebus-total, mais à un degré beaucoup moindre.

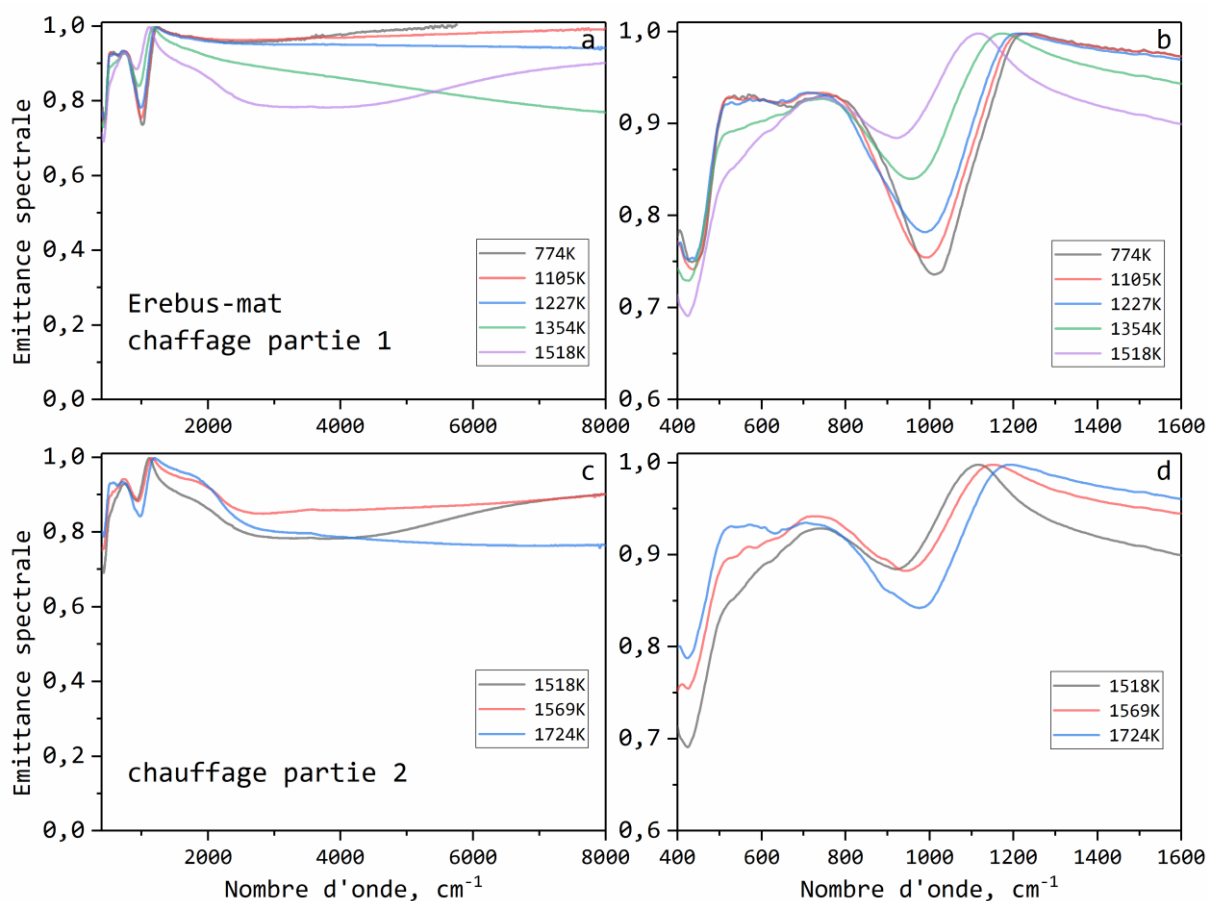


Figure 4-7, évolution de l'émittance de l'échantillon Erebus-matrice au cours de la première montée en température, a) chauffage entre 774K et 1518K; b) réponse vibrationnelle entre 400 et 1600 cm^{-1} ; c) partie haute température (entre 1518K et 1724K); d) agrandissement de la gamme entre 400 et 1600 cm^{-1} .

Les figures 4-7-c et 4-7-d montrent les résultats pour la partie 2 de la première montée en température. Dans la zone d'opacité (Fig. 4-7-d), l'émittance adopte un comportement inverse de celui de la partie 1, c'est-à-dire une diminution progressive du poids spectral situé entre 400 et 700 cm^{-1} et une augmentation de l'intensité liée aux modes d'étirement du réseau silicate entre 800 et 1100 cm^{-1} . A plus haute fréquence, le niveau d'émittance se rapproche de celui de l'échantillon Erebus-total dans la même gamme de la température. On observe un élargissement des bandes d'absorption puis une diminution de leur intensité. Ce comportement est compatible avec une disparition progressive des phases cristallisées à l'approche de la phase liquide haute température.

Comme l'indique la figure 4-6, l'échantillon Erebus-matrice a subi trois refroidissements, deux refroidissements rapides et un refroidissement lent. Les résultats obtenus pour les trois refroidissements sont illustrés dans la figure 4-8. La figure 4-8-a présente les spectres correspondant au refroidissement lent: nous avons un saut d'émission vers le haut entre 1233K et 1078K puis une stagnation dans la partie haute fréquence.

Dans la zone d'opacité (Fig. 4-8-b), l'émittance évolue normalement en température. Les deux refroidissements rapides (Fig. 4-8-c, 4-8-d) conduisent à des réponses très différentes à basse température. Le refroidissement rapide à partir de 1518K fige la réponse basse fréquence observée à haute température. Cela pourrait indiquer que la cristallisation amorcée au cours de la phase de chauffage est maintenue à basse température après la trempe à l'air. Par ailleurs, cette microstructure semble défavoriser l'apparition du phénomène d'opacification. Le refroidissement rapide depuis 1724K, fige le liquide haute température et semble aussi limiter l'intensité du phénomène d'opacification par rapport au comportement initial de l'échantillon.

Les figures 4-8-e et 4-8-f comparent les réponses de l'échantillon à l'issue des trois refroidissements. Le résultat montre que le comportement émissif dépend là encore fortement de l'historique de refroidissement.

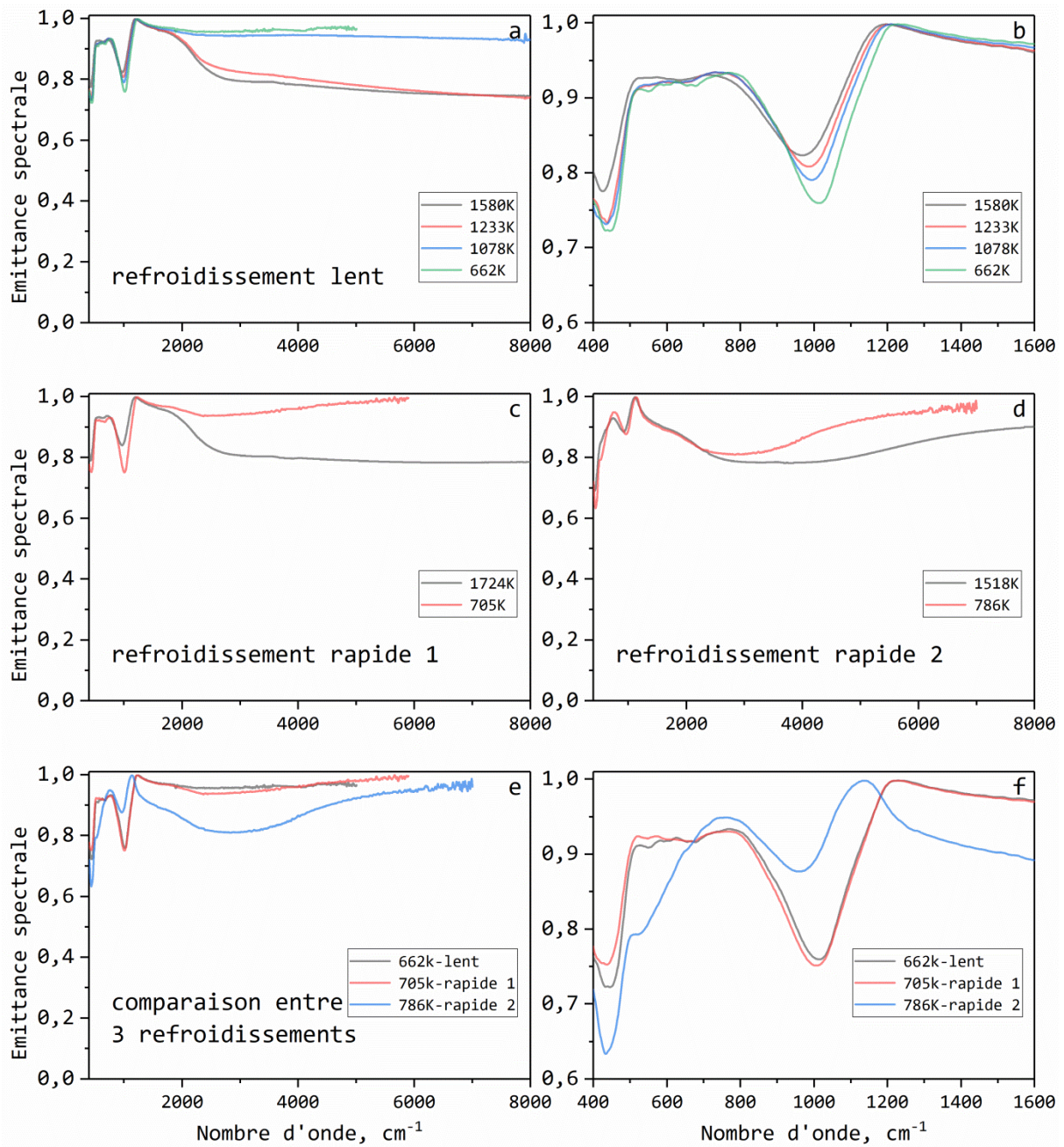


Figure 4-8, évolution de l'émittance de l'échantillon pendant le refroidissement, a) refroidissement lent entre 1580K et 662K; b) agrandissement de la gamme entre 400 et 1600 cm⁻¹; c) refroidissement rapide entre 1724K et 705K; d) refroidissement rapide de 1518 à 786K; e) comparaison des émittances après les trois refroidissements; f) agrandissement entre 400 et 1600 cm⁻¹.

4.4 Echantillon Erebus-cristal-perpendiculaire

Deux échantillons Erebus-cristal ont été utilisés pour déterminer l'influence de la structure et de l'orientation sur les propriétés d'émission. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le chapitre 2 et sur la [figure 2-8](#). Le traitement thermique appliqué aux échantillons est spécifié dans la [figure 4-9](#).

Dans la zone d'opacité ([Fig. 4-10-b](#)), l'émittance augmente sans interruption et se déplace légèrement vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température de 790K à 1512K. La bande de réflexion située à 580 cm^{-1} disparaît dans le spectre à 1512K, et les deux bandes situées à 1000 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} ne forment plus qu'une seule bande au-dessus de cette température. Cela indique la présence d'une transition de phase. Lorsque la température est suffisamment élevée (1512K), l'émittance devient identique avec celle de l'échantillon Erebus-total dans la zone d'opacité; ce qui montre qu'il s'agit de la transition vers l'état liquide de l'échantillon Erebus-cri-per.

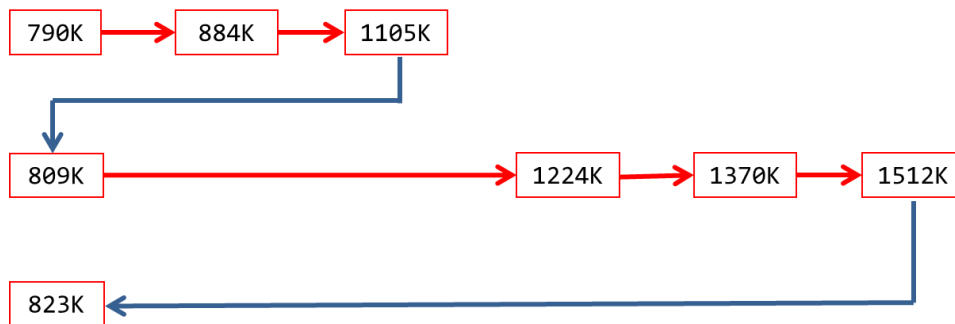


Figure 4-9, traitement thermique et températures mesurées pour l'échantillon Erebus-cri-per.

Dans le domaine $2000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ ([Fig. 4-10-a](#)), l'émittance augmente de façon modérée au début du chauffage, puis un petit saut intervient à 1105K l'émittance restant ensuite stable jusqu'à 1224K. Il y a finalement une chute d'émittance importante à 1370K avec un retour proche du niveau initial pour le spectre mesuré à 1512K. Ce saut d'émittance est similaire, de par ses caractéristiques, à celui observé pour l'échantillon Erebus-total mais son intensité est beaucoup plus faible. Les nombreuses inclusions présentes dans le cristal, de couleur très sombre donc beaucoup plus riches en fer, pourraient être à l'origine du léger phénomène d'opacification.

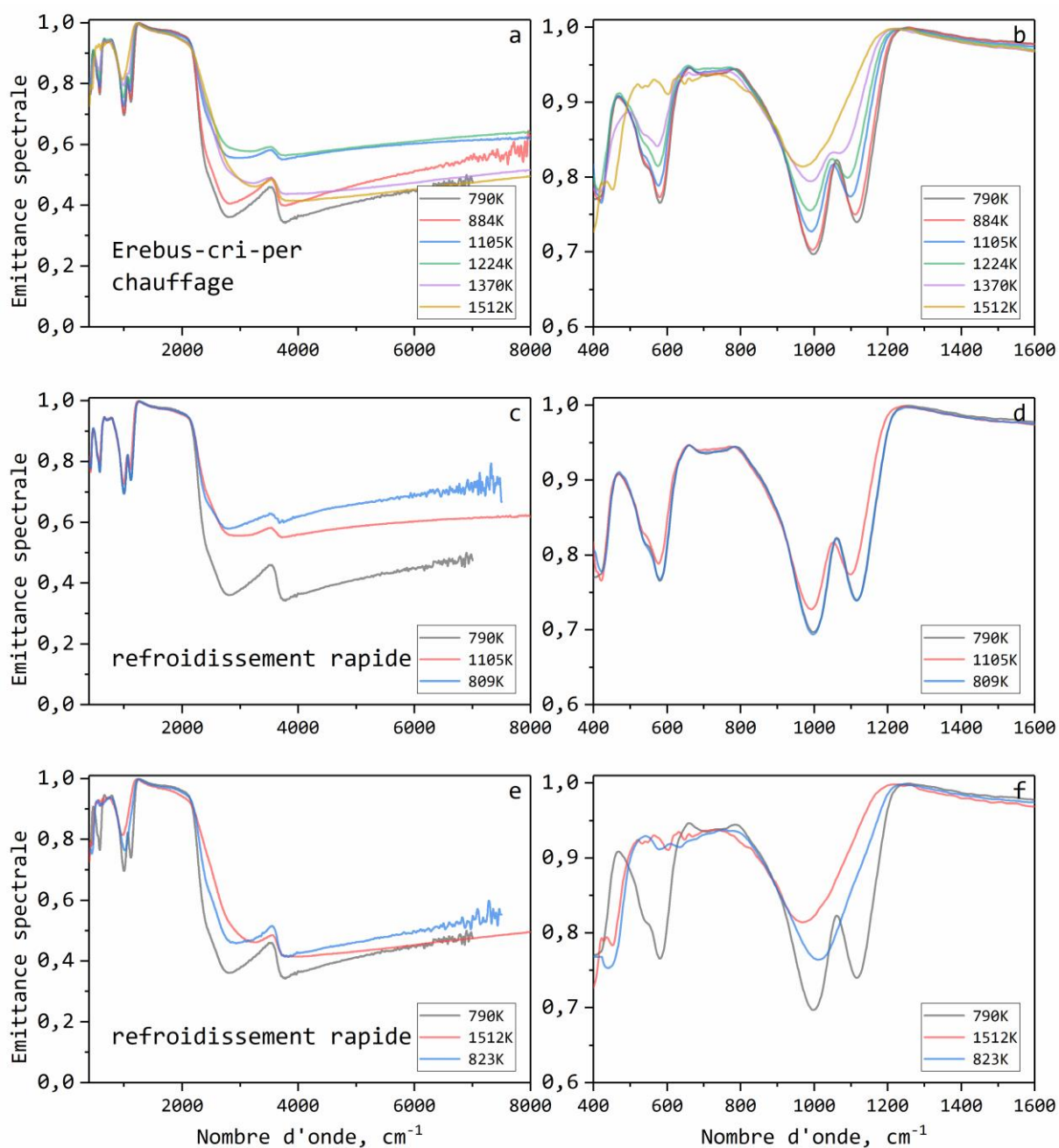


Figure 4-10, émittance d'Erebus-cri-per, a) l'émittance pendant le chauffage de 790K à 1512K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; b) l'émittance pendant le chauffage entre 400 et 1600 cm^{-1} ; c) l'émittance après refroidissement rapide de 1105K à 809K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; d) l'émittance après refroidissement rapide entre 400 et 1600 cm^{-1} ; e) l'émittance après refroidissement rapide de 1512K à 809K; f) l'émittance après refroidissement rapide entre 400 et 1600 cm^{-1} .

4.5 Echantillon Erebus-cristal-parallèle

Ce nouvel échantillon a été prélevé sur le même cristal dont est issu l'échantillon Erebus-cri-per. La caractérisation a suivi la séquence décrite dans la [figure 4-11](#).

Les résultats illustrés dans la [figure 4-12-a](#) montrent que l'évolution de l'émittance au-dessus de 2000 cm^{-1} est similaire à celle observée pour l'échantillon Erebus-cri-per au cours du premier chauffage jusqu'à 1629K. Cela montre que l'orientation du cristal n'a pas un impact important sur le phénomène d'opacification.

La différence de réponse vibrationnelle visible dans la zone d'opacité ([Fig. 4-12-b](#)) confirme le caractère anisotrope du cristal et la disparition de la composante visible dans les 2 spectres de plus haute température confirme le passage dans l'état liquide.

Après la première montée en température jusqu'à 1629K, une série de refroidissements a été pratiquée suivant la séquence présentée sur la [figure 4-11](#). Les spectres acquis après les différents types de refroidissement sont illustrés dans les [figures 4-12-c, 4-12-d et 4-12-g](#).

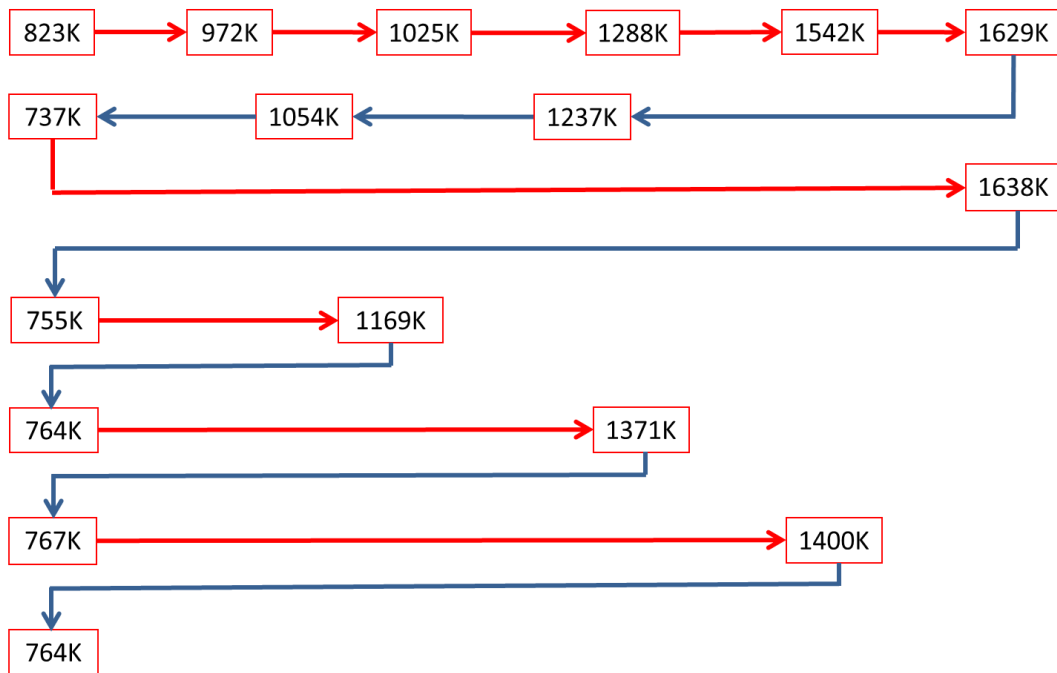


Figure 4-11, séquence de températures utilisées pour la caractérisation de l'échantillon Erebus-cri-para.

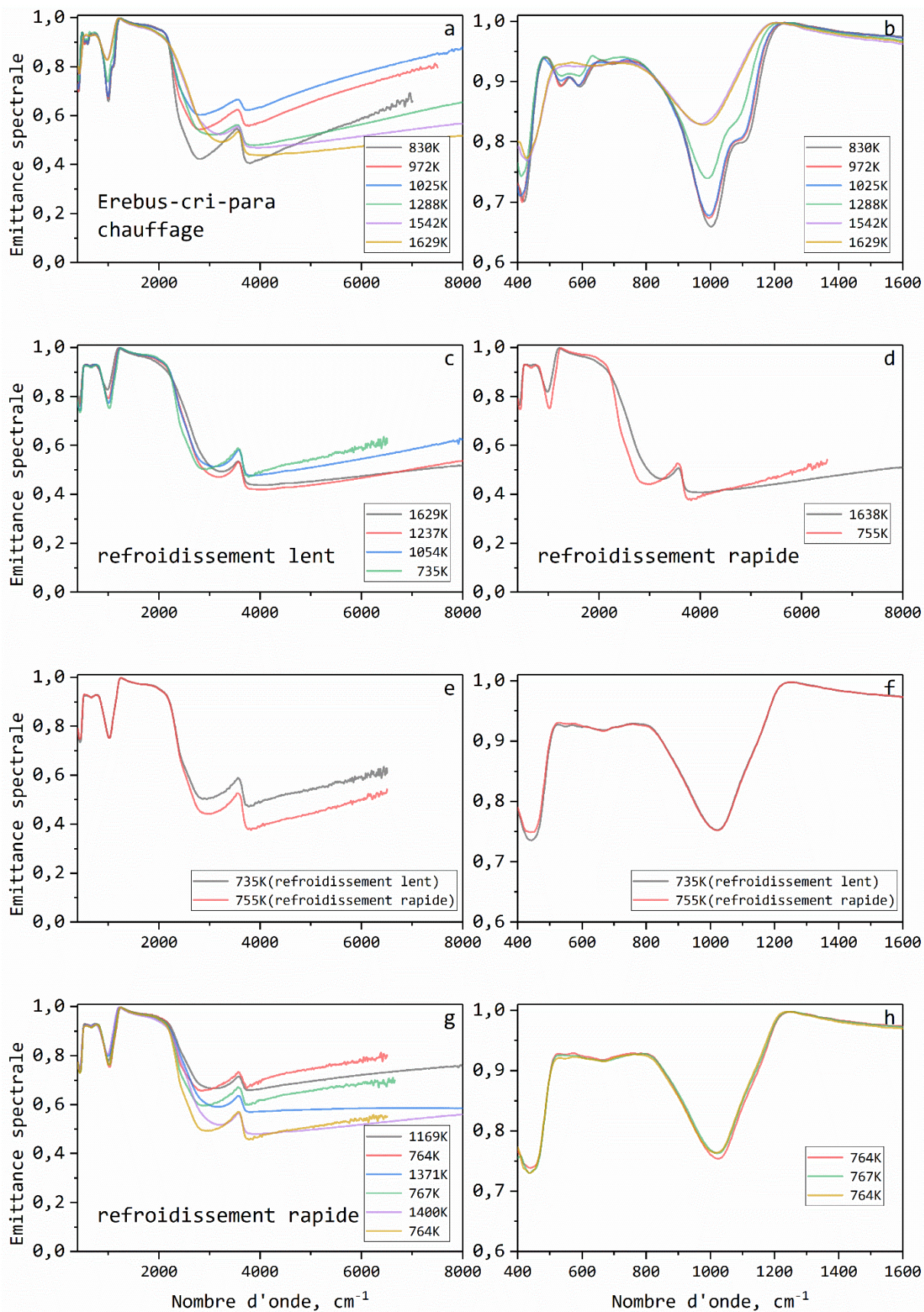


Figure 4-12, évolution de l'émissivité de l'échantillon Erebus-cri-para au cours du traitement thermique, a) émissivité entre 830K et 1629K; b) zone phonon entre 400 et

1600 cm⁻¹; c) refroidissement lent depuis 1629K; d) refroidissement rapide depuis 1638K; e) comparaison des émittances après des refroidissements rapide et lent; f) comparaison dans la gamme phonon; g) influence de la température de trempe; h) impact sur la zone phonon de la température de trempe.

Après un refroidissement lent de 1629K à 737K (Fig. 4-12-c), le saut d'émission est présent mais son intensité est plus faible si on le compare à celui visualisé dans la phase cristalline pendant la première montée en température. Le refroidissement rapide supprime l'apparition du phénomène d'opacification comme le montre la figure 4-12-d et la comparaison des deux émittances sur la figure 4-12-e. Même si le phénomène d'opacification persiste dans le verre après la fonte du cristal, son intensité est beaucoup plus faible. Cela peut s'expliquer par la distribution plus homogène du fer dans la structure qui conduit avec la baisse locale de sa concentration à une moindre efficacité du phénomène d'opacification comme cela a été montré précédemment. Cela semble aussi confirmer que les inclusions sombres de la phase cristalline sont à l'origine du saut d'émission mesuré sur ces échantillons.

La figure 4-12-g et 4-12-h montre l'influence de la température de trempe sur le spectre d'émission. Aux basses fréquences situées en dessous de 2000 cm⁻¹, il n'y a pas de différence significative. En revanche, le niveau d'émission haute fréquence diminue fortement avec l'augmentation de la température depuis laquelle est réalisée la trempe. Cet aspect montre que le développement du phénomène d'opacification est largement favorisé par un séjour prolongé du verre entre 900K et 1200K.

4.6 Echantillons sans fer

Afin de vérifier que le phénomène d'opacification nécessite la présence du fer, plusieurs échantillons synthétiques de différentes compositions ont été élaborés. Leur formulation se complexifie pour se rapprocher progressivement de celle des échantillons naturels. Les compositions chimiques des échantillons synthétiques à quatre (Syn-4ele), cinq (Syn-5ele), six (Syn-6ele) et sept éléments (Syn-7ele) sont reportées dans le tableau 2-3. Comme l'ensemble de ces échantillons ne présentent pas le saut d'émission mis en évidence précédemment, le traitement thermique de ces échantillons s'est limité à une seule montée en température et à l'acquisition des spectres aux températures présentées dans la figure 4-13.

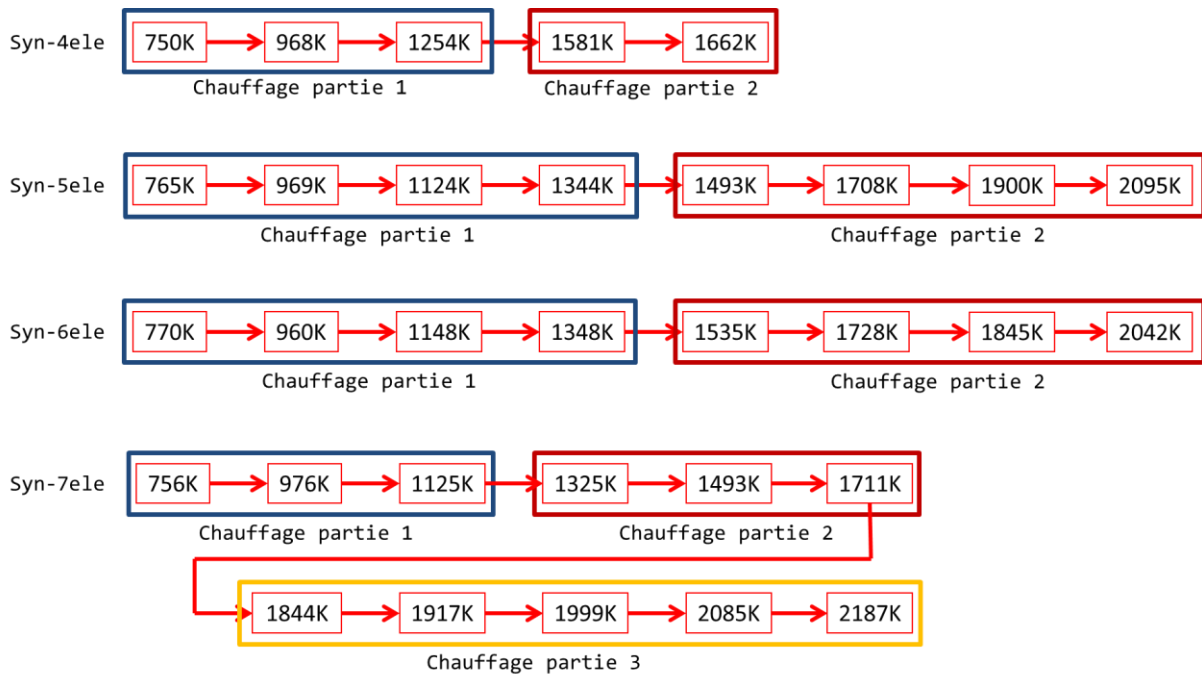


Figure 4-13, programme du laser des 4 échantillons synthétiques.

Les résultats de mesure sont illustrés sur la [figure 4-14](#). Les spectres d'émission sont séparés en plusieurs gammes de températures.

A basse température, l'évolution des données correspond à l'évolution naturelle attendue. Un déplacement vers les basses fréquences et un amortissement progressif des modes de vibration est déclenché avec l'élévation de la température et on observe également un renforcement des contributions multi-phonons. Entre 1300K et 1400K, une brusque élévation de l'émission des échantillons est observée dans la zone de semi-transparence au-dessus de 2000 cm^{-1} , il ne s'agit pas d'une évolution des propriétés émissives des échantillons mais simplement une conséquence de la forte variation de l'épaisseur de l'échantillon qui intervient à cette température. La viscosité de l'échantillon devient suffisamment faible pour que sa géométrie évolue progressivement vers une forme bombée beaucoup plus épaisse.

En dessous de 1500K, tous les échantillons sont quasiment transparents au-delà de 3000 cm^{-1} . Seule la bande OH située à 3600 cm^{-1} et la bande Si-OH de plus faible intensité située à 4550 cm^{-1} impactent la gamme des hautes fréquences. Ces compositions sont donc exemptes de mécanisme induisant un rapide changement de comportement émissif dans cette gamme de température.

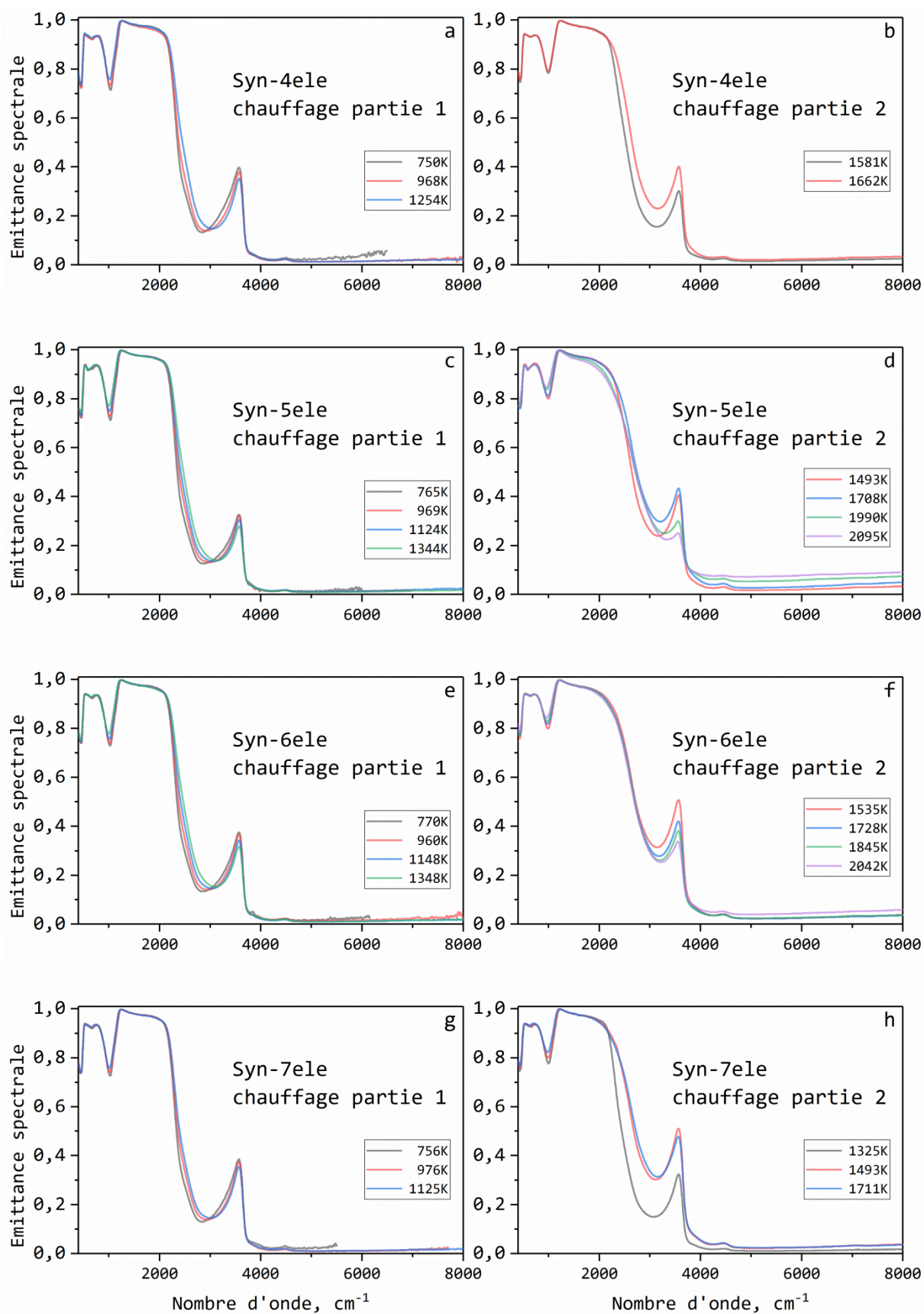


Figure 4-14, évolution en température de l'émittance des 4 échantillons synthétiques, a) Syn-4ele à basse température; b) Syn-4ele à haute température; c) Syn-5ele à basse

température; d) Syn-5ele à haute température; e) Syn-6ele à basse température; f) Syn-6ele à haute température; g) Syn-7ele à basse température; h) Syn-7ele à haute température.

Aux très hautes températures, après le changement d'épaisseur, on observe une diminution progressive des bandes d'absorption liées aux groupements OH. Cela correspond à une perte des OH, l'effet est particulièrement visible dans la [figure 4-15](#). Une augmentation progressive de l'émission intervient aussi dans la gamme de nombres d'onde supérieurs à 4000 cm^{-1} , ce phénomène est déclenché par une activation thermique d'un mécanisme d'absorption polaronique ([Fig. 3-8, chapitre 3](#)).

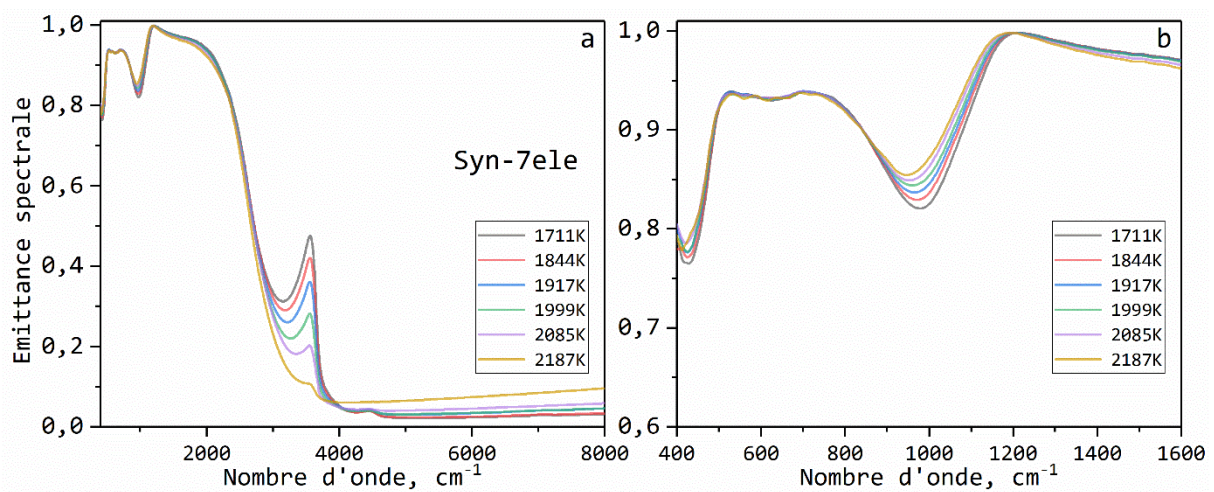


Figure 4-15, évolution en température de l'émission de l'échantillon Syn-7ele entre 1711K et 2187K, a) entre 400 et 8000 cm^{-1} ; b) entre 400 et 1600 cm^{-1} .

La [figure 4-16](#) compare directement les émittances mesurées sur les deux échantillons dont les compositions sont les plus éloignées (Syn-4ele et Syn-7ele) à basse température et haute température. Comme on peut le voir, les deux échantillons ont des émittances similaires, ce qui montre que le passage, de la composition simplifiée à la plus complexe contenant 3 éléments supplémentaires, n'impacte pas significativement la réponse optique.

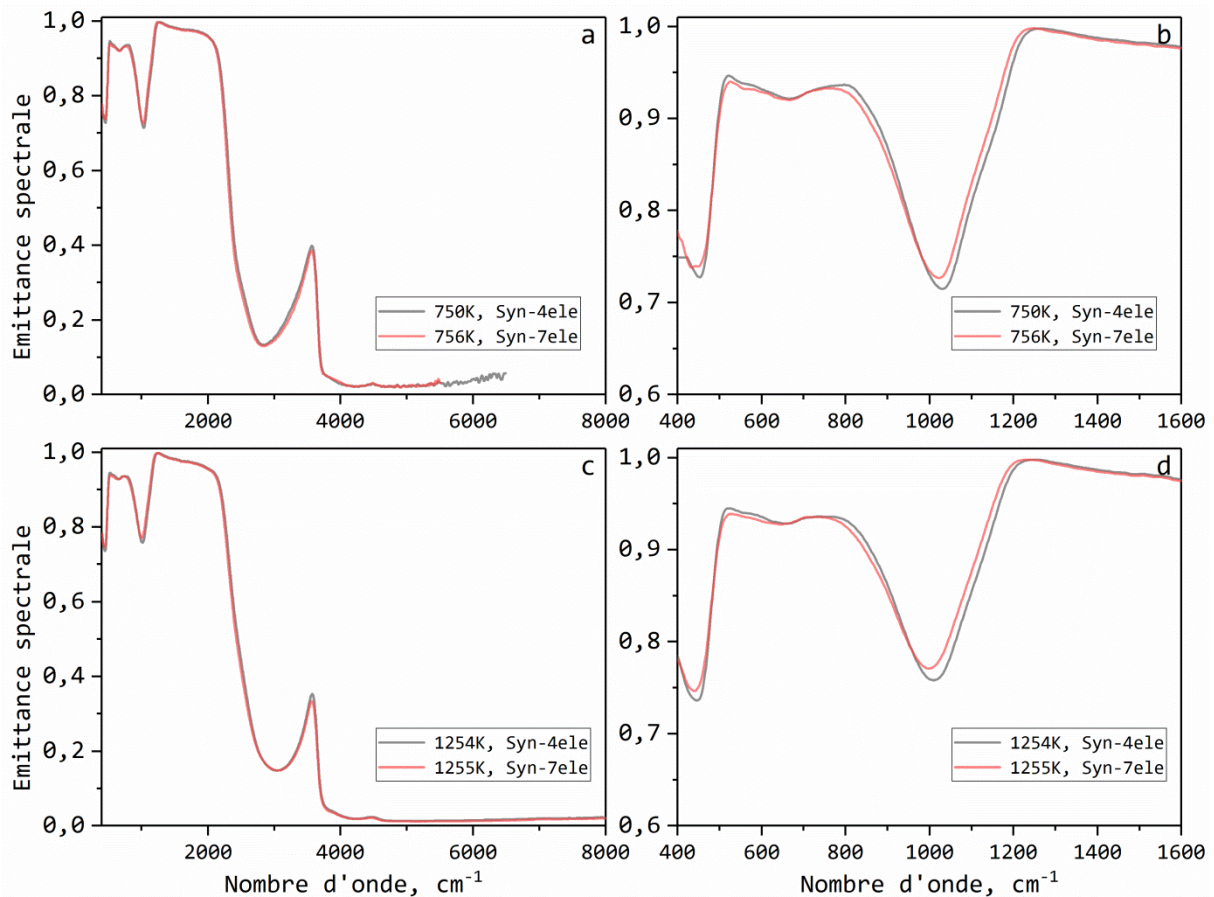


Figure 4-16, comparaison des émittances de Syn-4ele et Syn-7ele, a) à 750K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; b) à 750K: zoom sur les basses fréquences; c) à 1250K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; d) à 1250K: zoom sur les basses fréquences.

4.7 Echantillons synthétiques contenant du fer

Cette partie reporte les résultats obtenus sur une série d'échantillons élaborés à partir de différentes teneurs en fer (Syn-3Fe, Syn-5Fe et Syn-10Fe). Les compositions chimiques de ces trois verres sont présentées dans le [tableau 2-3](#).

4.7.1 Composition contenant 3 pd% FeO*

La [figure 4-17](#) présente les spectres d'émission mesurés sur l'échantillon (Syn-3Fe) contenant 3 pd% du fer entre 760K et 1529K. La séquence d'acquisitions utilisée pour la caractérisation du comportement en température est indiquée dans la [figure 4-18](#). Sur l'ensemble de la gamme de température ([Fig. 4-17](#)), les spectres de l'échantillon synthétique Syn-3Fe sont similaires à ceux acquis pour l'échantillon Teide-total ([Fig. 4-1](#)). A l'exemple de l'échantillon naturel, il n'y a pas de saut d'émission indiquant la présence du phénomène d'opacification.

Dans la zone d'opacité (Fig. 4-17-b), les bandes d'absorption liées aux vibrations du réseau se déplacent vers les basses fréquences comme on l'a déjà observé pour la composition Teide-total.

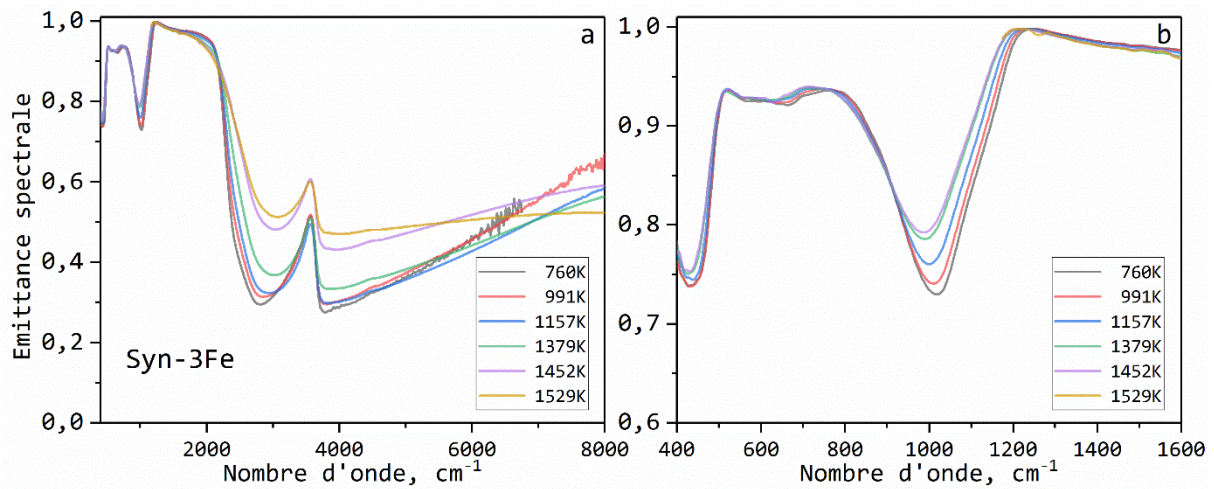


Figure 4-17, évolution en température de l'émissivité de l'échantillon Syn-3Fe.



Figure 4-18, séquence de mesures réalisée sur l'échantillon Syn-3Fe.

L'augmentation d'émissivité entre 1379K et 1452K est due au changement d'épaisseur de l'échantillon en cours de mesure.

4.7.2 Composition contenant 5 pd% FeO*

Le deuxième échantillon synthétique intégrant 5 pd% FeO* possède une composition chimique proche de celle de l'échantillon naturel Erebus-tot. Comme le montre les résultats de mesure illustrés sur la figure 4-19 son comportement est similaire à celui de l'échantillon naturel. Un traitement thermique intégrant plusieurs types de refroidissement a donc été utilisé pour caractériser complètement le phénomène d'opacification (Fig. 4-20).

Le saut d'émission pour l'échantillon Syn-5Fe se produit entre 983K et 1084K. Il est suffisamment intense pour conduire à la saturation de l'émissivité au-dessus de 2000 cm^{-1} comme c'était déjà le cas pour l'échantillon naturel Erebus-total (Fig. 4-3-b). Dans la gamme des hautes températures, on assiste également à la disparition progressive du phénomène d'opacification (Fig. 4-19-a).

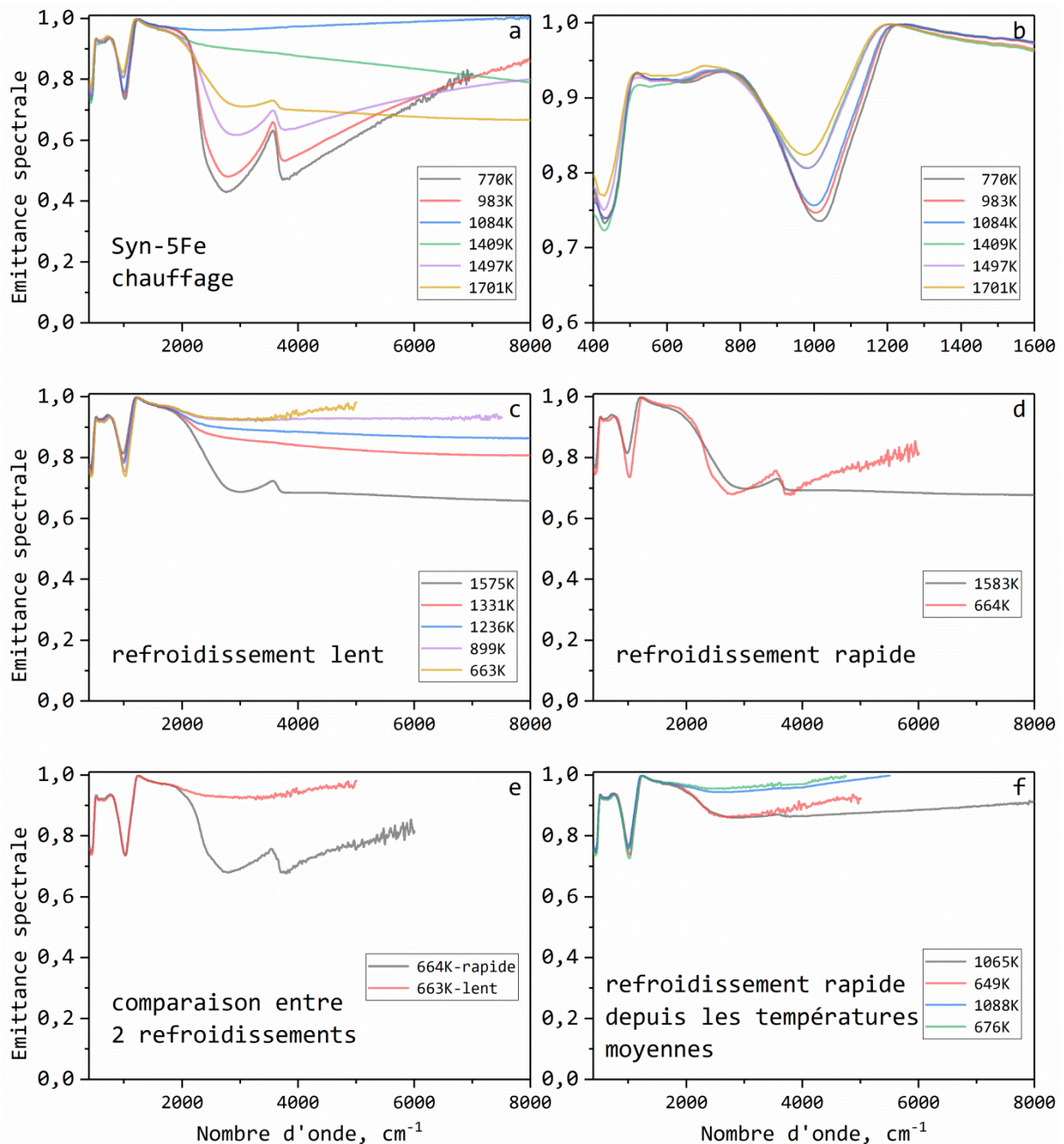


Figure 4-19, évolution en température de l'émittance de l'échantillon Syn-5Fe, a) au cours du chauffage de 770K à 1701K; b) de 770K à 1701K-zoom sur les basses fréquences; c) refroidissement lent de 1575K à 663K; d) refroidissement rapide de 1583K à 664K; e) comparaison des deux types de refroidissement à basse température; f) refroidissement rapide à partir de 1065K et de 1088K.

Un refroidissement lent (Fig. 4-19-c) réactive le phénomène d'opacification à basse température tandis qu'un refroidissement rapide (Fig. 4-19-d) ne le déclenche pas. La comparaison des spectres à basse température à l'issue des deux traitements thermiques est

illustrée sur la [figure 4-19-e](#). Le comportement de l'échantillon synthétique est donc comparable en tous points à celui de l'échantillon naturel Erebus-total.

La caractérisation de cet échantillon a permis aussi de figer l'échantillon dans un état intermédiaire pour lequel l'opacification n'est pas complète (1065K), le retour à basse température (649K) ne modifie pas le niveau d'émission dans la zone de semi-transparence ([Fig. 4-19-f](#)). La remontée à 1088K permet d'intensifier suffisamment le phénomène d'opacification pour amener à saturation le niveau d'émission comme le montrent les spectres acquis à 1088K et 676K.

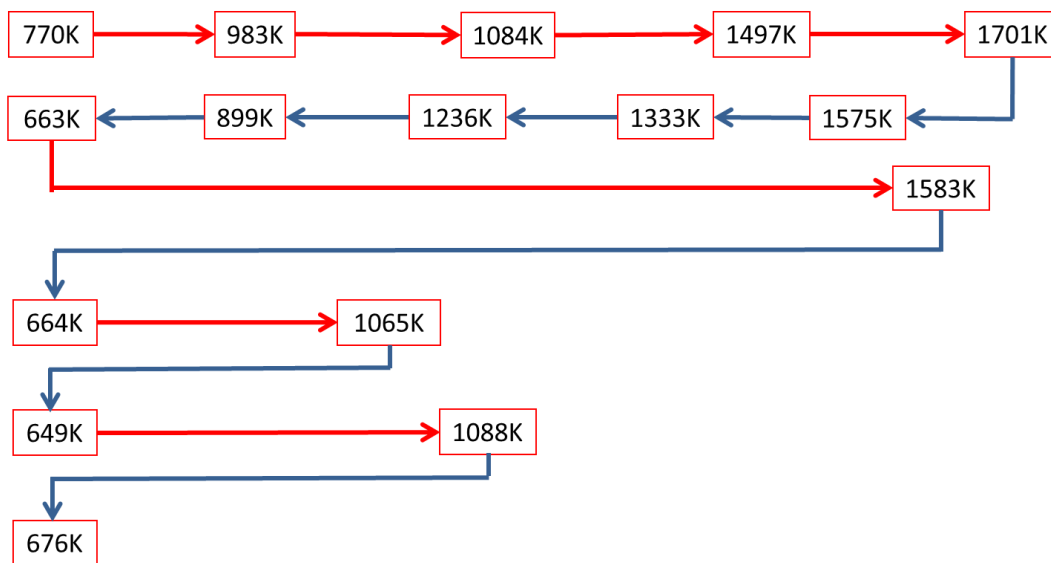


Figure 4-20, séquence de traitements thermiques utilisée pour la caractérisation du comportement de l'échantillon Syn-5Fe.

4.7.3 Composition contenant 10 pd% FeO*

La synthèse d'un échantillon (Syn-10Fe) comportant près de 10 pd% en fer (9,3 pd%) a été aussi réalisée pour vérifier si le phénomène d'opacification persiste à des concentrations élevées en fer. Cette nouvelle composition a été soumise aux différents traitements thermiques présentés dans la [figure 4-21](#).

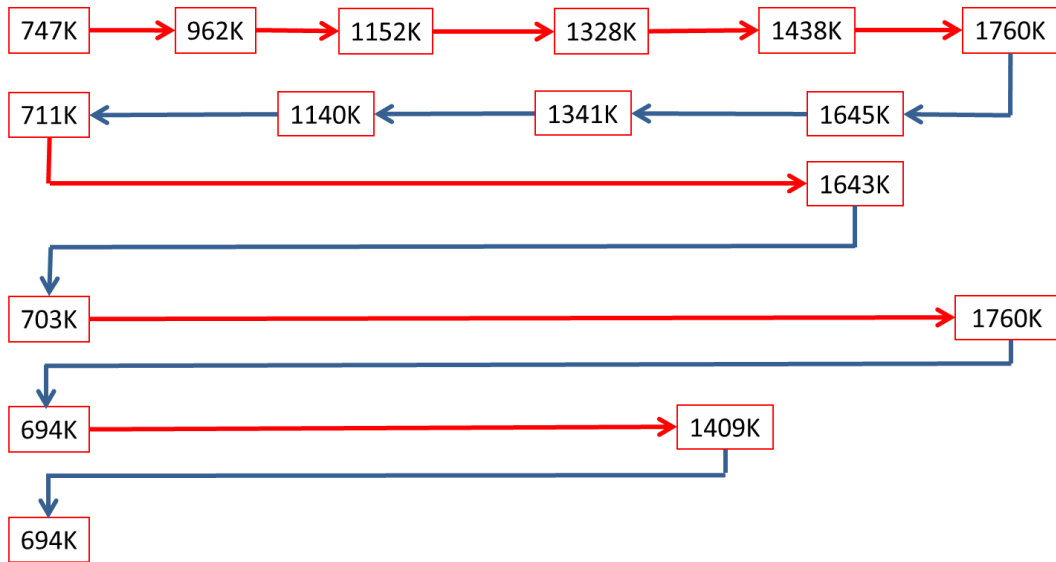


Figure 4-21, séquence de mesures réalisées sur l'échantillon Syn-10Fe.

La [figure 4-22](#) présente les spectres acquis lors de la première montée en température de l'échantillon (entre 747K et 1760K).

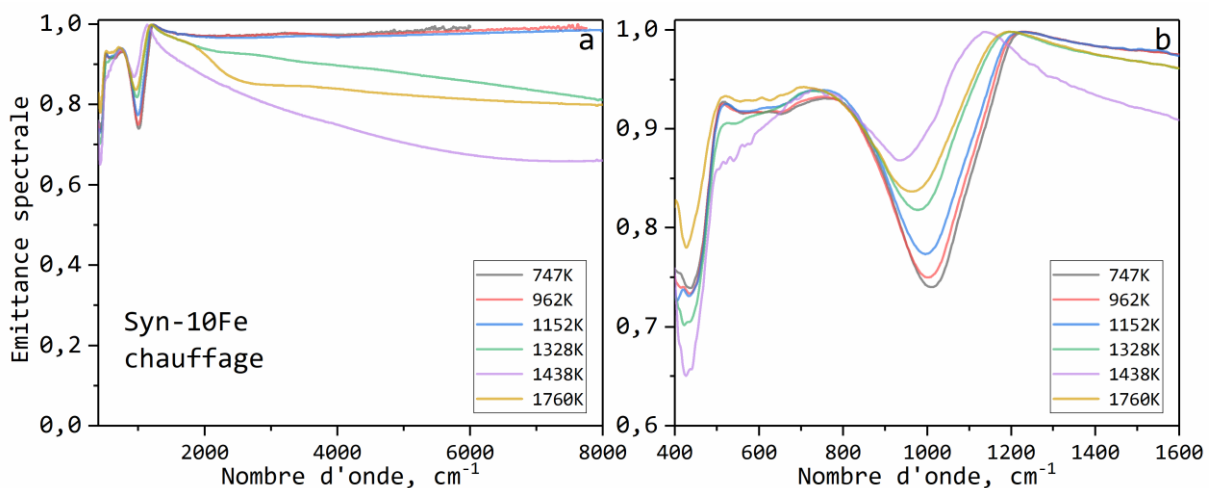


Figure 4-22, évolution de l'émittance de l'échantillon Syn-10Fe au cours de la première montée en température.

Les résultats de mesure sont proches de ceux mesurés sur l'échantillon Erebus-matrice dont la composition intègre 6,2 pd% de FeO*. En dessous de 1152K, le phénomène d'opacification est bien présent car le niveau d'émission est saturé. À partir de 1328K, on observe une évolution structurale de l'échantillon de même nature que celle observée pour l'échantillon Erebus-matrice. Les bandes d'absorption liées à la dynamique vibrationnelle présentent des changements importants. On observe une diminution forte de l'intensité de la bande située aux environs de 1000 cm^{-1} et l'émergence d'une bande à 580 cm^{-1} . Dans le même temps, les bandes d'absorption situées à haute fréquence sont aussi fortement impactées, le niveau d'émission baissant fortement. La bande d'absorption localisée à 580 cm^{-1} atteint un maximum dans le spectre mesuré à 1438K puis elle disparaît dans le spectre de plus haute température (phase liquide). Le comportement du point de Christiansen est comparable à celui de l'échantillon Erebus-matrice, il se déplace vers les basses fréquences entre 747K et 1438K puis la tendance opposée est observée jusqu'à 1760K.

Pour tester le comportement de l'échantillon en fonction de l'histoire thermique, 4 abaissements de la température ont été effectués (Fig. 4-21), un refroidissement lent et trois trempes.

Les figures 4-23-a et 4-23-b présentent les résultats acquis pendant le refroidissement lent entre 1645K et 711K. La bande située vers 580 cm^{-1} observé au moment du chauffage émerge de nouveau au cours du refroidissement et est maintenue à basse température. L'émittance à haute fréquence ne revient pas à son niveau initial (Fig. 4-22-a).

La figure 4-23-c et 4-23-d montrent l'évolution du spectre après une trempe à l'air entre 1643K et 703K. Contrairement au refroidissement lent, le refroidissement conduit à une réponse optique similaire à celle de départ (Fig. 4-22-a, spectre mesuré à 747K). Les différences de comportement après les 2 modes de refroidissement sont illustrées dans les figures 4-23-e et 4-23-f. Des changements interviennent non seulement dans la zone de transparence mais aussi dans la zone d'opacité. Les figures 4-23-g et 4-23-h comparent les résultats obtenus après deux refroidissements rapides depuis deux températures différentes (1760K et 1409K) dans le but de tester l'influence de l'histoire thermique sur la bande située à 580 cm^{-1} . Les résultats confirment que cette bande est fortement impactée par la température de trempe et que c'est le cas aussi pour les bandes d'absorption situées à 450 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Le phénomène d'opacification subit aussi les effets liés aux modifications structurales associées.

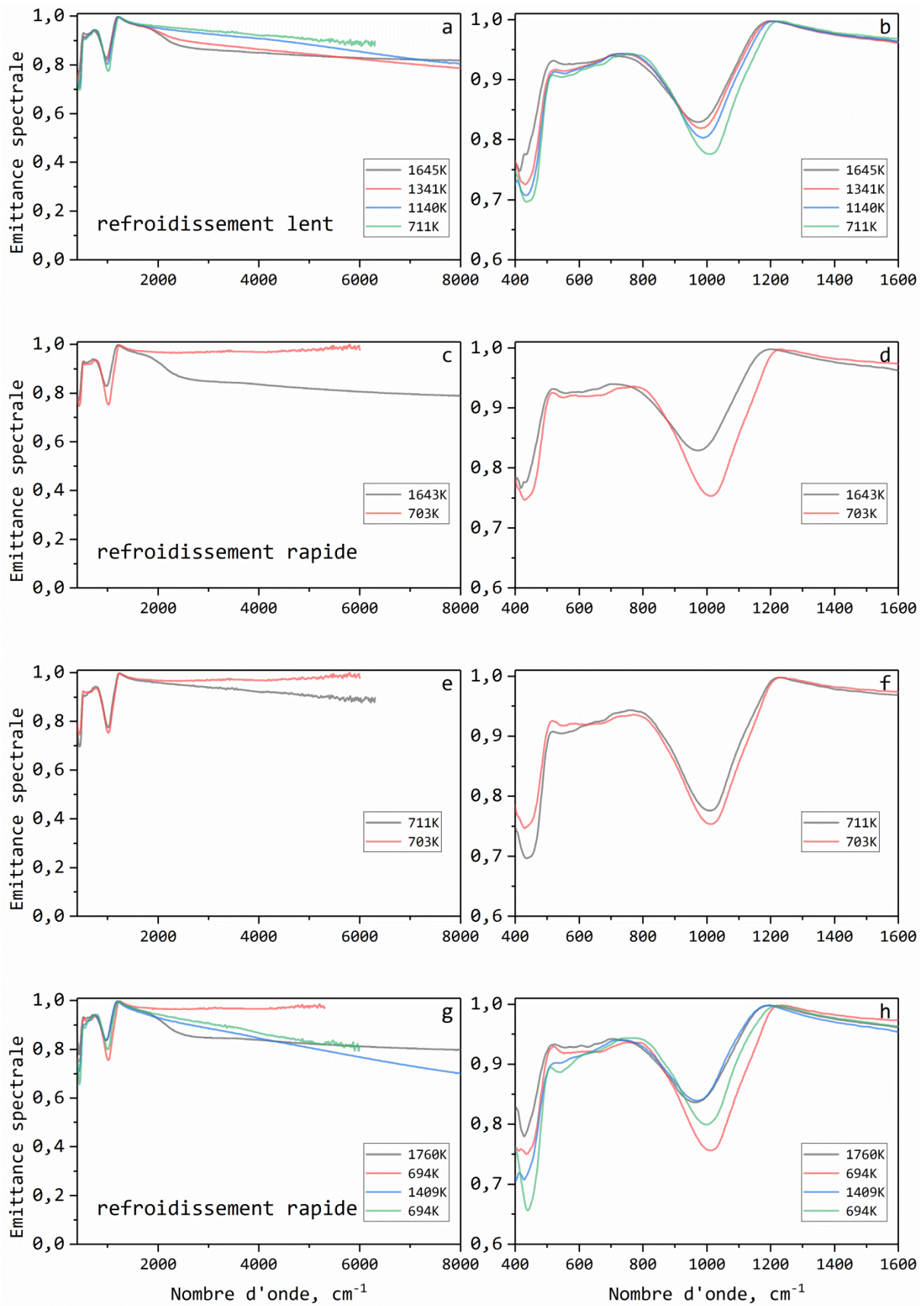


Figure 4-23, évolution de l'émittance de l'échantillon Syn-10Fe soumis à différentes chutes de température, a) et b) refroidissement lent de 1645K à 711K; c) et d)

refroidissement rapide de 1643K à 703K; e) et f) comparaison des deux modes de refroidissement; g) et h) comparaison de deux refroidissements rapides de 1760K à 694K et de 1409K à 694K.

4.8 Cristal synthétique

On a montré à travers l'étude sur les deux échantillons naturels (Erebus-cri-para et Erebus-cri-per) issus d'un cristal que la microstructure a une influence sur leurs propriétés thermiques et qu'elle impacte principalement la réponse à basse fréquence liée à la dynamique vibrationnelle. Comme les cristaux naturels présentent de fortes hétérogénéités avec des zones claires et des inclusions sombres, nous avons décidé de compléter l'étude avec des mesures réalisées sur un échantillon de synthèse plus homogène (Syn-cri) partiellement cristallisé. L'élaboration a débuté par la production d'un verre en partant de la poudre Erebus, l'échantillon a été porté ensuite à 1193K pendant une semaine et enfin refroidi. La composition est identique avec celle de l'échantillon Erebus-total, elle est donnée dans le [tableau 2-3](#).

La séquence de mesure est spécifiée sur la [figure 4-24](#). Il n'y pas eu de test de refroidissement sur cet échantillon car celui-ci n'a pu être maintenu dans son support au-delà de 1552K.



Figure 4-24, températures mesurées pendant la montée en température de l'échantillon Syn-cri.

Les spectres d'émission sont présentés sur la [figure 4-25](#). Dans la zone d'opacité ([Fig. 4-25-b](#)), il existe des différences par rapport à la réponse de l'échantillon Erebus-total. On observe à basse température deux composantes supplémentaires apparaissant autour de 580 cm^{-1} et de 1110 cm^{-1} . La comparaison avec les spectres obtenus pour les deux échantillons cristallins naturels (Erebus-cri-para et Erebus-cri-per) montre que ces bandes sont caractéristiques de la phase cristallisée. Ces bandes disparaissent à haute température à partir de 1472K. La réponse devient alors identique avec celle de l'échantillon Erebus-total. Ceci était attendu puisque les deux échantillons ont la même composition et à cette température ils sont à l'état liquide.

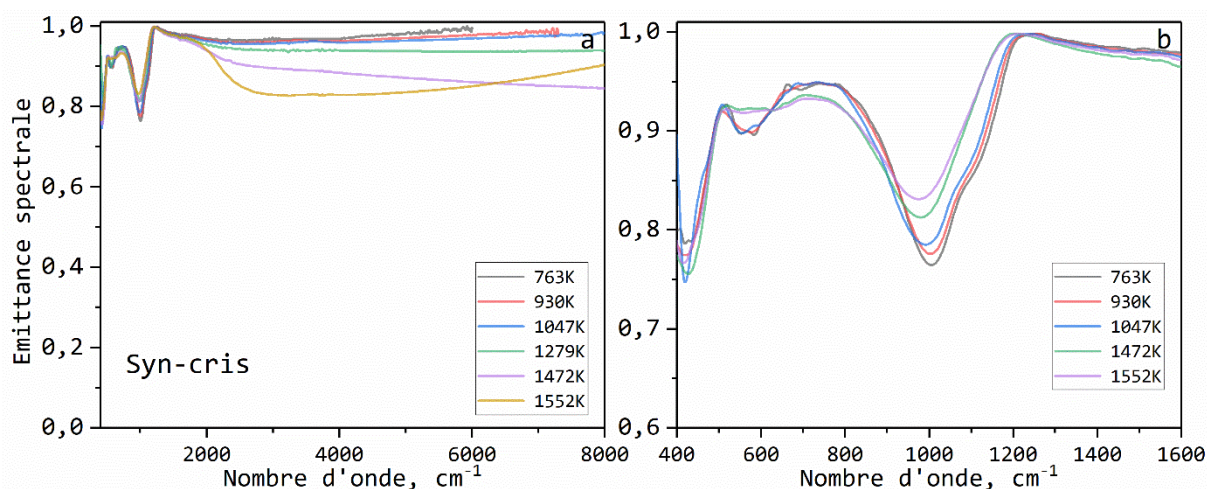


Figure 4-25, évolution en température de l'émittance de l'échantillon Syn-cris.

A haute fréquence et à basse température (Fig. 4-25-a), l'émittance est à son niveau de saturation, une valeur bien plus élevée que celle de l'échantillon Erebus-tot. Cette différence s'explique par le traitement thermique d'une semaine à 1193K qu'a subi l'échantillon pour engendrer une cristallisation partielle. Ce niveau de température, suffisant pour déclencher le phénomène d'opacification, explique le haut niveau d'émission dès la première mesure car le saut est déjà intervenu pendant la phase d'élaboration. Cette température est en effet située dans la gamme de température où on visualise le saut d'émission dans les spectres de l'échantillon Erebus-total.

Le comportement haute température (entre 1279K et 1552K) amène à une diminution de l'émittance similaire à celle observée pour l'échantillon Erebus-total (Fig. 4-4-d).

4.9 Influence du recuit de l'échantillon et sensibilité à l'histoire thermique

Le recuit est une étape essentielle pour assurer l'intégrité du verre, elle est utilisée dans le secteur industriel pour relaxer les contraintes internes introduites au cours de la trempe. Cette étape permet aussi d'améliorer certaines propriétés physiques du verre. La figure 4-26 présente les résultats de deux échantillons qui ont été élaborés à partir de la poudre Erebus, un échantillon a subi le recuit, l'autre non. Les deux échantillons ont la même épaisseur égale à 1,5 mm. Les courbes noir et rouge présentent l'émittance de l'échantillon ayant subi un recuit à 734K et 824K, les courbes bleu et verte présentent l'émittance de l'échantillon non recuit à 760K et 829K. Ces résultats montrent que dans le domaine situé entre 400 et 2000 cm^{-1} , la

relaxation des contraintes induit seulement une légère variation de l'émittance entre les échantillons recuit et non recuit. En revanche à haute fréquence, on observe une augmentation importante de l'émittance de l'échantillon Erebus-tot lorsque celui-ci a subi un recuit thermique. Dans le cas de l'échantillon Syn-4ele, il n'y a pas d'évolution significative de son comportement émissif après traitement.

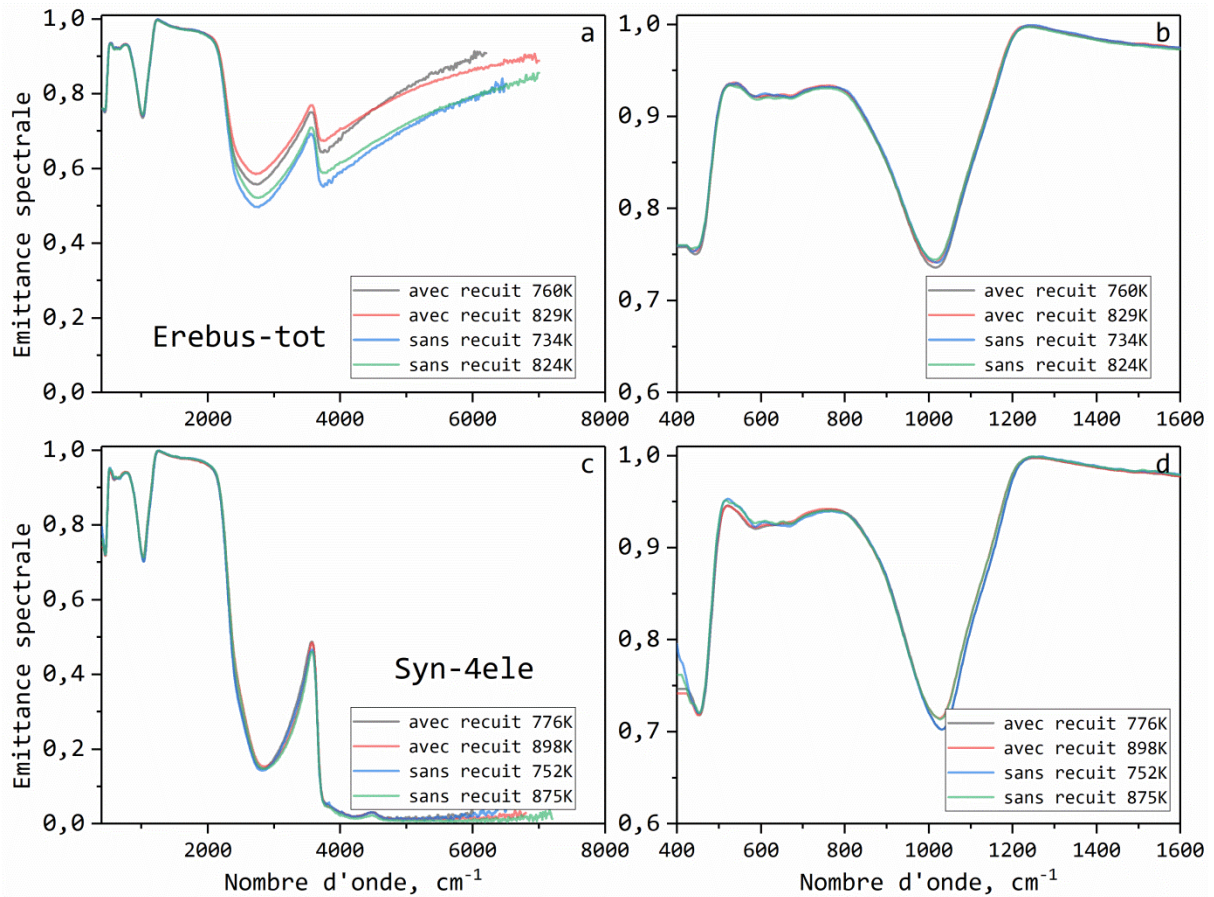


Figure 4-26, la comparaison entre l'échantillon avec et sans recuit, a) l'Erebus-total avec et sans recuit entre 400 et 8000 cm^{-1} ; b) l'Erebus-total avec et sans recuit entre 400 et 1600 cm^{-1} ; c) Syn-4ele avec et sans recuit entre 400 et 8000 cm^{-1} ; d) Syn-4ele avec et sans recuit entre 400 et 1600 cm^{-1}

4.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de mesure de l'émissance spectrale de tous les 12 échantillons, de la température ambiante jusqu'à la température du liquide. En fonction de leurs réponses d'émissance, différents traitements thermiques sont effectués après le chauffage.

L'échantillon Teide-tot présente un comportement normal en termes d'émissance jusqu'à échantillon passe l'état verre à liquide, les résultats d'émissance entre 522K et 2164K est illustré dans la [figure 4-1](#). La même évolution d'émissance est montrée par l'échantillon Syn-3Fe, les résultats sont illustrés dans la [figure 4-17](#). Pas de phénomène d'opacification et phénomène de la cristallisation dans les deux échantillons contiennent peu de fer.

Ensuite, les échantillons provenant du volcan Erebus montrent une évolution très différente par rapport à l'échantillon du volcan Teide. Les deux volcans sont tous du type phonolite. L'échantillon Erebus-tot a montré un saut d'émissance pendant chauffage qui démarre juste avant la température de transition vitreuse ([Fig. 4-4-b](#)), il amène l'émissance de 0,7 à proche de 1 dans la zone semi-transparence (phénomène d'opacification), c'est une modification irréversible. Entre 1000K et 1200K, il présente un maximal émissance, propriété thermique proche d'un corps noir ([Fig. 4-4-c](#)). Ensuite, avec l'augmentation de température, l'émissance va commencer à diminuer après 1200K ([Fig. 4-4-d](#)), dans le même temps, nous avons une petite évolution d'émissance dans la zone d'opacité (phénomène de la cristallisation). Ensuite avec les différentes histoires thermiques, l'échantillon peut exposer différents émissances. Quand l'échantillon est passé le phénomène d'opacification, si nous refroidirons l'échantillon à température ambiante, l'émissance d'échantillon est toujours très élevé (proche d'1), il est indépendant de la vitesse du refroidissement ([Fig. 4-5-f](#)). Également, quand l'échantillon expose le phénomène de la cristallisation, l'émissance à température ambiante est proche d'émissance d'où on commence le refroidissement ([Fig. 4-19-f](#)). Cependant, quand l'échantillon est passé dans l'état liquide, avec un refroidissement lent accompagne une émissance élevé (proche d'1, [Fig. 4-5-a](#)), un refroidissement rapide accompagne une émissance basse (proche de 0,7, [Fig. 4-5-b](#)). Les évolutions d'émissance sont identiques pour l'échantillon Syn-5Fe.

Pour les échantillons riches en fer (Erebus-mat et Syn-10Fe), leurs propriétés thermiques sont différentes par rapport aux autres, ils exposent une émissance déjà proche d'1 à la température ambiante avant chauffage ([Fig. 4-7-a](#)). Puis ils vont diminuer l'émissance quand la

température est plus de 1200K (comme Erebus-tot). Nous n'avons pas un phénomène d'opacification visible pendant l'évolution, mais l'impact sur l'émittance par le phénomène de la cristallisation est plus important pour ces échantillons (Fig. 4-7-c). L'émittance à basse température dépendant son histoire thermique également, une fois l'échantillon est dans l'état liquide, n'importe quelle vitesse va produit une émittance très élevé (Fig. 4-8-a et 4-8-c), en revanche si l'échantillon a exposé le phénomène de la cristallisation, l'émittance va proche celui de la température avant refroidissement (Fig. 4-8-d).

L'échantillon contient cristal (Erebus-cri-para, Erebus-cri-per, Syn-cri) est mesuré dans les même conditions, entre les deux échantillons naturelles (Erebus-cri-para, Erebus-cri-per) pas de différents dans la zone semi-transparence, la différents est dans la zone d'opacité, c'est-à-dire, les différentes directions du cristal peut avoir une légèrement différents au niveau de la propriété thermique. Ces différents viennent de la structure du cristal, parce qu'à haute température (état liquide), ces différents sont disparus. Un petit phénomène d'opacification est arrivé dans les deux échantillons, mais pas atteint à une émittance de 1. L'échantillon Syn-cri nous avons fabriqué a une émittance élevé compare aux échantillons naturels, c'est à cause de la méthode de la fabrication, mais nous avons réussi de reproduire les bandes lient avec les structures cristallines.

L'échantillon sans fer avec différent éléments (Syn-4ele, Syn-5ele, Syn-6ele, Syn-7ele) montrent des évolutions normales, pas de phénomène d'opacification et phénomène de la cristallisation pendant tout le chauffage pour ces échantillons. En plus, il n'y a pas de contribution évidente dans le domaine semi-transparence pour ces éléments.

Dans la dernière partie du chapitre, nous avons discuté l'influence entre l'échantillon recuit et non-recuit. Pour les échantillons n'a pas de phénomène spécifique comme opacification ou cristallisation, l'étape recuit va seulement produit une légère variation d'émittance. En revanche pour l'autre échantillon sensible par l'histoire thermique, un recuit peut provoquer une modification d'émittance, qui signe une modification de la propriété thermique est possible.

5. Discussion

Les mesures d'émittance effectuées sur divers échantillons de compositions naturelle ou synthétique ont été un préliminaire à une meilleure caractérisation des propriétés thermoradiatives du magma observé sur le site d'un volcan. Des valeurs précises de leur émittance sont en effet nécessaires à l'identification de l'origine des incohérences apparaissant dans les données de température du magma mesurées par différentes méthodes et pour tenter de les résoudre. La précision de détermination de la température est capitale pour pouvoir anticiper la dynamique du volcan, et les valeurs d'émittance constituent des données d'entrée essentielles à la simulation de coulées de lave résultant d'une éruption (Cappello et al., 2016).

Les résultats d'émittance que nous avons présentés dans le chapitre 4 montrent l'existence de comportements particuliers (le phénomène d'opacification et la présence de cristallisation partielle) dans la dépendance en température de l'émittance des échantillons suivants: Erebus-tot, Erebus-mat, Erebus-cri, Syn-5Fe, Syn-10Fe, alors que rien de particulier n'est observé pour l'échantillon du volcan Teide. Nous avons montré que le taux de fer joue un rôle important dans ces phénomènes. Cependant sa teneur n'est pas le seul paramètre qui contrôle les valeurs de l'émittance à basse température et haute température, l'histoire thermique subie par l'échantillon pilote également son pouvoir émissif. La présence de cristaux au sein des échantillons peut avoir également une influence sur leurs émittances.

Pour expliquer ces évolutions atypiques, nous avons proposé la présence d'une structuration/organisation spéciale de la matière incluant la présence de clusters riches en fer dont les propriétés donnent origine aux évolutions observées (phénomène d'opacification). (Weigel et al., 2008) a proposé la présence dans ses compositions ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) de clusters impliquant de 2 à 10 polyèdres $\text{FeO}[5]$ liés ensemble, répartis au sein d'une distribution aléatoire de $\text{FeO}[4]$. Cependant cette distribution du fer n'a pas pu être détectée à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Dans le cas de nos échantillons, les mesures de diffraction des rayons X en fonction de la température démontrent que les clusters (micro-cristallites) ont probablement une structure proche de la famille pyroxène ($\text{XY}(\text{SiO}_3)_2$, les lettres X et Y représentent des cations, e.g., augite/hédenbergite).

La présence de l'élément de transition (fer) dans ces clusters (ou micro-cristallites) confère aux échantillons un comportement de semi-conducteur. L'existence de ces structures favorise le déplacement des électrons/polarons, qui à leur tour vont induire une large bande

d'absorption dans la zone semi-transparence, à l'origine du saut d'émittance. Nos résultats montrent que le phénomène est activé à la première montée en température (autour de 900-1000K) et que cette microstructure présentant des clusters est plus stable que celle n'en contenant pas. L'apparition du phénomène est irréversible. Pour détruire cet état, il est nécessaire de porter l'échantillon à très haute température dans la phase liquide (e.g., Erebus-tot: 1600K). Dans le cas contraire, l'influence des clusters est toujours présente après leur apparition, quelle que soit l'histoire thermique subie par l'échantillon.

L'autre phénomène observé (cristallisation d'Erebus-tot, Erebus-mat, Syn-5Fe, Syn-10Fe) se situe entre 1000K et 1300K, il impacte fortement de domaine spectral incluant les vibrations de premier ordre et la zone multi-phonons. Cette évolution indique qu'il se produit une transformation de phases dans cette gamme de températures et que celle-ci est plus intense pour l'échantillon riche en fer. Les résultats de DRX confirment non seulement le développement de phases nouvelles, mais aussi que leur nature sont différentes en fonction de la teneur du fer.

Tous les résultats discutés dans la suite montrent que l'émittance des échantillons naturels est fortement variable. Elle dépend de nombreux paramètres liés à la composition et à l'histoire thermique subie par l'échantillon. L'utilisation de pyromètres ou de caméras infrarouges pour la mesure de la température doit prendre en compte l'ensemble de ces éléments car une méconnaissance de l'émittance correspondant à la condition de mesure peut provoquer des erreurs très importantes.

Suivant l'environnement, le magma sortant du volcan peut subir diverses conditions de refroidissement: un refroidissement rapide (e.g., bombes volcaniques) ou un refroidissement lent (e.g., coulée de lave). Nos mesures indiquent pour certains échantillons la possibilité d'obtenir différents niveaux d'émittance après ces deux types de refroidissement. Cette différence doit être prise en compte lorsque l'on effectue une mesure de température sur différents points du magma. En plus, l'échange radiatif avec l'environnement peut être différent d'une position à l'autre dans la coulée; avec une émittance moins élevée la lave peut conserver son énergie plus longtemps, la distance finale parcourue sera plus longue que celle ayant une émittance plus élevée. Cette évolution des propriétés thermo-radiatives peut également compliquer la détermination de la distribution de la température à la surface du lac de lave.

Les changements d'émittance pendant le chauffage montrent un impact direct sur la mesure de la température par un pyromètre, une caméra infrarouge ou depuis un satellite ([Harris et](#)

al., 2015) e.g., les principaux moyens pour obtenir la température du magma en distance à cause de leurs conditions extrêmes (haute température et risque d'éruption). Un matériau à la surface de la Terre irradie de l'énergie en fonction de sa température et proportionnellement à son émittance (Vaughan et al., 2008). La base physique de la mesure à distance de la température est la loi de Planck pour les rayonnements thermiques.

La dernière partie de ce chapitre discute des mesures de températures du magma obtenu par différents chercheurs. Suivant les méthodes utilisées, des écarts pouvant atteindre 200°C sont reportés dans la littérature, ce qui montre la difficulté de la mesure et confirme la sensibilité aux conditions que nous avons identifiées. Avec les résultats que nous avons obtenus, il est possible d'évaluer des erreurs potentielles de mesure de la température et présenter des éléments permettant d'expliquer certaines incohérences entre les résultats publiés.

Finalement, nous allons discuter l'impact que pourrait avoir nos mesures d'émittance dans ces domaines. Rappelons que La température du magma est un paramètre essentiel utilisé par les géologues pour étudier les volcans, par exemple pour anticiper les éruptions du volcan ou modéliser la coulée de lave. Pour aller plus loin, les résultats pourraient être aussi utiles dans le cadre de l'exploration spatiale, comme la mesure de la température dans les autres planètes.

5.1 Comportement atypique de l'émittance

Dans le chapitre 4, nous avons présenté les résultats montrant le comportement émissif d'échantillons de diverses compositions et présentant différents états de la matière: verre/cristal (voir chapitre 2 pour plus de détail). A partir de ces résultats, il est possible de distinguer 2 groupes d'échantillons: une série d'échantillon (e.g., Teide-tot, Syn-4ele...) avec un comportement dit normal, les autres échantillons (e.g., Erebus-tot, Syn-5Fe...) ont des comportements particuliers (e.g., une opacification suivie d'une cristallisation à haute température).

D'après les données, nous avons une série d'échantillon sans fer présentant un comportement normal en termes d'évolution de l'émittance en température et ceci jusque dans la phase liquide (Fig. 4-14). De faibles évolutions sont visibles avec l'augmentation de la température, mais elles ne présentent pas de rupture de comportement, c'est ce qui est normalement attendu. Deux échantillons avec une faible concentration en fer (3 pd% FeO*) présentent eux aussi un comportement normal en température (Fig. 4-17). Les échantillons sans fer et avec 3 pd% de FeO* dans la composition présentent le premier groupe d'échantillon normal.

Un deuxième groupe montrant un comportement émissif anormal regroupe les échantillons avec une teneur de FeO* égal ou supérieur à 5 pd%. Ces échantillons présentent un saut d'émittance qui apparaît légèrement en dessous de la température transition vitreuse (Fig. 4-4-a) et qui induit une saturation de l'émittance à un niveau proche de 1 dans la zone de semi-transparence. Ce phénomène opacification n'est pas toujours présent, il y a une spécificité liée à l'histoire thermique vécu par l'échantillon. Notamment, le phénomène d'opacification est thermiquement activé et ce processus est irréversible, i.e., l'émittance ne revient pas à sa valeur d'origine après une redescende en température et ceci quelle que soit la vitesse (rapide ou lente). Pour supprimer le phénomène, il est nécessaire de porter l'échantillon dans l'état liquide pour détruire son histoire thermique et retrouver - après un refroidissement rapide (trempe) - un niveau proche de l'état de départ. Après le passage par la fusion, l'émittance de l'échantillon à basse température dépend de son histoire thermique (Fig. 4-5) et plus particulièrement de la vitesse de refroidissement.

Pour les échantillons les plus riches en fer (à partir de 6 pd% FeO*), leur émittance est toujours à un niveau très élevé (saturé pour l'épaisseur mesurée) même à température ambiante (Fig. 4-7-a). Ils présentent pour le reste un comportement à haute température

analogue à celui contenant 5 pd% FeO*. L'histoire thermique a également une influence sur l'émittance à basse température.

On observe une forte variabilité de l'émittance entre les différents échantillons. Certains pauvres en fer (3 pd% FeO*, Fig. 4-1, Fig. 4-18) ont une émittance qui évolue peu en température. D'autres, plus riches en fer présentent une anomalie de comportement, ce phénomène d'opacification n'est pas toujours présent, il dépend de l'histoire thermique de l'échantillon.

Nos résultats montrent une autre évolution, pouvant avoir un impact significatif sur l'émittance, c'est la cristallisation pendant le chauffage. Pour les verres ayant de faibles teneurs en fer (<5 pd% FeO*), la cristallisation ne produit pas de forte variation de l'émission (Fig. 4-4-a, 1375K). En revanche, la composition présentant 6 pd% en fer, voit son émittance fortement impactée (Fig. 4-7-a, 1518K). Pour les différents teneurs du fer, on observe une cristallisation qui peut être fonction de l'histoire thermique.

5.2 Phénomène d'opacification

Comme précisé auparavant, le premier phénomène atypique/particulier observé pendant les mesures d'émittance en fonction de la température est l'opacification. Pour être plus clair, dans le cas de l'échantillon contenant 5 pd% de FeO*, un saut d'émittance de 0,6 à ~1 intervient autour de T_g (923K) dans la zone 1200-8000 cm⁻¹ (Fig. 4-4-a). Pour l'échantillon contenant davantage de fer, ce saut n'est pas visible car l'échantillon est déjà dans un état où l'émittance est proche de 1 (Fig. 4-7-a). L'opacification est un processus irréversible, c'est-à-dire, qu'une fois que le niveau l'émittance proche de 1 est atteint, il n'est plus possible de revenir à l'état initial par un simple abaissement de la température de l'échantillon.

Dans la suite, nous allons discuter différentes possibilités pouvant être à l'origine du phénomène de l'opacification et finalement proposer un mécanisme capable de l'expliquer.

5.2.1 Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Il est bien connu que pour une même composition, l'émittance varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon dans son domaine de semi-transparence. Cette dépendance est illustrée sur la figure 5-1-a pour le cas particulier de l'échantillon Syn-7ele. Quand la température passe de 1325K à 1493K, nous observons une augmentation de l'émittance principalement due au changement d'épaisseur pendant la fusion. Ceci est confirmé par la simulation de cet effet

présenté sur la [figure 5-1-a](#) (ligne non-continue bleu et verte représentant respectivement les épaisseurs 1,5 mm et 3 mm). Ainsi, pour une même composition et une même température, un échantillon plus épais a une émittance plus élevée qu'un échantillon mince.

Cependant, le phénomène d'opacification observé dans notre étude ne peut pas être expliqué par un changement d'épaisseur. La raison est que le phénomène survient également en dessous de la température de transition vitreuse, domaine pour lequel la géométrie de l'échantillon est conservée. Le phénomène est visible sur d'autres spectres expérimentaux et les résultats de simulations associés. Deux échantillons ayant la composition Erebus-total ont été produits avec deux épaisseurs différentes: 1,54 mm et 3 mm. Les émittances de ces deux échantillons sont illustrées dans la [figure 5-1-b](#), les courbes noire et rouge présentent les émittances mesurées pour les deux épaisseurs.

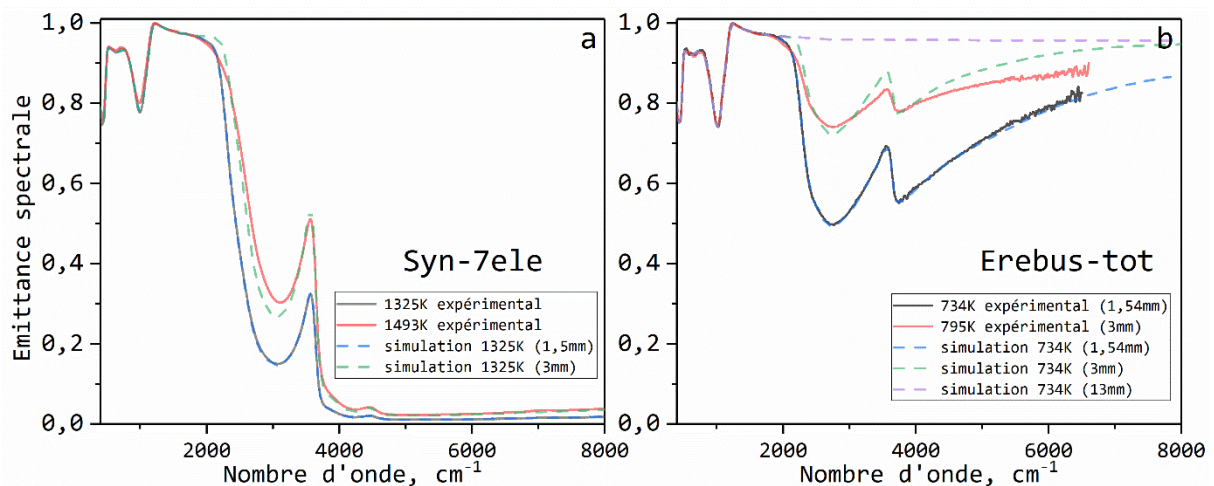


Figure 5-1, a) dépendance en température de l'émittance de la composition Syn-7ele et spectres simulés pour différentes épaisseurs à partir de la mesure à 1325K; b) émittances mesurées et simulées pour différentes épaisseurs (composition d'Erebus-total).

Grâce au logiciel Focus, nous avons ajusté le spectre de la composition Erebus-total à 734K pour une épaisseur de 1,54 mm à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique décrivant la réponse du verre. A partir des propriétés intrinsèques de cette composition, récupérées par ce biais (résultat de la procédure d'ajustement), il est possible de reconstituer la réponse de l'échantillon plus épais (3 mm, [Fig. 5-1-b](#)) simplement en modifiant l'épaisseur du spectre simulé (ligne verte discontinue). Le résultat de simulation est en bon accord avec le spectre mesuré sur l'échantillon de 3 mm (courbe rouge), ce qui valide le modèle utilisé. Il est donc possible d'utiliser ce modèle pour identifier l'épaisseur que devrait avoir l'échantillon pour atteindre le niveau d'émittance après le saut: le résultat conduit à une épaisseur minimale de

13 mm (courbe violette). Ceci n'est bien évidemment pas possible car cela nécessiterait une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon d'un facteur proche de 10 entre la température ambiante et la température où intervient le saut. Un contrôle visuel de notre échantillon pendant la mesure, confirme qu'aucun changement significatif de l'épaisseur n'a eu lieu à 900K. Cette observation est en accord avec la température de transition vitreuse (923K) mesurée pour cette composition qui plaide également pour une absence de modification de sa géométrie au moment de la mesure autre que la dilatation thermique. La [figure 5-2-a](#) présente une série de spectres d'émittance simulés pour différentes épaisseurs en conservant les paramètres matériaux issus de la [figure 5-1-b](#). On visualise l'impact de l'épaisseur à coefficient d'absorption fixe ([Fig. 5-2-b](#)). Le coefficient d'absorption caractérise la décroissance exponentielle de l'intensité du rayonnement quand il traverse le matériau. C'est une propriété intrinsèque qui ne change pas en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ([Fig. 5-2-b](#)).

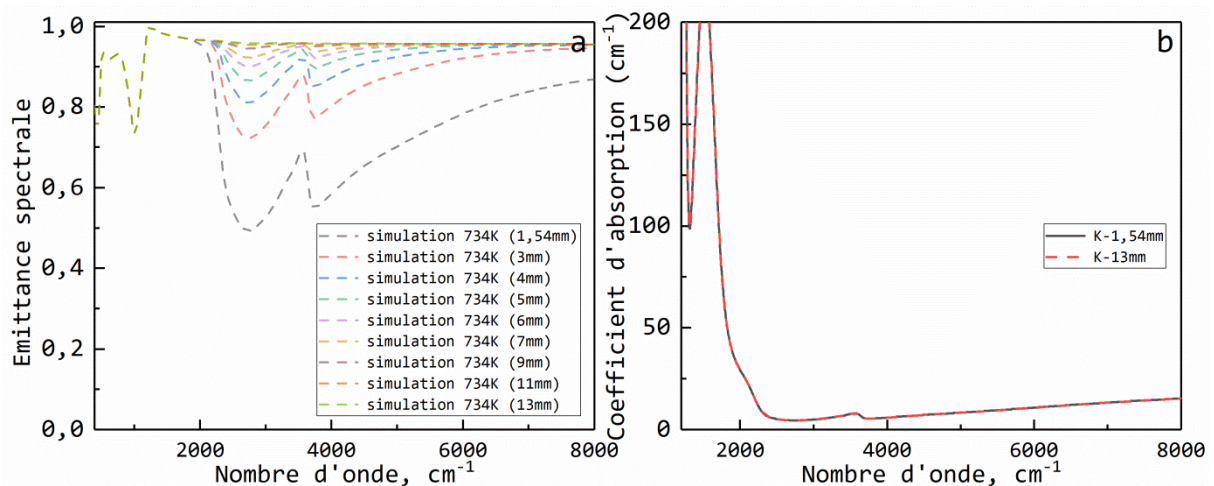


Figure 5-2, a) spectres d'émission simulés pour différentes épaisseurs à partir de la fonction diélectrique de l'échantillon Erebus-total à 734K. b) coefficient d'absorption à 734K de l'échantillon Erebus-total.

5.2.2 Migration des éléments sur/vers la surface de l'échantillon

Notre échantillon n'a pas subi de changement de sa géométrie, mais est-il possible qu'une évolution au niveau de sa microstructure ait eu lieu pendant la mesure? On pourrait aussi envisager la possibilité de la migration de certains éléments à cause du système de chauffage et donc d'une augmentation locale de la concentration de certains éléments favorisant le pouvoir émissif dans la zone observée pendant la mesure. Comme le profil du faisceau laser CO₂ impactant la surface d'échantillon est Gaussien, la zone de chauffage est sujette à des

gradients de température radiaux (Fig. 3-16). La présence de ces gradients pourrait expliquer une évolution de la concentration de certains éléments mobiles dans la zone chauffée correspondant au spot de mesure et produire le saut d'émittance. Des mesures de la concentration des éléments ont donc été réalisées à la surface du même échantillon avant et après sa caractérisation en température.

Les résultats sont illustrés sur la figure 5-3 qui montre clairement des profils identiques pour tous les éléments avant et après traitement. Donc on peut conclure qu'il n'y pas eu de migration significative d'éléments permettant d'expliquer l'opacification: cette hypothèse est donc abandonnée.

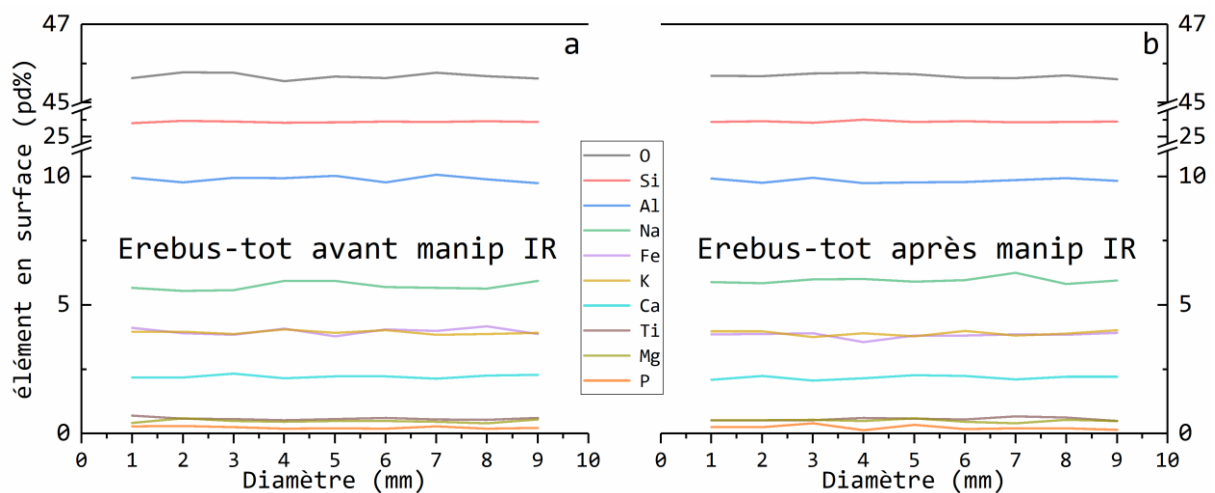


Figure 5-3, pourcentages (pd%) d'éléments dans la composition Erebus-total mesurés à la surface par MEB avant (a) et après (b) le saut d'émittance. Les mesures sont effectuées le long du diamètre, la distance entre chaque mesure est de 1 mm (9 points de mesure).

5.2.3 Contributions des éléments de la composition autres que le fer

Dans le chapitre 3, nous avons présenté les principales bandes d'absorption liés aux éléments présents dans les compositions analysées dans le cadre de ce travail. Les bandes d'absorption qui peuvent potentiellement influencer sur la zone de semi-transparence sont celles des groupements OH et Fe^{2+} . Cependant, alors que l'échantillon Teide-total contient 3 pd% de FeO^* , il ne montre aucun signe du phénomène d'opacification. Cela montre qu'il ne faut pas écarter l'hypothèse d'une autre origine. Avant d'étudier l'impact du fer, nous allons donc discuter l'influence des autres éléments. Rappelons, les résultats des échantillons: Syn-4ele, Syn-5ele, Syn-6ele et Syn-7ele sont présentés dans la figure 4-14 du chapitre 4.

Les émittances des échantillons Syn-4ele et Syn-7ele sont comparées à deux températures (750K et 1250K) sur la [figure 5-4](#). Nous n'avons pas comparé les émittances à plus haute température car la modification de leur épaisseur pendant la fusion les rend incompatibles.

Les deux échantillons ont des émittances similaires dans la gamme (400-8000 cm^{-1}), les petites différences sont dues à une légère évolution de la microstructure avec l'introduction de 3 éléments supplémentaires dans l'échantillon Syn-7ele. Ces résultats montrent bien que l'ajout de 3 éléments supplémentaires (autres que le fer) en faible concentration, ne produit pas de changement d'émittance évident.

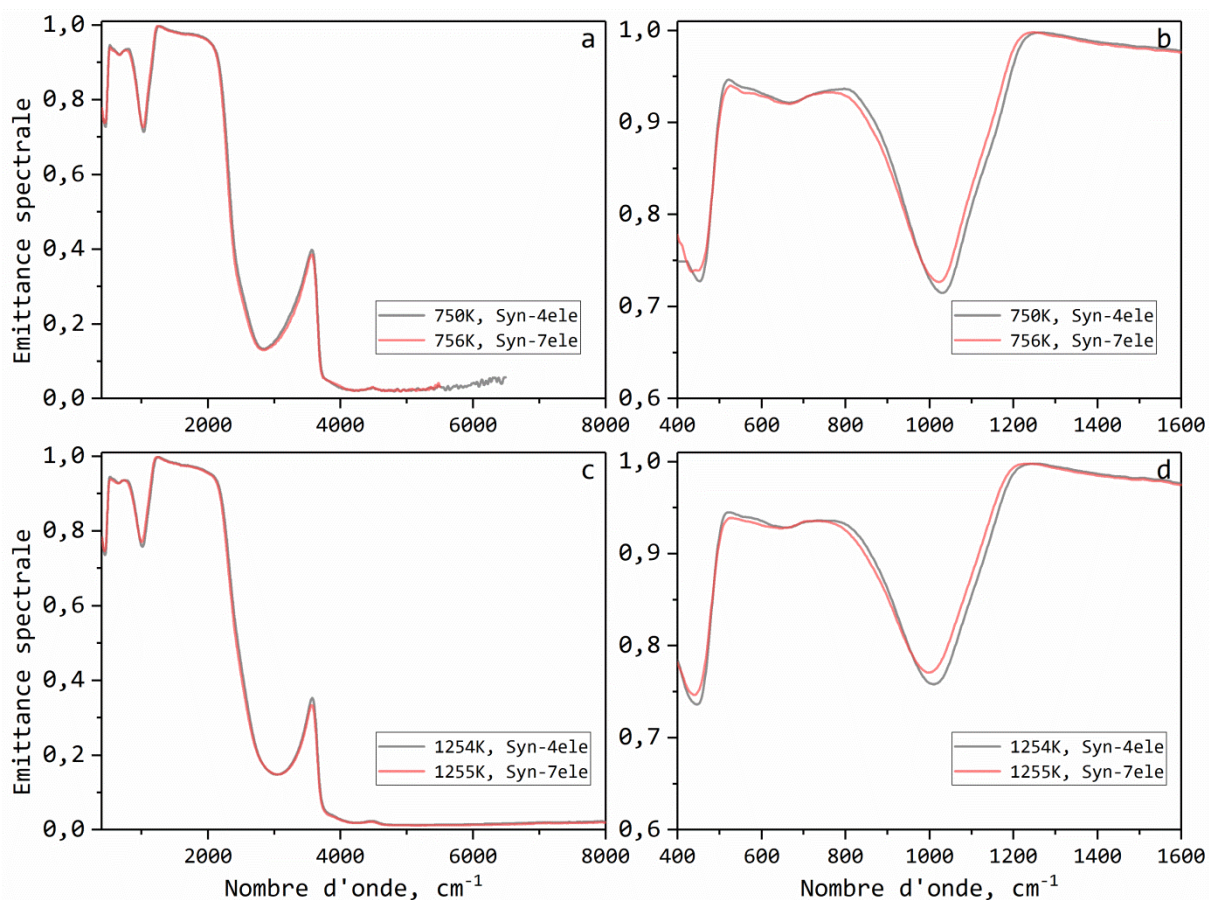


Figure 5-4, comparaison de l'émittance de Syn-4ele et Syn-7ele à différentes températures et gammes spectrales, a) à la température environ 750K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; b) à la température environ 750K entre 400 et 1600 cm^{-1} ; c) à la température environ 1250K entre 400 et 8000 cm^{-1} ; d) à la température environ 1250K entre 400 et 1600 cm^{-1} .

Les résultats illustrés sur les [figures 4-13 et 5-4](#) montrent que les 7 éléments (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2) présents dans la composition analysée ne produisent pas à eux

seuls de contribution à l'émittance dans la gamme 2000-8000 cm^{-1} et ne montrent aucun comportement atypique en fonction de la température.

5.2.4 Le fer est-il à l'origine du phénomène d'opacification?

Il est bien connu que le fer joue un rôle important sur la propriété thermique dans le domaine 2000-8000 cm^{-1} , mais, à notre connaissance, une modification brutale comme celle observée dans l'intervalle de température mesuré n'a jamais été rapportée et discutée. Pour progresser dans la compréhension de ce phénomène, nous avons synthétisé l'échantillon Syn-5Fe, présentant une composition proche de l'échantillon Syn-5ele mais intégrant 5 pd% de FeO*.

La [figure 4-19-a](#) reporte les émittances de Syn-5Fe pendant le chauffage, avec un saut d'émittance situé entre 983K et 1084K. La gamme de température où apparaît l'opacification est plus élevée que celle de l'échantillon Erebus-tot (1084K de la [Fig. 4-19-a](#) comparée à 974K de la [Fig. 4-4-b](#)). La raison à cela est certainement liée à la différence de composition. La présence de fer en concentration élevée (5 pd%) dans une composition simplifiée (Syn-5Fe compare à Erebus-tot) est donc suffisante pour déclencher le phénomène d'opacification.

5.2.5 Influence du fer sur l'émittance à température ambiante

Trois échantillons synthétiques contenant trois teneurs en fer (3, 5, 10 pd%) ont été fabriqués pour clarifier le lien entre la concentration en fer et les phénomènes observés. Les transmittances et réflectances de ces trois échantillons ont été mesurés à température ambiante et l'émittance correspondante a été déterminée via la méthode indirecte.

La [figure 5-5](#) compare les réflectances et transmittances à température ambiante de 4 échantillons (Syn-3Fe, Syn-5Fe, Syn-10Fe, Erebus-mat) contenant différentes teneurs en fer. Les émittances à température ambiante sont en accord avec les émittances mesurées à plus haute température. En ajoutant du fer à la composition, on perd en transmittance. Il subsiste une petite fenêtre de transmittance autour de 2400 cm^{-1} dans l'échantillon contenant 6 pd% en fer. Mais à plus de 10 pd% (Syn-10Fe), l'échantillon devient opaque pour l'épaisseur mesurée.

La [figure 5-5](#) confirme que le fer joue aussi un rôle important à température ambiante dans la gamme spectrale allant de 2000 à 8000 cm^{-1} . La transmittance chute rapidement avec l'élévation de la teneur en fer mais elle reste importante à 5 pd% et n'est pas complètement nulle à 6 pd% pour l'épaisseur mesurée ([Fig. 5-5-d](#)). En revanche, à 10 pd% l'échantillon est

opaque. Ces mesures confirment le rôle du fer et ce qui a été observé par la mesure directe de l'émittance à plus haute température. Il reste à comprendre les évolutions observées et essayer d'identifier le mécanisme entraînant le phénomène d'opacification.

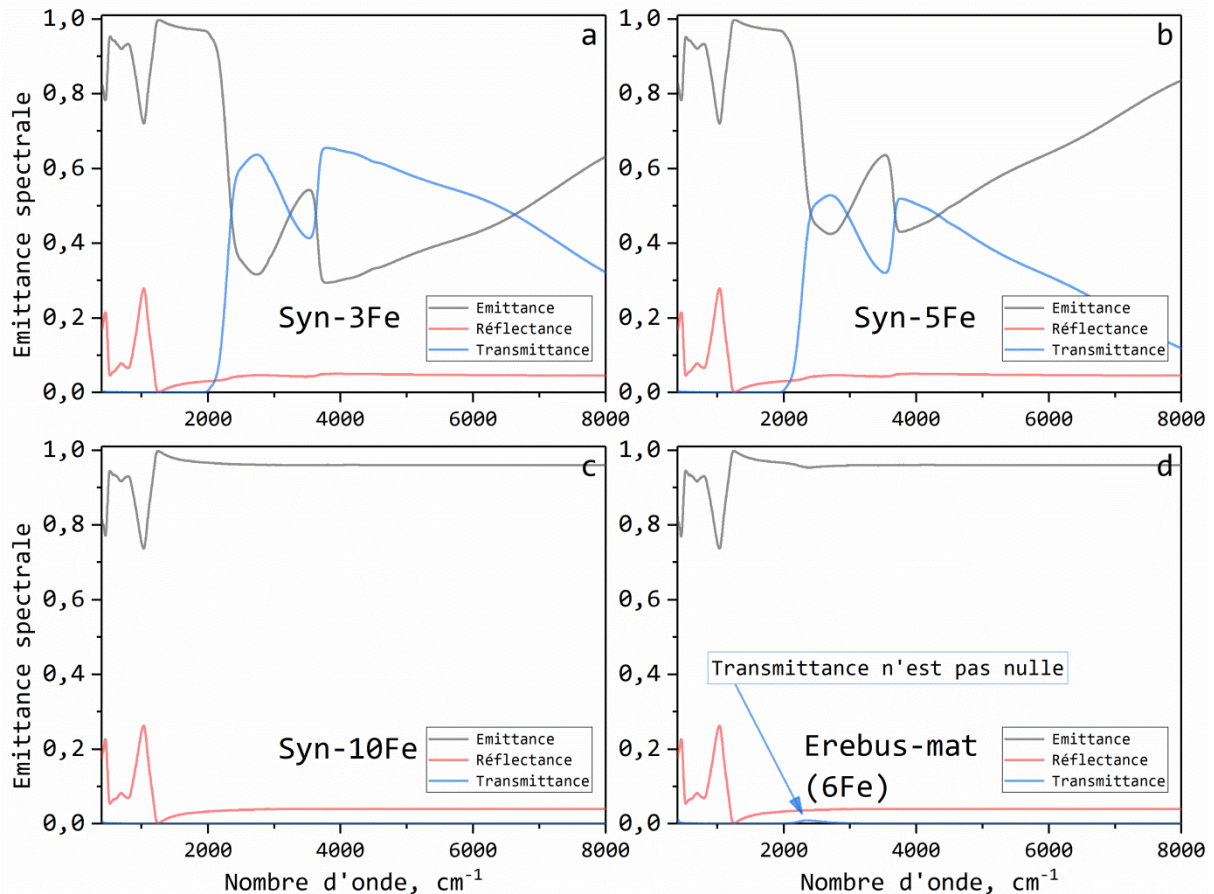


Figure 5-5, l'influence de la teneur en fer sur les réflectances, transmittances et émittances à température ambiante: a) échantillon Syn-3Fe; b) échantillon Syn-5Fe; c) échantillon Syn-10Fe; d) échantillon Erebus-mat.

5.2.6 Rôle de l'état redox: Fe^{3+} et Fe^{2+}

Dans le [chapitre 3.1.3](#) nous avons déjà souligné le fait que le fer est un des éléments du groupe des métaux de transitions, étant souvent présent dans 2 états d'oxydation dans les verres, Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les [tableaux 3-7](#) et [3-8](#) contiennent les positions des bandes d'absorption du fer dans ces deux états. La bande spectrale que nous avons caractérisée expérimentalement (2000-8000 cm^{-1}) est celle impactée par les bandes d'absorption liées à Fe^{2+} (autour de 5000 cm^{-1} et 9000 cm^{-1}). Les bandes correspondant à la forme Fe^{3+} sont situées au-delà de 10000 cm^{-1} , c'est-à-dire en dehors de la gamme de mesure. La bande TCIV (transfert de charge d'intervalence, 14000-17000 cm^{-1}) est aussi hors de la gamme de mesure.

La question que nous posons ici est la suivante: Est-ce que le saut d'émission est induit par un changement d'état oxydation, i.e., la transformation de Fe^{3+} en Fe^{2+} ? Il est établi que l'augmentation de la température favorise la transformation de Fe^{3+} en Fe^{2+} (chapitre 3.1.3). S'il y a 15% de Fe^{2+} (e.g., tableau 3-5, le pourcentage Fe^{2+} est initialement compris entre 10% et 20%) et que le Fe^{3+} est complètement transformé en Fe^{2+} (en réalité cela n'est pas possible en atmosphère ouverte) nous pouvons expliquer une augmentation de la concentration de Fe^{2+} qui serait au mieux d'un facteur un peu inférieur à 7.

La figure 5-6-a présente l'ajustement des spectres d'émission avant et après le saut. Dans la figure 5-6-b, nous avons comparé les valeurs de la partie imaginaire de fonction diélectrique à 824K (ligne noire) et celle à 1116K (ligne rouge) issus des ajustements des mesures expérimentales. L'augmentation de l'absorption dans la gamme de semi-transparence à 1116 K après que le phénomène d'opacification ait eu lieu, par rapport à celle déterminée à 824K, est au minimum égale à un facteur 25. Ce qui signifie que la valeur seuil pour expliquer une opacification de l'échantillon est de 25 mais en réalité la valeur exacte induite par le phénomène peut-être bien plus importante. La courbe bleue présente une augmentation d'un facteur de 7 par rapport à celle déterminée à 824K. Ceci montre que, toute chose égale par ailleurs, une transformation totale de Fe^{3+} en Fe^{2+} ne peut expliquer le saut d'émission observé (7 comparé à plus de 25).

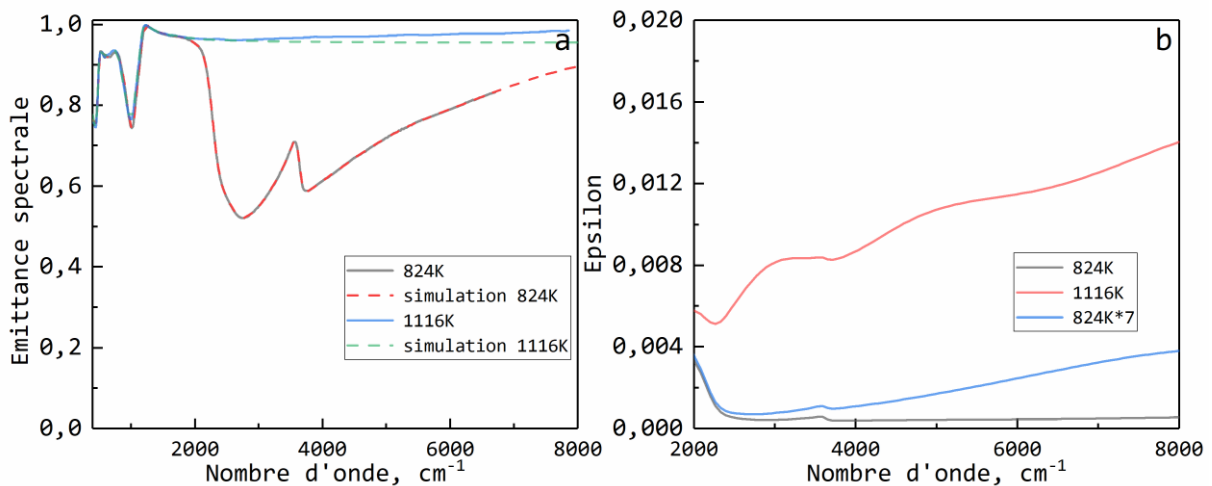


Figure 5-6, a) simulation de l'émittance avant et après le saut, b) partie imaginaire de la fonction diélectrique avant et après le saut à 824K et 1116K.

En conclusion, il n'est pas possible d'expliquer/justifier du saut d'émittance par une transformation totale de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cette hypothèse est de plus fortement improbable dans un environnement sous air car dans un environnement oxydant Fe^{3+} prédomine sur Fe^{2+} (ou

est au moins égale à celui-ci) dans les liquides silicatés comme les magmas naturels. Dans la littérature, la valeur maximale observée pour le Fe^{2+} est reportée par (Fang et al., 2001): le rapport $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ évolue de 0,17 à 0,50 pour un échantillon très riche en fer ($40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) dans une atmosphère non-contrôlée. En résumé, un changement d'état d'oxydo-réduction peut intervenir au cours du phénomène opacification, mais il ne peut à lui seul expliquer la très forte augmentation du niveau d'émission. Le changement d'état d'oxydation du fer ne peut être la seule source à l'origine du saut.

Il est donc difficile d'expliquer une augmentation généralisée et relativement égale sur l'ensemble de la gamme spectrale par des contributions issues de bandes certes larges mais restant localisées. Cette possibilité étant écartée, il ne reste qu'un mécanisme parmi ceux listés précédemment dans la partie bibliographique qui possède des caractéristiques compatibles avec les observations: celui d'une absorption de nature électronique liée à la conduction dans le matériau.

5.2.7 Présence de clusters intégrant du fer

Il est bien établi que les verres contenant des métaux de transition ont leur structure impactée par la présence de ces éléments et que cela conduit également à une modification forte des leurs propriétés chimiques, physiques et optiques (Singh et Singh, 2014). Dans ces verres, le processus de conduction électronique est dû à des sauts d'un électron 3d depuis des ions Fe^{2+} vers des ions Fe^{3+} . Cet électron non apparié induit une polarisation du réseau, et le porteur de charge est en fait un polaron (El-Desoky, Tahoon et Hassaan, 2001; Salman et Mekki, 2011). Ce type de verre est classé dans la catégorie des semi-conducteurs amorphes (Tanaka et al., 1990), pour lesquels le transport d'électrons est effectué le long de chaînes de clusters lorsque la concentration en fer est faible (Murawski, 1982; Weigel et al., 2008). (Moon et al., 1975) a défini un cluster comme une microstructure incluant des petits groupes de plus un atome lié ensemble par des interactions d'échanges. (Weigel et al., 2008) a proposé une structure de cluster contenant de 2 à 10 polyèdres $\text{FeO}[5]$ liés ensemble et complétée par une distribution aléatoire de $\text{FeO}[4]$. Cette distribution du fer n'a pas pu être détecté par MET, mais elle pourrait expliquer la différence de comportement avant et après le saut d'émission. Ils proposent que les clusters de Fe existent même à faible concentration en Fe (Tanaka et al., 1989), la limite de concentration pour la formation de clusters de Fe étant estimée à 1 mol% (Dantas et al., 2012; Weigel et al., 2008). La forme exacte du cluster reste inconnue, différents auteurs proposant des structures bâties autour de $\text{FeO}[4]$ et/ou $\text{FeO}[5]$ liées ensemble,

partageant les arrêtes ou créant un environnement spécifique, qui n'ont cependant pas encore pu être détectées par MEB (Bingham et al., 1999; El-Desoky, Tahooun et Hassaan, 2001; Weigel et al., 2006; Wright et al., 2014; Yang, Wang et Cormack, 2016).

(Mott, 1968) a discuté quantitativement du mécanisme de conduction par sauts à haute température. Il a proposé une relation théorique entre conductivité et température en considérant la probabilité qu'un électron passe d'un site au site adjacent à l'aide des phonons. La conduction électrique dans ces verres semi-conducteurs se produit par un saut de petits polarons activés thermiquement de l'état de basse valence à l'état de haute valence de l'ion de métal de transition (comme entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) (El-Desoky, Tahooun et Hassaan, 2001).

Ici, on suppose une formation de clusters pendant le chauffage, la température favorisant un déplacement des ions Fe^* à petite échelle, ce qui est suffisant pour l'établissement de connections et la formation de clusters dans l'échantillon. Le cluster est considéré comme un site de porteur pour les électrons/polarons. Quand la distance entre les clusters est suffisamment petite, les électrons peuvent sauter de cluster en cluster et se déplacer suivant la chaîne de clusters (Miller et Hansen, 1969; Bandyopadhyay et Isard, 1977; Murawski, 1982; Tanaka et al., 1990; El-Desoky, Tahooun et Hassaan, 2001; El-Desoky et Al-Assiri, 2007; Ličina et al., 2007). En conséquence, cela crée un changement d'émittance, le phénomène polaronique pouvant provoquer une large bande d'absorption dans les zones de semi-transparence et de transparence (Brun, 2003; Rousseau et al., 2005; Eckes, 2012).

Nous proposons donc un mécanisme de conduction polaronique pour expliquer l'origine du saut d'émittance dans l'échantillon contenant 5 pd% de Fe. Lorsque la température est proche de T_g , le déplacement du fer à petite échelle favorise la formation de clusters, ces petites migrations ne pouvant pas être détectées par microscopie électronique à balayage en bon accord avec (Weigel et al., 2008).

Une fois les clusters formés, on atteint une microstructure plus stable qui ne disparaîtra pas lors d'une diminution de la température: la formation des clusters est irréversible. Après leur formation, l'émittance de l'échantillon à basse température est toujours dominée par le mécanisme d'absorption polaronique. La seule façon de détruire cette microstructure est de passer dans la phase liquide pour détruire l'histoire thermique de l'échantillon et les clusters présents.

Pour avoir une meilleure compréhension de ce phénomène observé dans l'échantillon Erebus-total, différentes histoires thermiques ont été effectuées, la séquence de chauffage par laser

étant illustrée dans la [figure 5-7](#). Les résultats obtenus pour l'émittance sont présentés dans la [figure 5-8](#).

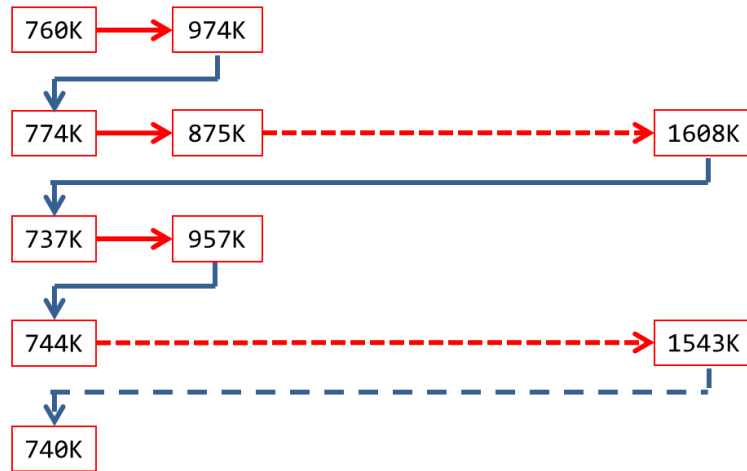


Figure 5-7, séquence du chauffage par laser réalisée sur l'échantillon Erebus-total.

Après que le saut d'émittance soit intervenu pour l'échantillon Erebus-tot (échantillon porté à 974K), la baisse de température à 774K n'entraîne pas le retour à l'état initial de l'émittance, son spectre restant très proche de celui ayant conduit au saut, mesuré à 974K. Ceci montre que le saut est effectivement irréversible ([Fig. 5-8-a](#)). De plus, il reste stable jusqu'à 1300K ([Fig. 4-4](#)).

Pour réinitialiser l'émittance, il faut chauffer l'échantillon à très haute température, ici 1608K, et pratiquer un refroidissement rapide de l'échantillon depuis 1608K jusqu'à température ambiante, on retrouve dans ce cas un niveau d'émittance proche de 760K (la différence vient d'un changement d'épaisseur lors du séjour dans la phase liquide). Que va-t-il se passer si l'on réchauffe l'échantillon? Le saut d'émittance réapparaît et il devient de nouveau irréversible juste après le saut ([Fig. 5-8-b](#)). Le comportement reste identique à celui mis en évidence lors du premier chauffage ([Fig. 5-8-a](#)). En revanche, si on refroidit lentement depuis la phase liquide, l'émittance subit un saut lors de la baisse de température et opacifie l'échantillon ([Fig. 5-8-c](#)): on ne retrouve donc pas le niveau de départ ([Fig. 5-8-a](#)).

Toutes ces évolutions en température nous montrent qu'il existe un état ou une structure intervenant aux températures intermédiaires. Un état correspondant à un haut niveau d'émission, est activé lorsque que l'on atteint une température suffisamment élevée proche de T_g , il est stable et est déclenché par un processus irréversible. Le seul moyen pour le détruire est de passer par la phase liquide et de pratiquer un refroidissement

lent depuis le milieu haut température mènera également vers cet état. Toutes ces observations sont compatibles avec le modèle impliquant la formation de clusters (Fig. 5-9).

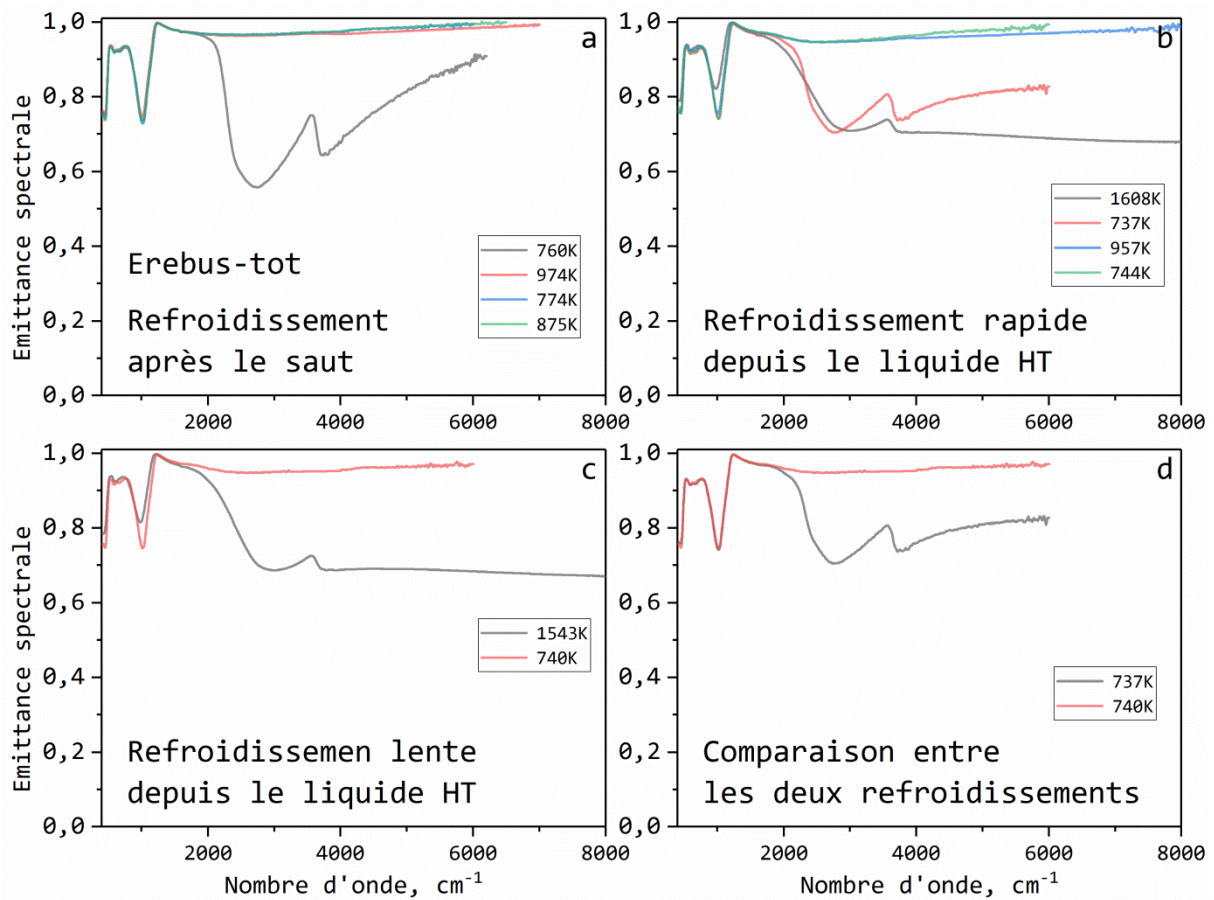


Figure 5-8, l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur son émittance.

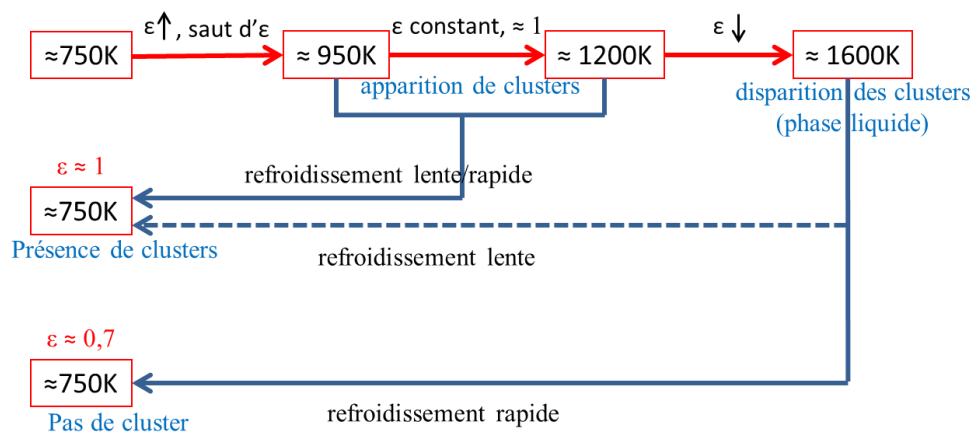


Figure 5-9, formation et destruction des clusters en lien avec les changements d'émittance.

Lorsqu'on refroidit rapidement l'échantillon depuis la phase fondue, on fige une structure proche de celle du liquide et on interdit la formation de clusters, d'où l'absence

d'opacification après ce type de refroidissement. Au moment où l'on réchauffe l'échantillon, la formation de clusters peut débuter car cette microstructure plus stable est favorisée.

Dans le cas où l'on refroidit lentement l'échantillon depuis l'état liquide, l'échantillon a suffisamment de temps pour relaxer et former une microstructure contenant des clusters pendant le refroidissement, activant ainsi le saut pendant la chute de température et, ce faisant, maintenant une émittance très élevée à basse température.

La comparaison entre les résultats des échantillons contenant 3 pd% et 5 pd% FeO*, montre qu'il existe une limite de concentration en fer dans l'échantillon homogène en dessous de laquelle le phénomène d'opacification disparaît (ici pour une concentration de 3 pd% FeO*). Ainsi, si nous n'avons pas identifié précisément la concentration limite produisant le phénomène opacification, elle est comprise entre 3 et 5 pd% pour un échantillon homogène de type phonolitique.

Dans le cas des deux échantillons Erebus-cristal, un saut d'émittance de 0,4 à 0,6 est observé vers 1000K alors que la concentration en fer est bien plus faible que le seuil critique (Fig. 5-10).

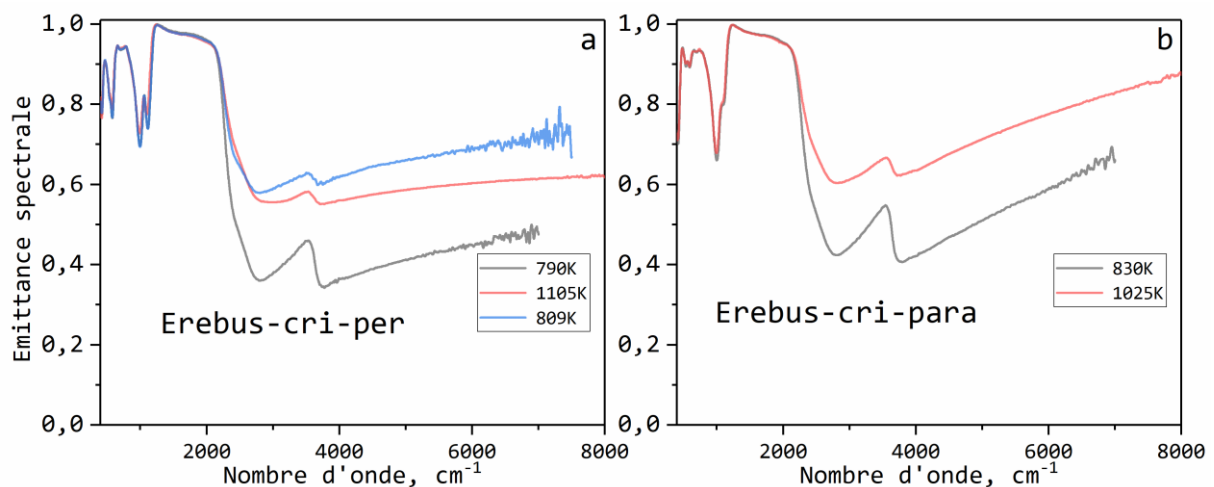


Figure 5-10, a) saut d'émittance de l'échantillon Erebus-cri-per; b) saut d'émittance de l'échantillon Erebus-cri-para.

Ces résultats semblent contredire la valeur du seuil à partir duquel intervient un saut d'émission car la concentration en fer dans ces deux échantillons n'est que de l'ordre de 1 pd%, une concentration bien en dessous des 3 pd%. Cette contradiction n'est en fait qu'apparente car elle peut être facilement expliquée par l'inhomogénéité de la concentration en fer dans ces échantillons. La présence de nombreuses cristallites ayant une très faible

concentration en fer conduit à la présence d'une phase (la matrice vitreuse) suffisamment riche en fer pour se situer au-delà du seuil (Fig. 5-11, Sims et al., 2013).

Par ailleurs, il faut également prendre en compte le fait que les deux échantillons Erebus-cristal ne sont pas des échantillons cristallins 100% homogènes. Les cristaux contiennent des inclusions vitreuses (couleur claire en l'image BSE) dans la structure, ces inclusions ayant une composition proche de la matrice verre, représentant un maximum de 30% du volume total du cristal (Dunbar, Cashman et Dupré, 1994; Esser, Kyle et McIntosh, 2004). Ces cristaux d'anorthoclase sont remarquables à cause de leur taille importante, leur structure complexe à l'intérieur de laquelle on trouve la présence de beaucoup d'inclusions d'autres phases cristallines telles que le pyroxène, l'apatite, la magnétite, la pyrrhotite (Dunbar, Cashman et Dupré, 1994; Kelly et al., 2008; Sims et al., 2013). (Dunbar, Cashman et Dupré, 1994) ont expliqué que ces inclusions sont piégées dans la structure pendant la formation des cristaux, à la suite d'un refroidissement rapide. La longueur des cristaux peut atteindre 10 cm, les inclusions dans la matrice peuvent avoir une longueur de 1 mm, quoique leur dimension est très variable. Pour les inclusions d'autres cristaux, les dimensions typiques sont de 10 à 40 μm de diamètre (Sims et al., 2013). Pour interpréter nos observations, il faut donc garder à l'esprit le fait que ces cristaux ne sont pas complètement homogènes. Un cristal, anorthoclase, ne contient normalement pas de fer, or nos analyses montrent que la composition des échantillons étudiés inclue globalement 1 pd% de FeO^* dans la structure, donc il y a des zones qui sont très riches en fer. Dans le cas de l'Erebus, ces inclusions contiennent de 5% à 10% de FeO^* en moyenne (Oppenheimer et al., 2011). Ces domaines riches en fer sont des inclusions vitreuses au sein du cristal, correspondant à des parties de liquide silicaté qui ont été piégées pendant la phase de croissance du cristal (Roedder, 1984).

La composition chimique du cristal anorthoclase issu du volcan Erebus est $\text{An}_{10-23}\text{Ab}_{62-68}\text{Or}_{11-27}$ (Kelly et al., 2008; An: Anorthite; Ab: Albite; Or: Orthose). La figure 5-11 présente une image d'électrons rétrodiffusés (BSE) de la surface d'un cristal (surface de l'échantillon Erebus-cristal-parallèle). Les inclusions (matrice et les autres cristaux) sont représentées en couleur plus claire, et la majorité (partie grise) correspond à la phase anorthoclase (Sims et al., 2013). On voit que les inclusions sont distribuées de façon aléatoire dans la structure, quoiqu'organisées de façon concentrique. La figure 2-9 présente une photo de l'échantillon Erebus-cri-para après les manipulations: clairement, on a toujours des parties noires qui représentent les parties riches en fer (inclusions), et les zones transparentes sont les parties

pauvres en fer (cristaux). Les échantillons restent inhomogènes même après le chauffage nécessaire à leur caractérisation en température.

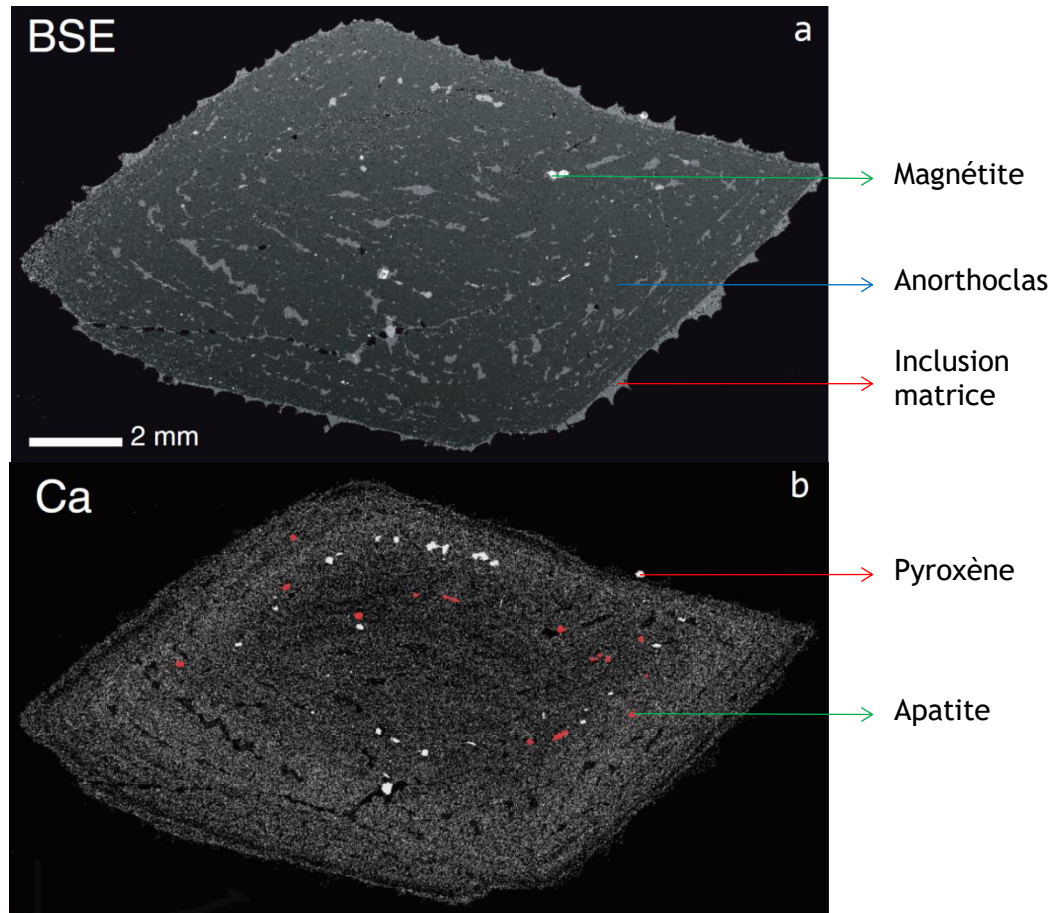


Figure 5-11, image d'électrons rétrodiffusés de la surface d'un cristal anorthoclase d'Erebus. Les zones les plus sombres de l'image BSE représente le cristal hôte anorthoclase. Les zones irrégulières abondantes, légèrement plus brillantes que l'anorthoclase, sont des inclusions vitreuses. Les autres phases sont le pyroxène (phase gris clair sur la carte Ca), l'apatite (la plus brillante en BSE, surlignée en rouge sur la carte Ca) et la magnétite (la plus brillante en BSE, sombre sur la carte Ca) (Sims et al., 2013).

Pour ces échantillons naturels d'anorthoclase, le phénomène d'opacification n'intervient pas dans tout le volume de l'échantillon, mais uniquement dans les inclusions riches en fer. On observe donc le phénomène d'opacification, mais à cause de la faible proportion du volume occupé par les inclusions, le phénomène sera moins intense et impactera dans une moindre mesure les spectres d'émission. Ceci explique l'observation d'un saut de faible intensité ne conduisant pas à une opacification totale des échantillons.

Le phénomène d'opacification est présent dans les échantillons très riches en fer (à partir de 6 pd% FeO*), mais contrairement aux échantillons ayant 5 pd% en fer, l'existence du phénomène est moins évidente (l'émittance est à 1 au départ), car l'échantillon est déjà opaque à température ambiante. Des clusters de fer sont déjà présents dans la structure à température ambiante, le phénomène n'a donc pas besoin d'être activé pour induire l'opacification de celui-ci.

Comme le montre la [figure 5-12-a](#), la concentration très élevée en fer comparée à celle de l'échantillon Erebus-tot favorise la présence de clusters et donc produit une émittance maximale dès les basses températures. La disparition de l'influence des clusters est néanmoins visible dans la phase liquide à haute température ([Fig. 5-12-b](#)) avec la diminution de l'émittance ouvrant une fenêtre de semi-transparence au-delà de 2000 cm^{-1} .

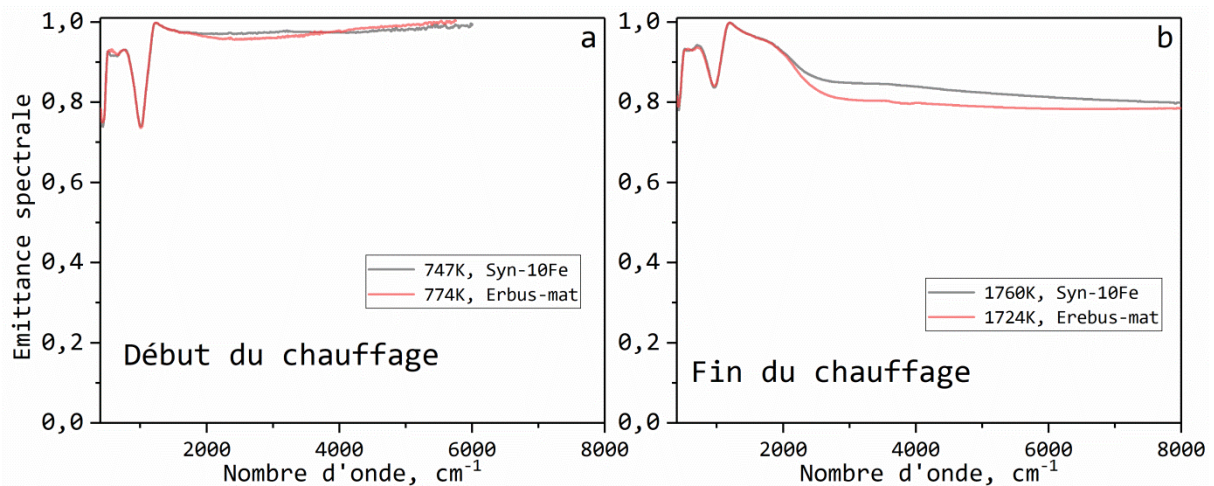


Figure 5-12, comparaison des émittances des échantillons Erebus-matrice et Syn-10Fe, a) à basse température; b) dans le liquide haute température.

5.2.8 Structure des clusters

Pour rechercher une explication à la différence de réponse des échantillons et déterminer une structure potentielle pour les clusters, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées en fonction de la température. 4 échantillons (Teide-tot, Erebus-tot, Erebus-mat, Syn-10Fe) possédant 4 teneurs différentes en fer ont été analysés in-situ en température (300-1473K). Les données de diffraction in-situ à haute température ont été réalisées à l'aide d'un appareil Bruker D8 Advance (rayonnement $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1 et d'un four Anton Paar HTK1200N dont le moyen de chauffage utilise un élément résistif en Kanthal® ([Chenu et al., 2014](#)). Ce four permet de travailler entre la température ambiante et

1200°C (1473K) sous atmosphère contrôlée avec une vitesse de chauffage de 10K par minute. Une fois que la température demandée est atteinte, la mesure commence. Nos échantillons ont été placés dans un petit creuset de corindon et mesurés entre 15° et 80° (2-theta) avec un pas de mesure angulaire de 0,03°. Les raies de forte intensité situées aux angles 19°, 21° et 70° visibles sur tous les échantillons, sont dues à la fenêtre du four en kapton. Le pic localisé à 25,6° provient du creuset corindon (Al_2O_3) dans lequel sont placés les échantillons (Fig. 5-13-a).

Les analyses DRX de ces échantillons (verres de départ, même échantillon utilise dans les mesures d'émittance) montrent que l'on observe peu de raies pour l'échantillon Erebus-matrice, mais davantage dans l'échantillon Syn-10Fe à température ambiante. Aucune raie n'est observée pour les autres échantillons (Fig. 5-13-a). Pour l'échantillon Erebus-total, des raies apparaissent au-dessus de 700°C (973K) (Fig. 5-15). Les mesures effectuées sur l'échantillon Teide-total ne présentent pas de raies jusqu'à 1000°C (1273K) (Fig. 5-14). Il faut faire attention ici, une partie des diffractogrammes présentés dans ce travail ont été traités, corrigés par une ligne de base. Par exemple, les spectres bruts de illustrés la figure 5-14 peuvent être transformés en des spectres similaires à ceux présentées dans la figure 5-13 pour caractériser leur structure après correction par une ligne de base. Les figures 2-7-b et 5-14 présentent des diffractogrammes dont la forme est typique du verre. Les diffractogrammes bruts de la figure 5-15, nous permettent de confirmer que l'échantillon est essentiellement constitué d'une matrice vitreuse avec peu de cristallisation au début du chauffage.

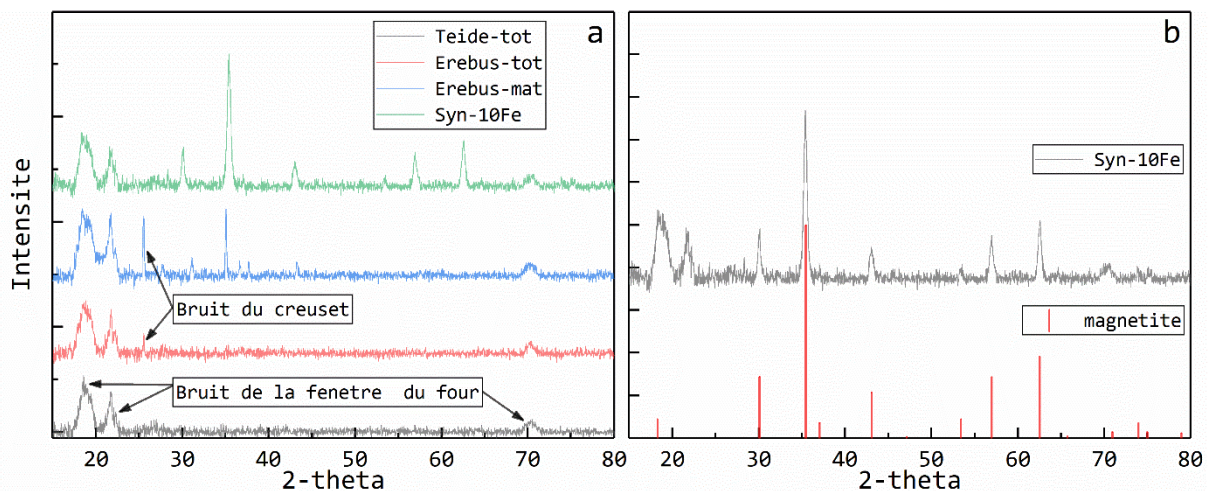


Figure 5-13, a) diffractogrammes de différents échantillons de départ (broyer en poudre); b) identification de la présence de magnétite dans l'échantillon Syn-10Fe.

La présence des pics de Bragg dans les diffractogrammes des échantillons Erebus-matrice et Syn-10Fe, à température ambiante, démontre la présence d'une faible proportion de cristallites. Ce même type de raies est aussi formée dans l'échantillon Erebus-total au-delà d'une certaine température. En revanche, elle n'est pas visible dans l'échantillon Teide même à la température la plus élevée. Cependant, la proportion de ces cristallites à température ambiante reste très faible dans l'échantillon Syn-10Fe. Nous n'avons cependant pas été capables d'identifier la présence de ces structures dans cet échantillon par microscopie électronique à balayage.

La comparaison avec la littérature/base de données permet d'identifier la phase cristallisée observée dans l'échantillon Syn-10Fe comme de la magnétite (Fig. 5-13-b). Il est difficile d'identifier la phase présente à température ambiante dans l'échantillon Erebus-mat à cause de la population des raies et de leur faible intensité, mais la phase magnétite est parfaitement conforme avec le diffractogramme. L'intérêt ici n'est pas d'identifier la nature exacte de la phase ou des phases présentes dans l'échantillon, mais de montrer l'existence de phases et que les diffractogrammes sont compatibles avec la présence de magnétite. La proportion de ces phases est plus élevée dans l'échantillon Syn-10Fe par rapport à Erebus-matrice alors qu'aucune phase cristalline n'est observée pour les échantillons Teide-total et Erebus-total.

La présence de magnétite même en faible quantité pourrait expliquer le haut niveau d'émission à température ambiante des échantillons Erebus-matrice et Syn-10Fe. Mais cette phase peut aussi n'avoir aucun lien avec le développement de clusters supposés être à l'origine de l'opacification observée pour l'échantillon Erebus-tot. Pour vérifier cela, nous avons chauffé cet échantillon afin de suivre in situ l'évolution de sa microstructure en température. En d'autres termes, est-ce que les clusters possèdent une structure proche de celle de la magnétite ou ont-ils une toute autre structure? Pour répondre à cette question, des mesures de DRX en température ont donc été réalisées sur la poudre des échantillons (Syn-10Fe et Erebus-mat).

Notons que le système de chauffage résistif intégré dans la cellule de mesure en DRX est différent du chauffage par laser CO₂ utilisé pour la mesure infrarouge. Dans la mesure DRX, l'utilisation d'un moyen de chauffage de type résistif fait que les vitesses de montée en température et de refroidissement sont plus lentes que celles du chauffage par laser. La température maximale de mesure de la cellule est de 1200°C (1473K). Par ailleurs, les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons broyés en poudre, cela constitue une autre différence avec les mesures IR. Les quatre échantillons mesurés, Teide-total, Erebus-

total, Erebus-matrice et Syn-10Fe ont utilisé la procédure suivante: après une mesure à température ambiante, les échantillons ont été portés à 600°C (873K), des diffractogrammes ont été ensuite acquis jusqu'à 1200°C (1473K) pendant la montée en température (l'intervalle entre chaque mesure est programmé à 20K ou 60K sur ces échantillons selon les besoins). Finalement l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante (de 1200°C à 30°C sur une durée de 60 minutes).

La série de diffractogrammes acquis pour l'échantillon Teide-total est présentée dans la [figure 5-14](#). Ces résultats montrent l'absence de raie dans les diffractogrammes de ce verre jusqu'à 1200K. Le diffractogramme de Teide-tot est un diffractogramme typique d'un milieu amorphe, les raies de forte intensité détectées sont dues à la fenêtre du four. Une raie isolée apparaît vers 1300K et semble disparaître pour des températures plus élevées: la faible intensité et le fait qu'elle soit le seul visible ne permet pas d'identifier la phase associée. Mais peu importe la nature de la phase formée puisqu'elle est transitoire et ne constitue qu'une très faible proportion du composé. Les mesures montrent qu'il n'y a pas de cristallisation significative de ce composé jusqu'à très haute température. Ces résultats sont en accord avec les résultats infrarouges (comportement normal, [Fig. 4-1-a](#)).

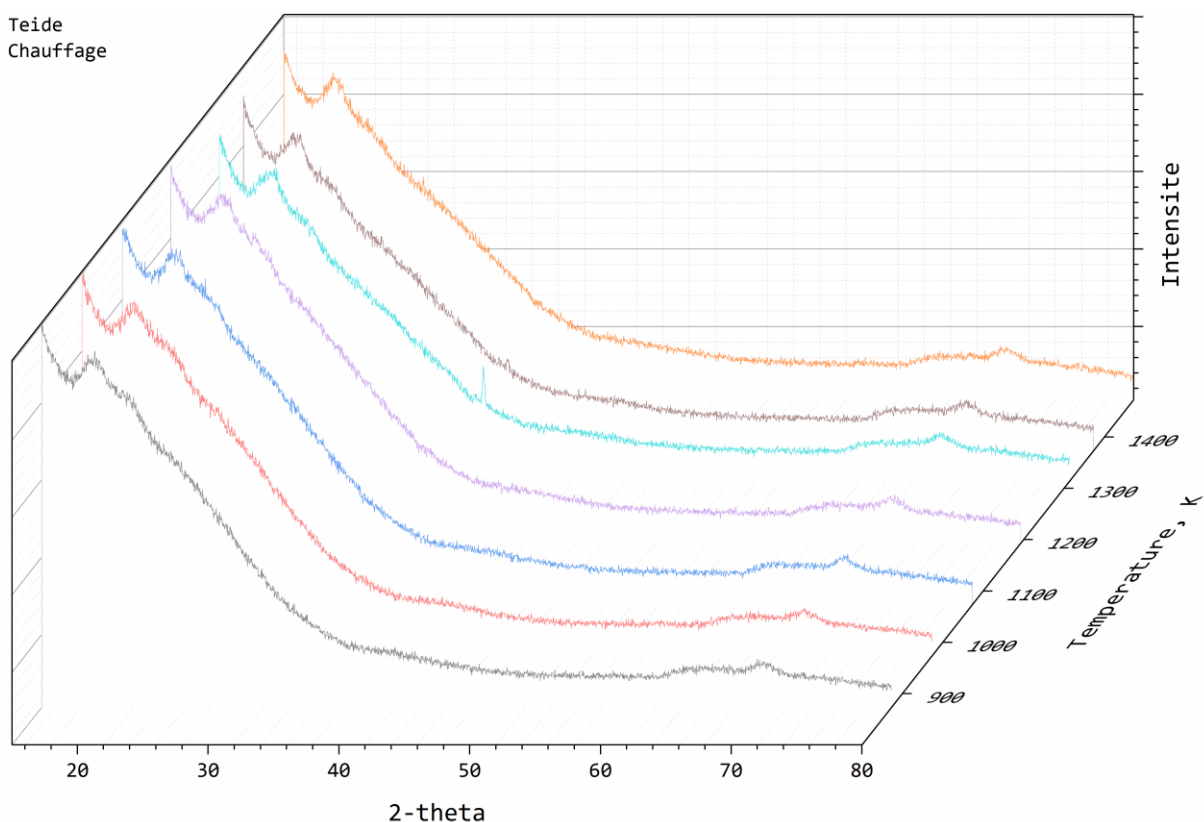


Figure 5-14, DRX mesure en température de l'échantillon Teide-tot entre 900K et 1400K.

Un jeu de diffractogrammes issus de la mesure de l'échantillon Erebus-total est illustré dans la [figure 5-15](#). Contrairement au Teide-tot, on observe une évolution en température de pics de Bragg, l'intensité augmente, les raies deviennent plus fines; tous ces signes confirment la cristallisation (apparition d'un ordre structurale à longue distance). L'évolution en température montre clairement la formation d'une phase de la famille pyroxène lorsque la température a atteint 1140K. Il peut s'agir d'augite ou d'hédenbergite ([Fig. 5-16-b](#)). Mais on a toujours la majorité de l'échantillon qui reste à l'état vitreux pendant la phase de cristallisation.

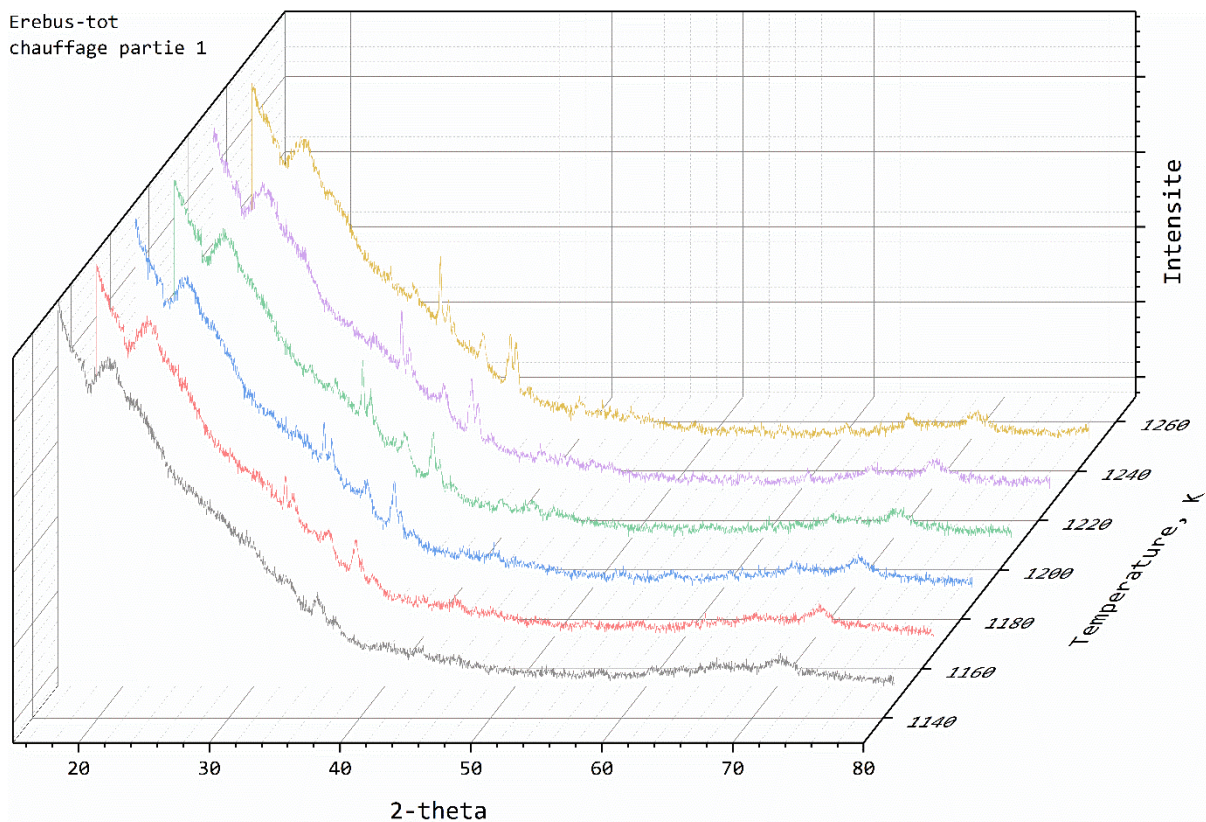


Figure 5-15, DRX mesure en température de l'échantillon Erebus-tot entre 1100K et 1300K.

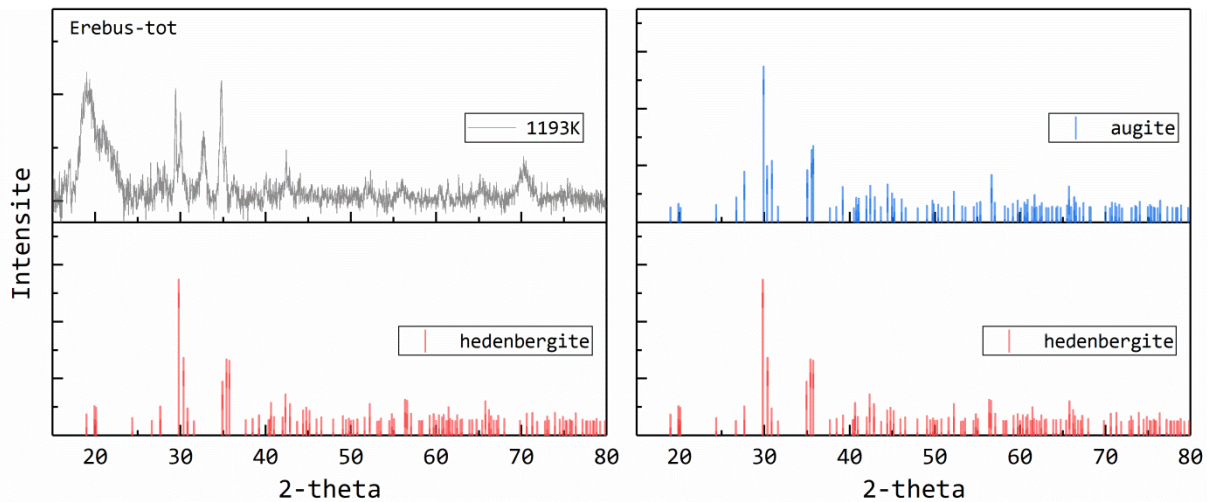


Figure 5-16, diffractogramme de l'échantillon Erebus-tot à 1193K et tentative d'identification de la phase cristallisée: augite ou hédénbergite.

Entre l'apparition du phénomène d'opacification dans l'échantillon Erebus-tot (mesures IR) et l'observation de la formation d'une phase cristallisée en DRX, il y a une différence de température d'environ 200K. Plusieurs raisons sont susceptibles d'expliquer cette différence: 1) les méthodes de mesure de température sont différentes et la prise de température ne s'effectue pas dans mêmes conditions; 2) les mesures sont réalisées sur des échantillons de nature différente, de la poudre en DRX et un verre massif de forme cylindrique en IR; 3) la structure des clusters est un précurseur à la phase cristalline identifiée sur les diffractogrammes. Cette dernière possibilité est certainement la raison majeure car pour qu'une phase soit identifiable en DRX, il est nécessaire que les cristallites aient atteint une taille suffisamment importante. Les clusters ne sont donc pas visibles au moment de leur formation par DRX. Au contraire, ces clusters vont impacter le spectre infrarouge dès leur formation car ils sont porteurs d'un nouveau mécanisme d'absorption de très forte intensité. Compte-tenu de cela, les observations faites par ces deux techniques sont compatibles dans le cadre du scénario proposé pour expliquer le phénomène d'opacification.

Les diffractogrammes des échantillons Erebus-matrice et Syn-10Fe sont illustrés dans la [figure 5-18](#) et [figure 5-19](#). La phase cristalline en cours de formation dans l'échantillon Erebus-mat à haute température est identique à celle qui se développe dans l'échantillon Erebus-total ([Fig. 5-17-a](#)). Il s'agit d'une phase de la famille pyroxène (hédénbergite, augite... [Fig. 5-17-b](#)) qui apparaît à la même température. Le même type de phase a été identifié dans l'échantillon Syn-10Fe ([Fig. 5-20](#)), certains pics ne sont pas cohérents, mais les raies ayant une forte intensité permettent d'identifier les phases.

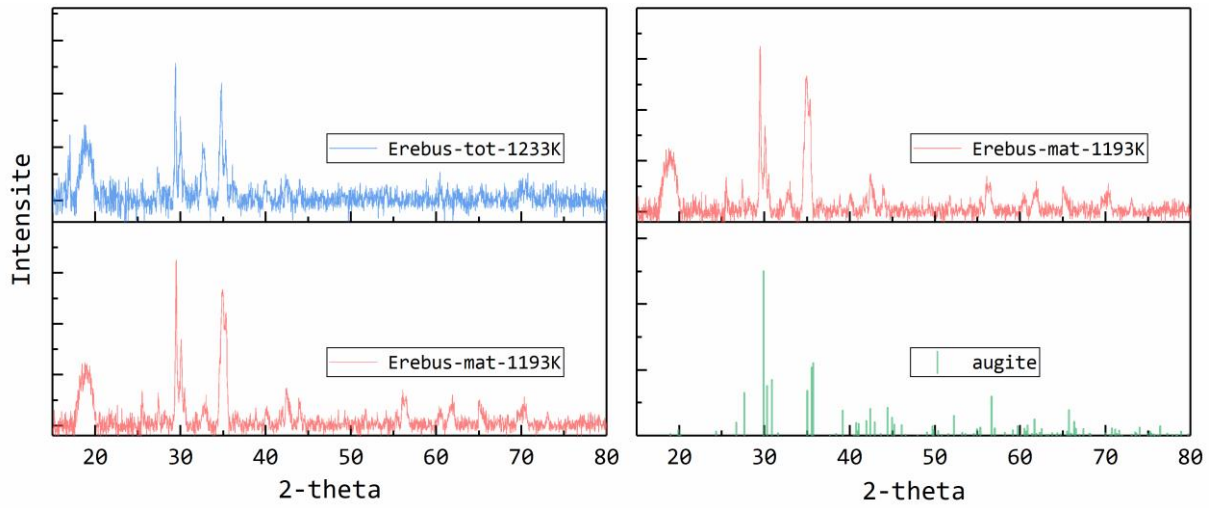


Figure 5-17, a) diffractogrammes de l'échantillon Erebus-tot et Erebus-mat; b) diffractogrammes de l'augite.

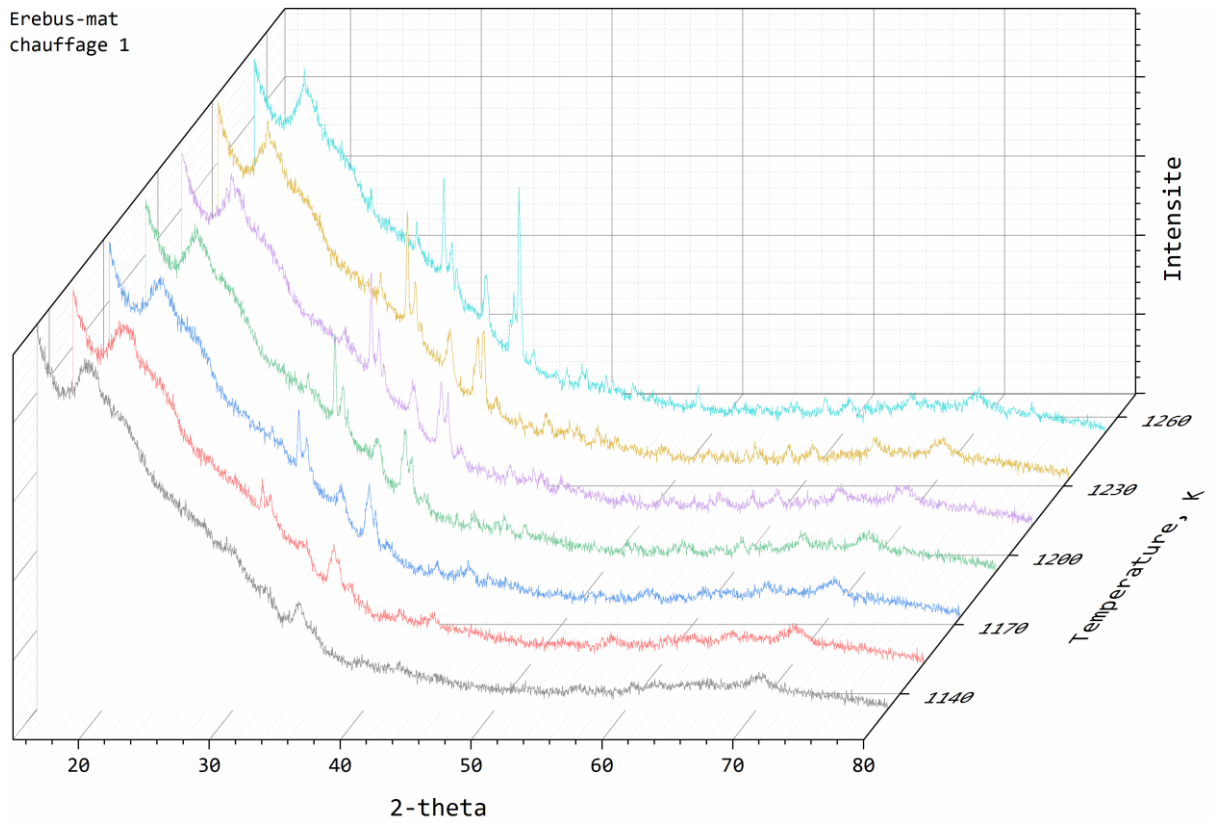


Figure 5-18, suivi en température du diffractogramme de l'échantillon Erebus-mat.

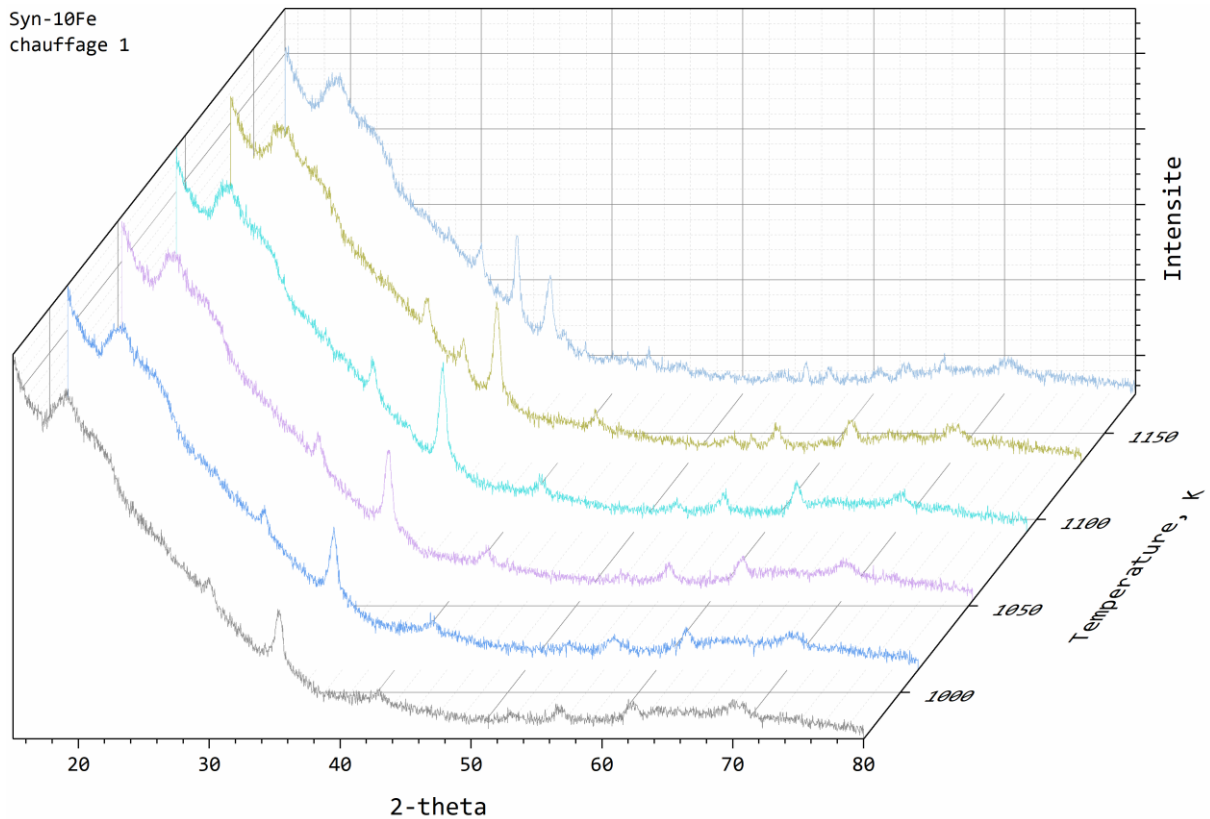


Figure 5-19, suivi en température du diffractogramme de l'échantillon Syn-10Fe.

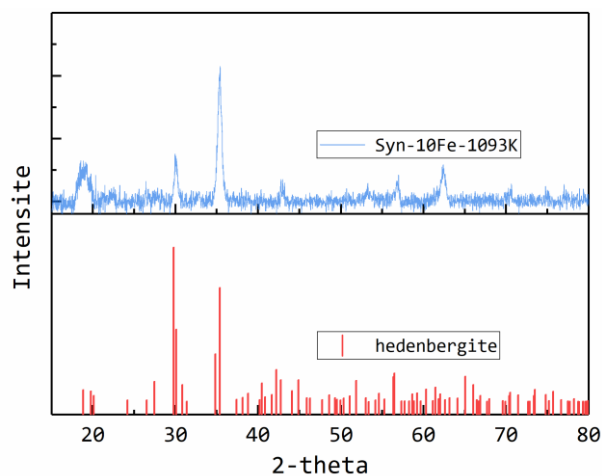


Figure 5-20, le diffractogramme de Syn-10Fe à 1093K et diffractogramme d'hedenbergite et hématite.

Pour l'échantillon Syn-10Fe, la température au-delà de laquelle les raies sont visibles est inférieure à celles des autres échantillons. Ceci montre que lorsqu'il y a plus de fer dans la composition, les cristallites de taille suffisamment importante pour être détecté par rayon X, apparaissent plus tôt. Dans tous les échantillons, les intensités des raies restent faibles, ce qui

signifie que les échantillons sont principalement du verre contenant des phases cristallisées de type pyroxène en faible proportion.

Selon la concentration en fer, il existe de légères différences des phases incluses. Une coexistence de phases (hématite et hédénbergite) a été reportée par (Gaillard et Marziano, 2005), leur mesure ayant été effectuée sur une composition de liquide alumino-silicaté avec du Fe également (Volcan Merapi, composition andésitique moins riche en éléments alcalins) et dans une plage de la température 1018-1182°C (1291-1455K). (Goldsmith et Petersen, 1990) ont utilisé neuf échantillons de feldspath potassique pour tester leur comportement de fusion hygrothermique: ils ont ainsi identifié qu'à pression ambiante la phase microcline se transforme en feldspath sanidine autour de 970°C (1243K). (Gaillard et Marziano, 2005) ont utilisé le magma du volcan Merapi (type andésite-basaltique, 8 pd% FeO*) pour synthétiser un verre afin d'évaluer leur conductivité. Au cours de l'expérience, la phase plagioclase (feldspaths, NaAlSi₃O₈/CaAl₂Si₂O₈) se maintient jusqu'à 1182°C (1455K) alors que les autres phases (oxydes, pyroxène) sont déjà fondus. (Moussallam et al., 2014) a utilisé des fragments d'une bombe volcanique d'Erebus pour en définir les équilibres des phases: ils ont montré que pendant le refroidissement, la première phase cristalline apparaissant vers 1025°C (1298K) est la titanomagnétite alors que le cristal anorthoclase apparaît entre 1000 et 1018°C (1273-1291K). (Esser, Kyle et McIntosh, 2004) ont utilisé plusieurs échantillons d'anorthoclase du volcan Erebus, et ont montré que ces cristaux commencent à fondre à partir de ~1200°C (~1473K).

Tous ces exemples illustrent que les séquences de transformation des phases des compositions magmatiques naturelles contenant beaucoup de fer sont complexes. Aussi, il est difficile d'identifier toutes les phases présentes dans nos échantillons du fait du faible nombre de raies et de leurs intensités réduites. Dans la grande majorité des cas, nos échantillons sont composés essentiellement d'une phase vitreuse contenant une petite quantité de phases cristallines. Le principal intérêt de ces mesures a donc été de montrer que les changements observés sur les spectres d'émittance sont suivis de changements structuraux à une échelle supérieure.

Si on effectue un bilan sur la comparaison des résultats obtenus par IR et DRX:

1) L'échantillon Teide ne présente pas d'évolution significative en température de sa réponse infrarouge (Fig. 4-1). Les résultats obtenus par DRX ne présentent pas non plus d'évolution en température (Fig. 5-14), l'échantillon restant à l'état vitreux (Fig. 5-13-a).

2) L'échantillon Erebus-tot devient opaque à haute température (Fig. 4-4). Les résultats de DRX montrent que le verre à température ambiante (Fig. 5-13-a) développe une petite quantité de cristallites de type pyroxène, qui se retrouvent à haute température après que l'opacification soit intervenue (Fig. 5-15).

3) L'échantillon Erebus-mat et Syn-10Fe présentent une émittance très élevée à température ambiante (Fig. 4-7 et Fig. 4-22), et pas d'évolution en température sur les spectres infrarouges. Les résultats de DRX montrent qu'une faible proportion de magnétite est déjà présente à température ambiante dans les deux échantillons (Fig. 5-13-a). Ceci explique pourquoi leurs émittances sont déjà très élevées à température ambiante. En revanche à haute température il y a aussi un changement de phase (Fig. 5-18 et Fig. 5-19). La présence de ces phases montre qu'ils ont aussi subi le phénomène opacification.

A partir de ces résultats, on peut envisager que les clusters menant à l'opacification ont une structure de type pyroxène. Dans notre échantillon, les cations Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} se placent sur les sites M1/M2 de la structure pyroxène. Les différentes couches de cette structure favorisent la présence et le déplacement des électrons (polarons). Lors de la formation de ces clusters, l'échantillon reste toujours en majorité du verre. La faible proportion volumique de ces clusters fait qu'ils n'ont pratiquement pas d'impact dans le domaine des basses fréquences (zone des vibrations du réseau silicaté).

La structure pyroxène est illustrée sur la figure 5-21. Dans le plan *ab*, la structure peut être décrite comme des chaînes de tétraèdres SiO_4 . Deux cations (M1 et M2) relient les chaînes par des bandes d'octaèdres. Selon l'axe *c*, la structure peut être décrite en termes d'un empilement de différentes couches de SiO_4 et de cations (M1 et M2). A l'intérieur d'une couche de SiO_4 les chaînes de tétraèdres sont liées de manière symétrique. Les cinq polymorphes de cette famille diffèrent principalement dans la configuration des chaînes tétraédriques par rapport à l'orientation des bandes octaédriques (Cameron et Papike, 1981; Yang et al., 1999; Buchs et Howie, 2016).

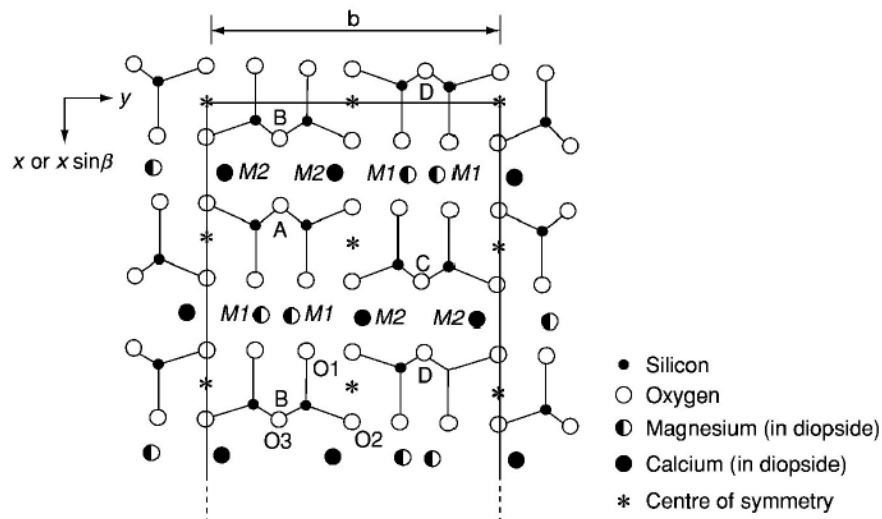


Figure 5-21, structure pyroxène (Buchts et Howie, 2016).

En résumé, le phénomène opacification apparaissant dans la zone de semi-transparence ($2000-8000\text{ cm}^{-1}$) n'est présent que sous certaines conditions. Pour les échantillons homogènes contenant peu de fer (typiquement moins de 3 pd% FeO^*), il n'y a pas de phénomène d'opacification avec l'élévation de la température. Si l'échantillon n'est pas homogène et qu'il contient des domaines suffisamment riches en fer (typiquement plus de 5 pd% FeO^*), on peut observer le phénomène d'opacification au cours d'une montée en température (cas de l'échantillon cristallin). Un chauffage à une température proche de T_g permet d'activer le phénomène pour un échantillon contenant environ 5 pd% de FeO^* . Pour les échantillons plus riches en fer (plus de 6 pd% FeO^*), le phénomène existe toujours mais il n'est pas visible car l'échantillon est déjà opaque à température ambiante.

Si le phénomène d'opacification est présent, il va fortement modifier le comportement thermo-radiatif en température de la composition. Lorsqu'il est activé, il devient irréversible à moins de porter l'échantillon à très haute température pour éliminer la présence de clusters, suivi d'une trempe rapide empêchant la formation des clusters. Si l'échantillon liquide subit un refroidissement lent, l'échantillon peut redévelopper des clusters et activer de nouveau l'opacification. Pour expliquer le phénomène opacification, on a proposé une formation de clusters dans une matrice vitreuse. Pour les compositions étudiées dans ce travail, ces clusters incluant du fer possèdent probablement une structure proche de celle des cristaux de la famille pyroxène (Fig. 5-21). L'échantillon Teide-tot ne forme pas ce type de clusters, l'échantillon Erebus-tot les développent à haute température, et ces clusters sont déjà présents à température ambiante dans les échantillons Erebus-mat et Syn-10Fe.

5.3 Cristallisation à haute température

Dans la première partie, nous avons discuté les résultats en lien avec le phénomène d'opacification qui impacte essentiellement les hautes fréquences (i.e., 2000-8000 cm^{-1}). Nous allons maintenant discuter les évolutions relatives à la cristallisation qui ont une influence dans le domaine des basses fréquences (i.e., 400-2000 cm^{-1}). Des changements dans la microstructure impactent la dynamique vibrationnelle du composé ce qui induit aussi des modifications de leur comportement émissif. Donc des évolutions importantes de l'émittance à basse fréquence sont directement liées à des changements de structure de l'échantillon. Comme pour le phénomène d'opacification, la cristallisation dépend de la composition et de l'histoire thermique subie par l'échantillon.

Avant de présenter le processus de cristallisation, il est important de montrer la réponse de la forme cristalline ainsi que l'impact de la présence de cristaux dans une matrice vitreuse. On dispose pour cela de trois échantillons qui contiennent des phases cristallines à température ambiante: Erebus-cri-para, Erebus-cri-per et Syn-cri. Il est essentiel de rappeler que les cristaux naturels (Erebus-cri-para, Erebus-cri-per) ne sont pas des cristaux homogènes: comme détaillé auparavant, ils sont composés en majorité de trois types de cristaux de la famille pyroxène et intègrent des inclusions d'autres cristaux (e.g., pyroxène, apatite, magnétite, olivine...) (Kelly et al., 2008). Les cristaux d'anorthoclase fondent à partir de 1200°C (1473K) (Sims et al., 2013). Cette température est en accord avec les changements observés dans le spectre d'émittance à basse fréquence (Fig. 4-10-b), la disparition de 4 bandes d'absorption au-dessus de 1500K signent le passage dans une phase liquide.

A basse température et à basse fréquence (Fig. 5-22-b), les spectres de Erebus-cri-per ont des bandes d'absorption significatives autour de 595 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} , tandis que Erebus-cri-para présente trois bandes significatives localisées à 535 cm^{-1} , 595 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Syn-cri possède deux bandes significatives à 580 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} . Comme l'indiquent ces résultats, l'anisotropie de ces cristaux induit une différence d'émittance en fonction de l'orientation d'échantillon pendant les mesures utilisée pour la mesure. Cette différence vient de la structure locale, l'arrangement d'atomes étant différent suivant les directions cristallographiques, leur dynamique vibrationnelle aussi et en conséquence cela induit des variations de leurs propriétés émissives.

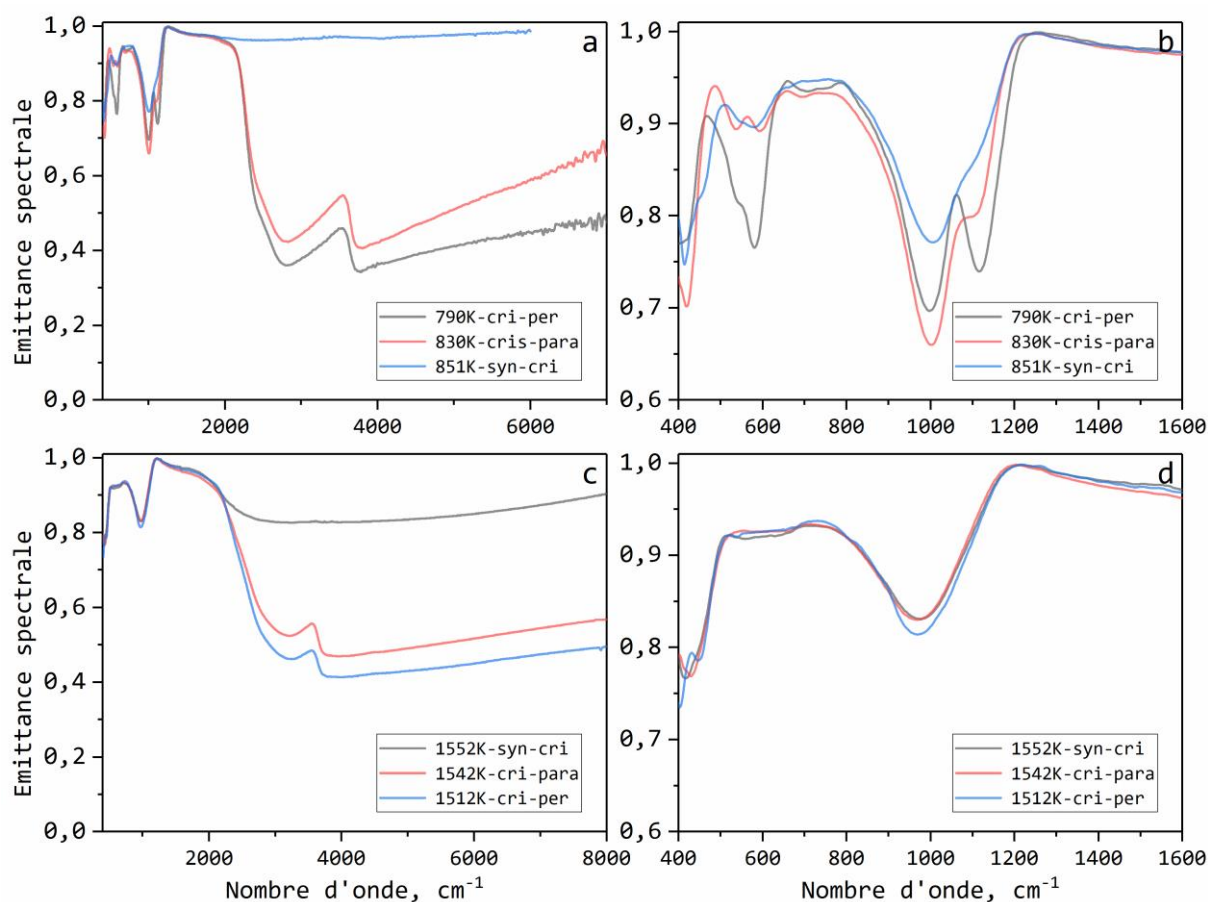


Figure 5-22, comparaison des spectres de trois 3 cristaux à différentes températures.

A haute fréquence et à basse température, la différence de comportement émissif observée entre Syn-cri et les 2 autres échantillons (Erebus-cri-para et Erebus-cri-per) vient de la méthode de synthèse et du pourcentage de FeO*. L'échantillon Syn-cri a été élaboré au laboratoire dans un four pendant une semaine. Comme l'échantillon a subi un refroidissement lent, son émittance est proche de 1 dans le domaine 2000-8000 cm^{-1} , ce qui est en accord avec le comportement d'un échantillon contenant 5 pd% de FeO*. Le niveau d'émission beaucoup plus faible des deux cristaux naturels est dû à une teneur en fer beaucoup plus faible (1 pd% de FeO*).

A haute température et à basse fréquence (Fig. 5-22-d), les trois cristaux présentent des émittances similaires car ils sont tous à l'état liquide. On observe donc la disparition de plusieurs bandes au passage de l'état cristallin à la phase fondue. Cela confirme que les structures cristallines ont des signatures différentes et leur présence peut donc être suivie à travers l'évolution en température des bandes présentes dans les spectres d'émittance.

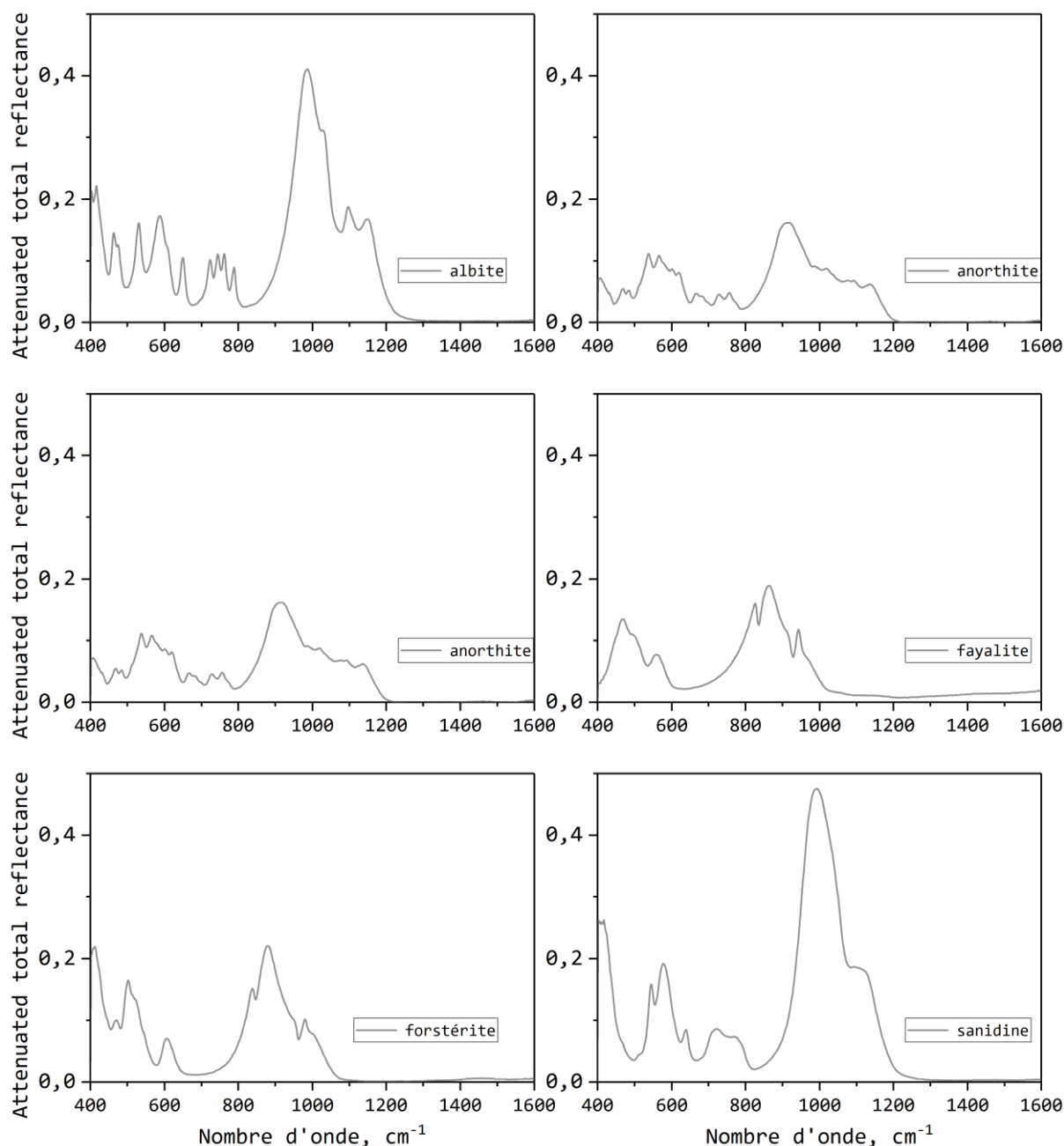


Figure 5-23, spectres de réflexion totale atténuée de 6 cristaux, a) albite; b) anorthite; c) augite; d) fayalite; e) forstérite; f) sanidine (Lafuente et al., 2015).

Intéressons-nous maintenant aux quatre bandes d'absorption (535 cm⁻¹, 595 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹ et 1110 cm⁻¹) visibles sur les spectres IR des cristaux. La figure 5-23 illustre les spectres de réflexion totale atténuée (ATR) de 6 phases cristallines susceptibles d'être présentes dans l'échantillon (Lafuente et al., 2015). Il est clair que l'on retrouve la même forme de bandes dans nos mesures que celles des 3 composés majoritaires présents dans ces échantillons: albite, orthoclase (sanidine) et anorthoclase (Kelly et al., 2008). La réponse émissive est donc bien accord avec la composition de ces échantillons.

Les 30% en volume d'inclusions ont des influences non négligeables dans la gamme des processus multi-phonons et à plus haute fréquence à travers le phénomène d'opacification comme nous l'avons déjà souligné.

Même si les bandes sont un peu moins bien résolues dans l'échantillon Syn-cri que celles de l'échantillon naturel, elles sont néanmoins présentes, ce qui confirme la cristallisation de l'échantillon et que sa structure est proche de l'anorthoclase.

Cette différence de réponse entre état vitreux et cristallin peut être utilisée pour détecter et suivre la cristallisation pendant la mesure en température des spectres d'émission. Après la cristallisation, le refroidissement de l'échantillon conduit à une modification permanente de son émittance à température ambiante.

Le fer est un élément important, non seulement à cause de la complexité de son état redox, mais aussi à travers son comportement particulier pendant la cristallisation (Magnien et al., 2008). (Ahmadzadeh, Marcial et McCloy, 2017) ont montré que dans les échantillons ($\text{NaAl}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$) riches en fer ($x \geq 0,5$) la cristallisation est facilitée. Pour nos verres riches en fer (notamment plus de 5 pd%), nous avons observé une forte évolution de l'émittance à basse fréquence et à beaucoup plus haute température (entre 1200K et 1700K) que celle où intervient le phénomène d'opacification. L'impact est principalement visible dans la zone des vibrations, ce qui indique la présence d'une modification structurale. Cette évolution est plus marquée sur les échantillons Erebus-matrice (Fig. 4-7-b, 4-7-d) et Syn-10Fe (Fig. 4-22-b) par comparaison avec celles de l'échantillon Erebus-tot (Fig. 4-4-a) et Syn-5Fe (Fig. 4-19-b). Les autres échantillons ne présentent pas de trace de ce type de changement.

La figure 5-24 présente le déplacement des points de Christiansen des échantillons Erebus-matrice et Teide-total. Ces résultats montrent un déplacement linéaire du point Christiansen avec l'élévation de la température pour l'échantillon Teide-total entre 800K et 2200K. Au contraire, pour l'échantillon Erebus-matrice, le déplacement en fréquence présente une évolution fortement non linéaire au voisinage de la température de cristallisation, ce qui confirme également une forte évolution de la microstructure.

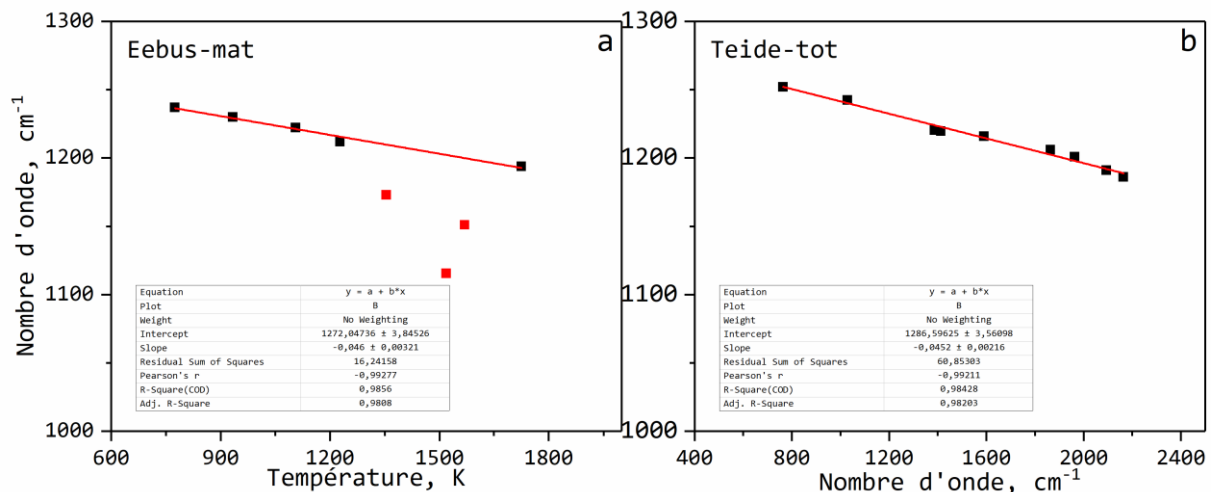


Figure 5-24, déplacement en température des points Christiansen, a) échantillon Erebus-matrice; b) échantillon Teide-total.

La figure 5-25 présente la dépendance en température de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'échantillon Syn-10Fe. Les valeurs présentées dans la température comprise entre 1152K à 1760K ont été obtenues grâce à l'ajustement des spectres d'émission dans la zone d'opacité. Les changements sont présents dans deux zones, la première correspond à la gamme située entre 400 et 700 cm^{-1} et la seconde entre 900 et 1100 cm^{-1} . On observe au voisinage de la température de cristallisation un transfert de poids spectral entre ces deux zones. L'augmentation de l'absorption entre 500 et 700 cm^{-1} indique la formation d'une nouvelle phase ou du développement de celle-ci.

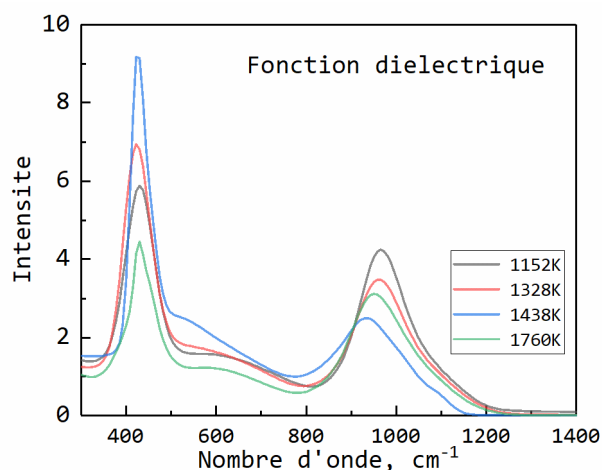


Figure 5-25, la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'échantillon Syn-10Fe en fonction de la température.

Quand on extrait la constante diélectrique haute fréquence des spectres d'Erebus-matrice et Syn-10Fe (Fig. 5-26), on observe qu'il y a une augmentation de celle-ci à partir de 1200K.

Cette augmentation est très certainement liée à la formation de cristallites de Fe_2O_3 (hématite) dont la constante diélectrique est de 8,65 (Phillippi et Lyon, 1971). Cette valeur très élevée de la constante diélectrique est suffisante pour impacter fortement l'émittance de l'échantillon dans la gamme des phonons même pour des faibles quantités de Fe_2O_3 . Il est donc indispensable d'en tenir en compte lorsqu'on réalise une mesure de température sur ce type d'échantillon dans la gamme de fréquences impactées.

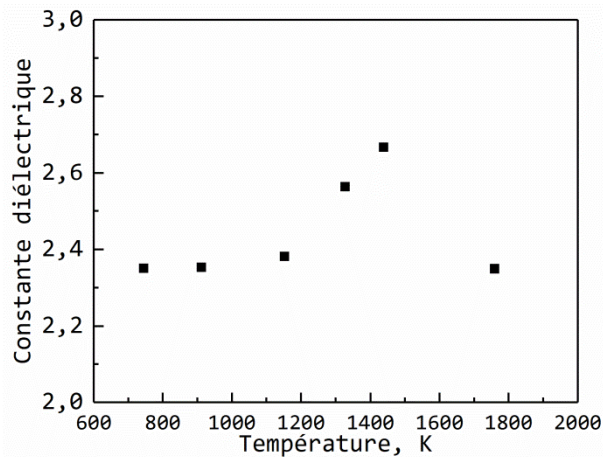


Figure 5-26, constante diélectrique de l'échantillon Syn-10Fe en fonction de la température.

Afin de mieux comprendre les évolutions intervenant à très haute température, nous avons réalisé des mesures de diffraction rayon X. Les résultats obtenus pour l'échantillon Erebus-mat pendant la phase de chauffage entre 1200K à 1500K sont montrés sur la figure 5-27.

A partir de 1200K la phase observée est bien de l'hématite (Fig. 5-28-a) ce qui est cohérent avec les évolutions observées également en infrarouge. Le spectre de réflexion totale atténuée de l'hématite (Fig. 5-28-b, Lafuente et al., 2015) confirme également la présence de bandes entre 400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . Ceci est compatible avec l'augmentation du poids spectral dans cette zone observée dans le spectre de l'échantillon Erebus-matrice. Le spectre montre aussi un niveau de réflexion très élevé à partir de 1200 cm^{-1} , ce qui correspond parfaitement au changement observé dans cette gamme de fréquence pour le spectre d'émittance (Fig. 4-7-a, 1518K).

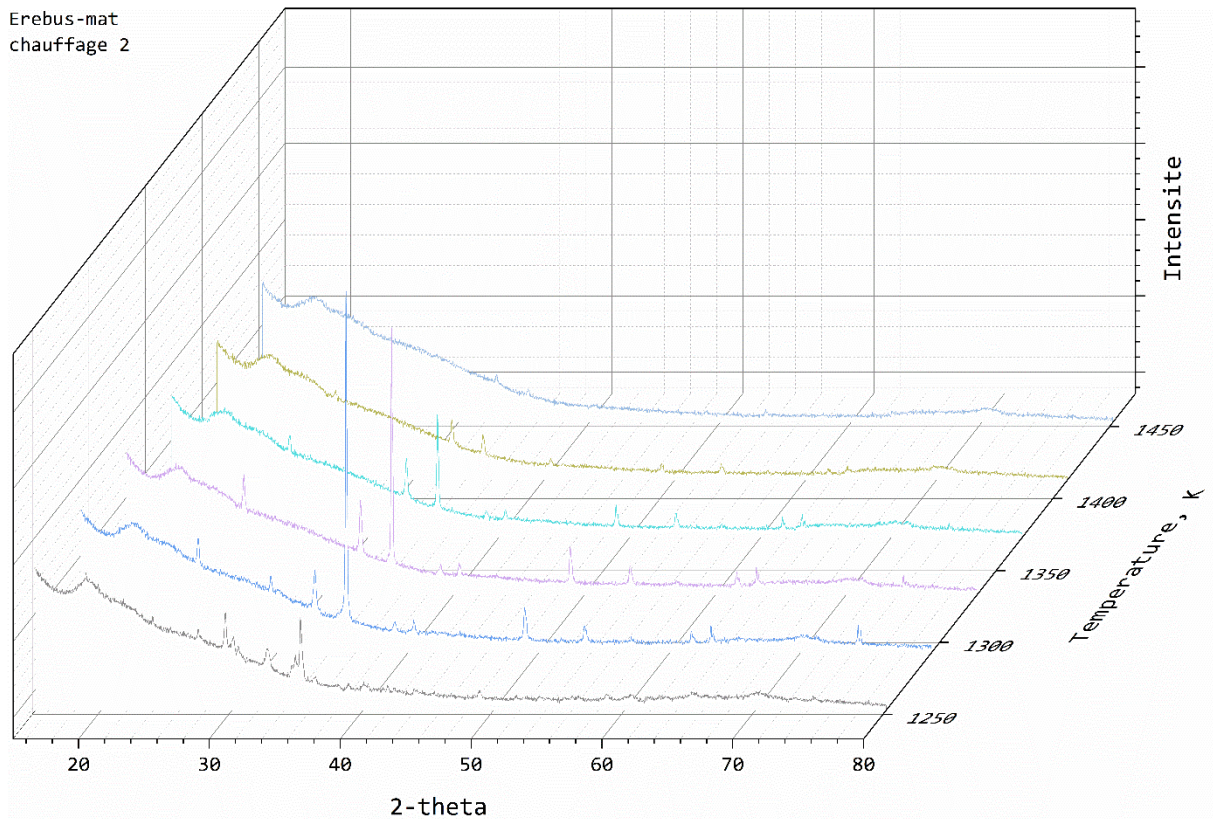


Figure 5-27, suivi en température des diffractogrammes de l'échantillon Erebus-mat pendant la phase de chauffage.

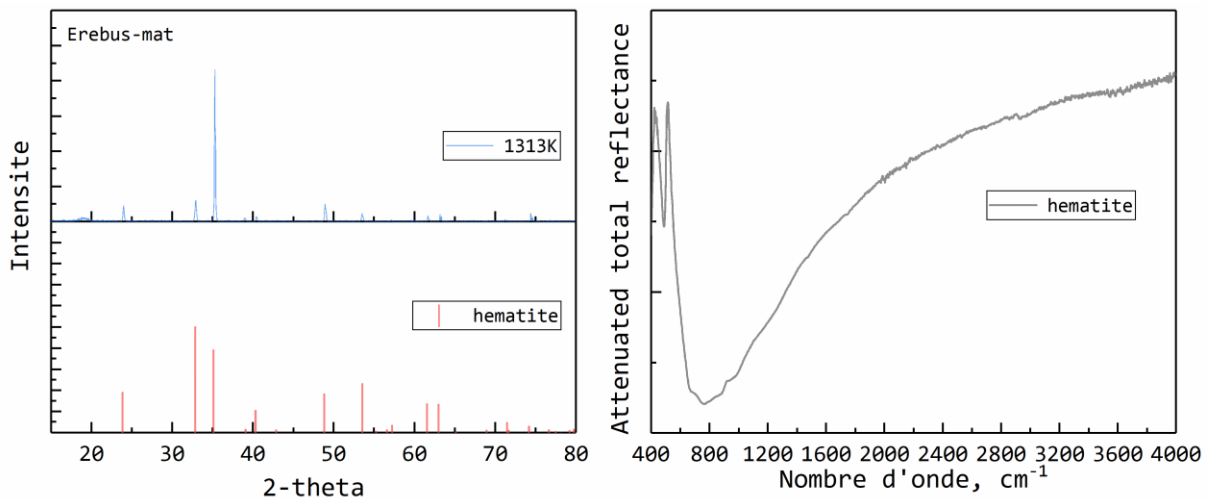


Figure 5-28, a) diffractogrammes de l'échantillon Erebus-matrice à 1313K et de l'hématite; b) spectre de la réflexion totale atténuée de l'hématite (Lafuente et al., 2015).

Comme la réponse de nos échantillons est aussi impactée lors de la phase de refroidissement, une mesure a été enregistrée lors de la descente en température. A haute température (e.g., 1450K), on ne détecte plus de phase cristalline, mais au refroidissement on observe de nouveau l'apparition de cette phase (Fig. 5-29). Ce résultat permet de confirmer que lors d'un

refroidissement lent l'apparition de la phase liée aux clusters est bien développée et qu'elle conduit à l'opacification de l'échantillon. Le suivi in situ lors d'un refroidissement rapide n'est pas possible en DRX, nous n'avons donc pas pu tester cette situation.

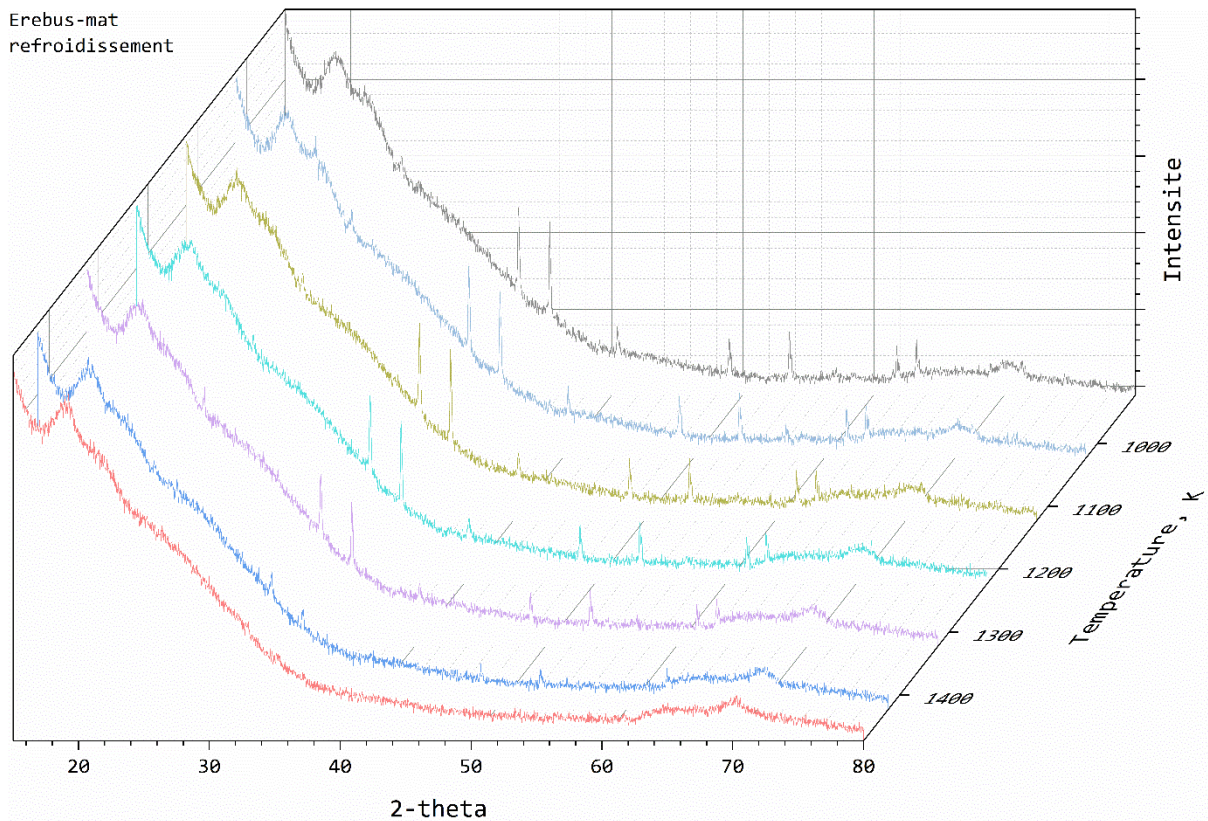


Figure 5-29, diffractogrammes de l'échantillon Erebus-mat acquis entre 1500K et 900K pendant la descente de température.

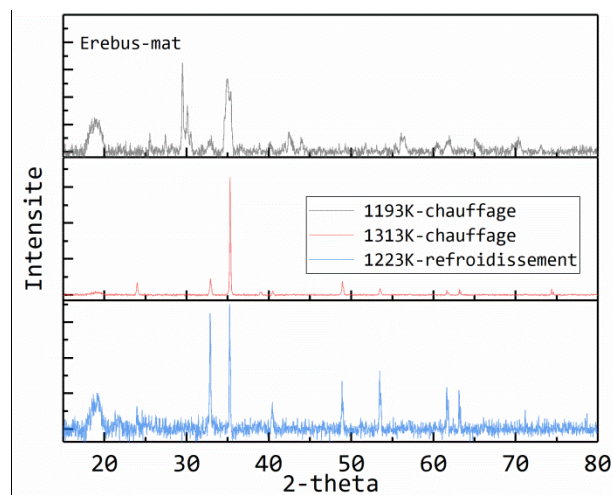


Figure 5-30, évolution du diffractogramme pour trois températures: chauffage (1193K, 1313K) et refroidissement (1223K).

Une comparaison des diffractogrammes mesurés à trois températures est reportée sur la [figure 5-30](#). Les diffractogrammes caractéristiques de 1193K et 1313K sont extraits de la phase de

montée en température et celui de 1223K a été acquis au cours du refroidissement. L'analyse des diffractogrammes acquis pendant le chauffage montre la formation de la phase pyroxène (hédénbergite) (Fig. 5-17-b), puis la transformation vers de l'hématite (Fig. 5-28-a). Au refroidissement, on forme de l'hématite (Fig. 5-29). Toutes ces évolutions correspondent parfaitement aux changements d'émittance observés.

La présence d'hématite dans la structure a un impact direct sur l'émittance de l'échantillon. En effet l'hématite a des bandes d'absorption fortes dans la zone d'opacité et une bande extrêmement large qui couvre la zone de semi-transparence (Fig. 5-28-b).

Pour les échantillons contenant plus de 6 pd% de FeO*, l'apparition de la phase cristalline pendant le chauffage impacte fortement les spectres d'émittance dans la zone d'opacité à basse fréquence et dans la zone de semi-transparence. Le refroidissement d'un échantillon contenant des cristaux et ce peu importe si la vitesse de refroidissement est rapide ou lente, conduit à une modification de l'émittance observée à basse température.

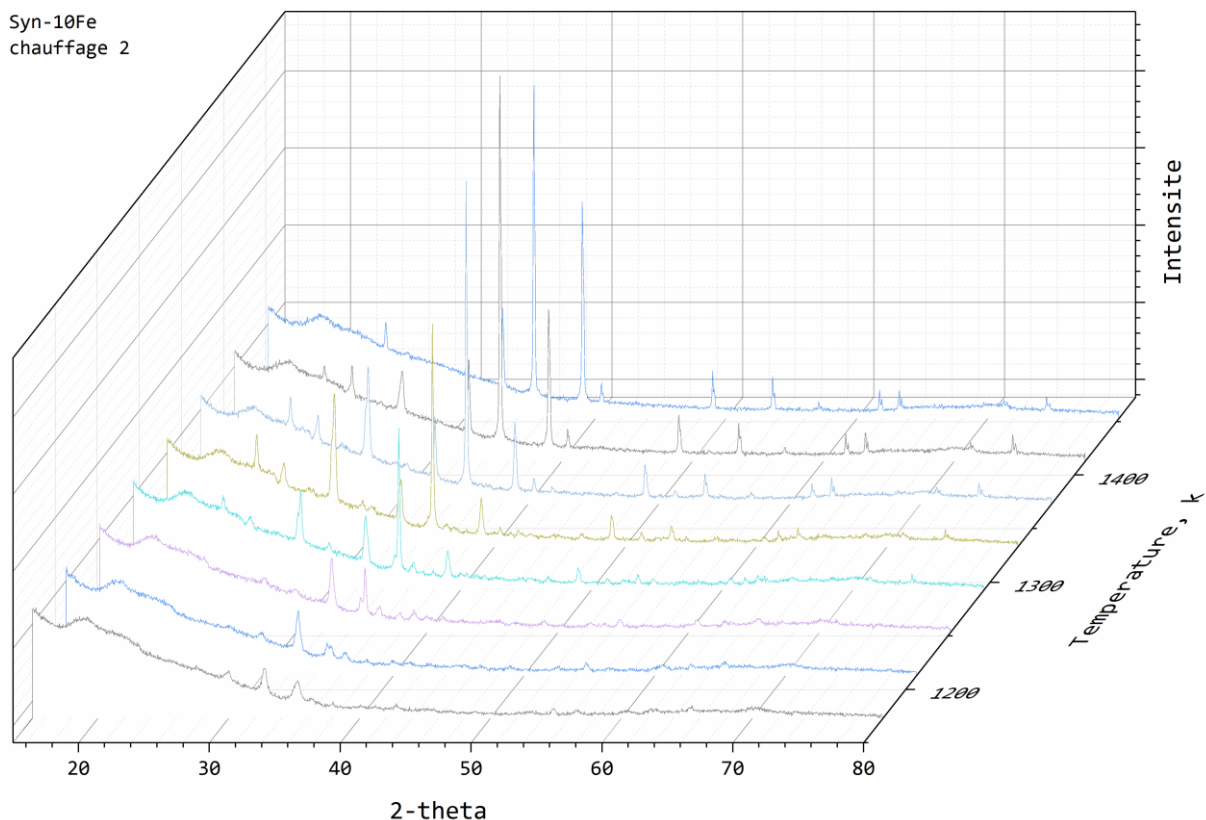


Figure 5-31, diffractogrammes de l'échantillon Syn-10Fe entre 1100K et 1500K pendant le chauffage.

Pour l'échantillon Syn-10Fe, dans la première partie du chauffage (Fig. 5-19), sa composition riche en fer mène à une plus grande complexité des transformations. La figure 5-31 présente

l'évolution structurale de l'échantillon entre 1100K et 1500K avec le passage de la phase hédénbergite (Fig. 5-20) à un mélange d'hématite et d'anorthoclase (Fig. 5-32). La phase hématite est facile à identifier contrairement à l'anorthoclase. Nos échantillons présentent toujours un mélange de phase amorphe et cristalline, la proportion de cristaux est parfois très faible ce qui rend difficile l'identification.

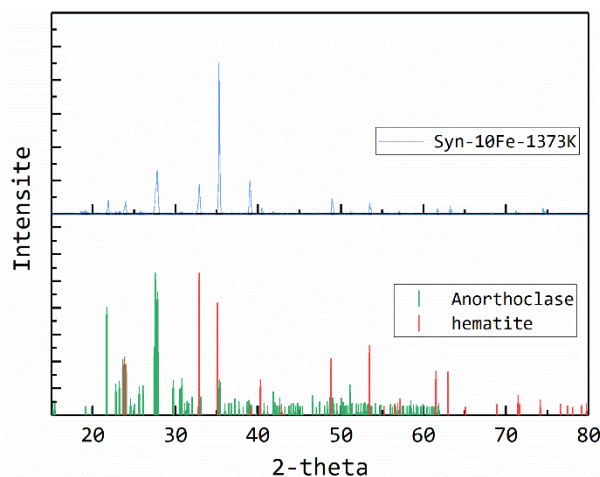


Figure 5-32, diffractogramme de l'échantillon Syn-10Fe à 1373K et ceux de l'hématite et de l'anorthoclase ($Na_{0,63}K_{0,27}Ca_{0,1}(Al_{1,1}Si_{2,9}O_8)$).

Quand nous observons les diffractogrammes de l'échantillon Erebus-tot (Fig. 5-33), on se rend compte que la phase haute température est différente de celle des échantillons Erebus-mat et Syn-10Fe. La phase observée est l'hématite (Fig. 5-34). Sur le spectre d'émission mesuré à 1375K (Fig. 4-4-a), on observe également une petite diminution dans la zone d'opacité de la bande de l'orthoclase. Au-dessus de 1400K, la phase hématite commence à disparaître. Les spectres infrarouges de l'échantillon Erebus-tot, sont moins impactés par la présence d'hématite comparés aux spectres des échantillons Erebus-mat et Syn-10Fe (Fig. 4-4-a, 4-7-a, 4-22-a). Ceci s'explique probablement par une proportion d'hématite plus faible dans cet échantillon.

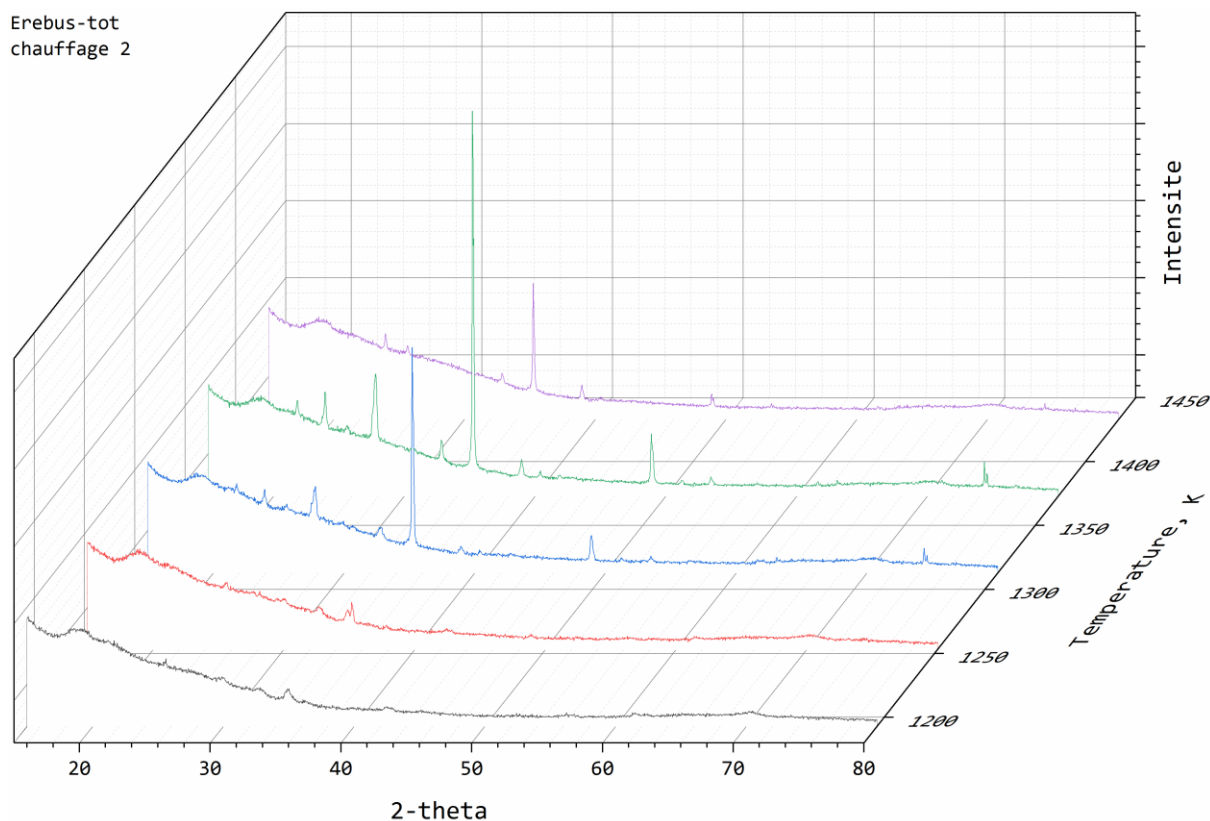


Figure 5-33, diffractogrammes de l'échantillon Erebus-tot entre 1100K et 1500K pendant le chauffage.

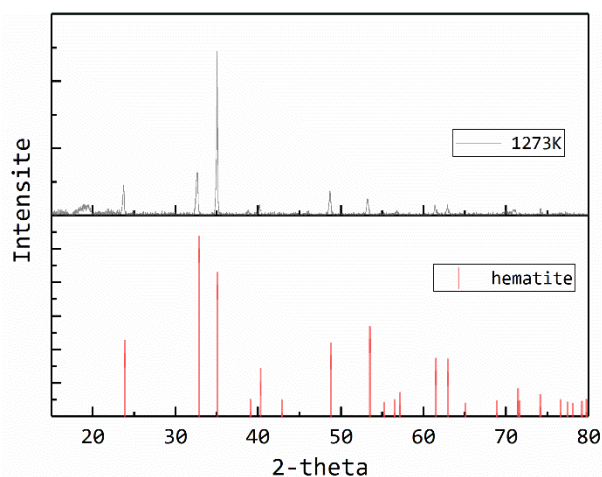


Figure 5-34, diffractogrammes de l'échantillon Erebus-total à 1273K et de l'hématite.

En résumé, les échantillons Erebus-tot et Erebus-mat présentent une cristallisation de la phase hématite à haute température (Fig. 5-34, 5-28-a). L'impact sur les propriétés émissives est évident pour l'échantillon Erebus-mat (Fig. 4-7-a, 1518K) et est moins prononcé pour le composé Erebus-tot (Fig. 4-4-a, 1375K). Cela doit être lié à la plus ou moins grande proportion de cristaux d'hématite formés dans ces verres.

L'échantillon Syn-10Fe développe au cours de la montée en température pendant la cristallisation un mélange d'hématite et d'anorthoclase (Fig. 5-32).

En conclusion, parmi les échantillons que nous avons analysés in-situ en température, l'échantillon Teide-total n'a pas de transformation de phase évident, nous avons observé une raie, mais la phase correspondante reste difficile à identifier. Ce comportement explique l'absence d'évolution anormale dans les spectres d'émittance.

L'échantillon Erebus-tot subit une opacification et une cristallisation à plus haute température (1375K vs 1300K, par les donnée rayon X). Une faible proportion de la phase vitreuse à température ambiante est d'abord transformée en augite/hédenbergite (famille pyroxène), puis on observe à plus haute température une conversion vers de l'hématite avant la fusion totale.

L'échantillon Erebus-mat ne présente pas de phénomène d'opacification évident car son émittance est déjà très élevée à température ambiante. Les résultats de DRX montrent que le verre intègre une petite quantité d'hématite à température ambiante. Au cours du chauffage, les transformations sont similaires à celles d'Erebus-tot; passage par la phase pyroxène puis conversion en hématite avant d'atteindre l'état liquide total. Ceci implique que l'échantillon Erebus-mat présente aussi le phénomène d'opacification, mais que celui-ci est cependant masqué par la présence d'hématite à température ambiante.

Comme pour l'échantillon Erebus-mat, on ne peut ne pas identifier le phénomène d'opacification pour l'échantillon Syn-10Fe, la présence du phénomène est confirmée par la présence de la phase pyroxène. La plus grande teneur en fer de cette composition permet la transformation en hématite de façon à une température plus basse. Sa microstructure pendant le chauffage est aussi plus complexe que celle des autres échantillons puisqu'elle inclue un mélange des phases: hématite et anorthoclase.

A la lumière de l'ensemble de ces observations, on peut proposer l'hypothèse que la formation de clusters dont la structure est proche de celle des pyroxènes est à l'origine du phénomène opacification. Avec l'augmentation de la température, le grossissement de ces clusters mène à des cristallites de taille suffisante pour être détectée par DRX. La formation des clusters se fait via le déplacement du fer à petite échelle, c'est ce qui explique que l'on ne les a pas détectés par MEB.

La cristallisation partielle des verres conduit pour certaines compositions à la formation de la cristallite d'hématite dans la matrice vitreuse. Les propriétés optiques de cette phase et plus

particulièrement sa très forte constante diélectrique haute fréquence impactent fortement l'émissance des composés et notamment la zone multi-phonons.

A cause de la présence de cristallites d'hématite, l'émissance des échantillons Erebus-tot et Syn-10Fe est déjà très élevée à température ambiante. Cependant, il faut garder à l'esprit que tous les verres étudiés au cours de ce travail présentent une forte proportion de phase vitreuse, les phases cristallines incluses dans la matrice restant toujours à de faibles concentrations.

5.4 La température du volcan Erebus

Pour les volcanologues la présence d'un lac de lave actif et persistant au sommet d'un volcan est un phénomène très intéressant. Les lacs de lave persistants sont un phénomène volcanologique relativement rare qui fournit des informations sur l'approvisionnement et la circulation du magma dans des conditions proches de la surface (Davies et al., 2008). Le Mont Erebus en est un bon exemple: on peut ainsi y surveiller la température du magma in-situ (Davies et al., 2003; Harris et al., 1999) dont les fluctuations renseignent sur les processus profonds. Depuis sa découverte, la détermination précise de la température du magma affleurant en surface a été un objectif prioritaire des volcanologues et géophysiciens. Ces informations sur la température sont en particulier utilisées pour élaborer des modèles physiques de la convection de magma dans le conduit qui alimente le lac de lave (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008). Cependant les conditions d'observation difficiles (température et accessibilité du lac) ne permettent pas de faire des mesures directes, comme par exemple via l'insertion d'un thermocouple. En conséquence des mesures à distance (pyrométrie ou satellitaire), ou indirectes (pétrologie, composition des gaz, viscosité) ont été faites.

Les températures obtenues par ces méthodes varient cependant entre 800°C et 1100°C (1073-1373K). Dans ce contexte les mesures d'émissance effectuées dans ce travail peuvent apporter des informations importantes pour comprendre (et éventuellement corriger) cette dispersion de température. Par exemple, une modification de 0,2 de l'émissance, peut causer un changement de 25% du niveau d'énergie de radiation (Rothery, Francis et Wood, 1988). De même, une étude sur le volcan Etna a montré qu'une diminution de l'émissance de 10% (1,0 à 0,9) provoque une différence de 83,4°C (Ball et Pinkerton, 2006). Par ailleurs, la surface d'un lac de lave n'est pas nécessairement à une température homogène (Harris et al., 1999). Il est important de souligner que cette hétérogénéité représente une difficulté supplémentaire pour l'interprétation correcte des données spectrales en termes de température.

5.4.1 Les températures obtenues par différentes méthodes

Tableau 5-1, estimations actuelles de la température du magma Erebus.

Auteur	Méthode	Température	Instruments	Remarques
Kyle, 1977, 1982	Géothermomètre olivine-cpx et Emission thermique	1000°C (1273K)	Optique pyromètre	Géothermomètre basé sur (Powell et Powell, 1974)
Rothery, Francis et Wood, 1988	Emission thermique	900-1130°C (1173-1403K)	Thematic Mapper (TM) et Multispectral Scanner(MSS)	Emittance=0,6; Satellite Landsat
Dunbar, Cashman et Dupré, 1994	Expérimental sur inclusion vitreuse	985°C* (1258K) 1000°C (1273K)	Micro-thermométrie	*représente la température d'homogénéisation
Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008	Emission thermique	923°C (1196K)	Agema thermovision 550 (320*240 pixels, 3,6-5,0 µm)	Emittance=1; Chaque pixel couvre 0,4*0,4 mètre
Davies et al., 2008	Emission thermique	300-817°C (573-1090K, camera IR)	ThermoCAM P65 (7,5-13 µm) ThermaCAM EX320 (320*240 pixels)	Emittance=0,96; Distance 705 Km; taille pixel de la caméra: 0,455 m ² ;
		775°C (1048K, ASTER)	ASTER (0,52-0,86 µm et 1,60-2,43 µm)	Chaque pixel d'ASTER et Hyperion couvre 900 m ² ; température de l'atmosphère est -30°C (243K).
		634-722°C (907-995K, Hyperion)	Hyperion (0,4-2,5 µm)	Satellite Terra; Satellite EO-1
Burgisser et al., 2012	Equilibre gaz	1080°C (1353K)	MIDAC FTIR spectromètre	Les gaz concernés sont: CO, CO ₂ , SO ₂ , OCS, H ₂ O; simulation utilise D-compress (modèle thermodynamique)
Moussallam et al., 2013	Equilibre de phases	950±25°C (1223±25 K)	----	Expérimental effectué entre 0,1 et 300 MPa et 900-1025°C (1223-1298K)
Alletti et al., 2014	Equilibre gaz	1000-1050°C (1273-1323K)	MIDAC M-4402-1 FTIR spectromètre	Répartition du chlore entre fluide hydraté et phonolite

		1026°C (1299K, température moyenne)		fondue; simulation utilise D- compress modèle
Molina, Burgisser et Oppenheimer, 2015	Equilibre gaz	900-950°C (1173-1223K, froid) 1000-1050°C (1273-1323K, chaud)	FLIR ThermoCAM P25 (320*240 pixel, 7,5-13 µm)	Distance de mesure 315-350 mètre
Ilanko et al., 2015	Equilibre gaz	1100°C (1373K)	MIDAC M-4402-1 FTIR spectromètre	Simulation utilise D-compress modèle
Le Losq et al., 2015	Mesure de la viscosité	1015±25°C (1288±25K, chaud) 950±25°C (1223±25K, froid)	----	Fusion totale de la lave

La première température estimée par voie pétrologique est celle effectuée par (Clocchiatti et al., 1976), lequel a mesuré la température d'homogénéisation d'inclusions vitreuses entre 980-1030°C (1253-1303K), pour des inclusions dans les phénocristaux d'anorthoclase). En utilisant le thermomètre olivine-clinopyroxène (Powell et Powell, 1974) et un pyromètre optique, (Kyle, 1977) a déterminé une température du magma vers 1000°C (1273K), qui est la température la plus couramment citée. Des mesures par télédétection par satellite ont été réalisées également: (Rothery et Francis, 1990) ont ainsi calculé la température du lac de lave d'Erebus par imageries de TM (Thematic Mapper) et MSS (Multispectral Scanner) tous deux portés par le satellite Landsat (envoyé en 1972): la température a été estimée entre 900°C et 1130°C (1173-1403K). Les calculs reposent sur les résultats des bandes 5 (1,55-1,75 µm, 6451-5714 cm⁻¹) et 7 (2,08-2,35 µm, 4807-4255 cm⁻¹) (Fig. 5-35), avec une émittance de 0,6 et une résolution d'imagerie de 30 mètres. (Dunbar, Cashman et Dupré, 1994) ont étudié les inclusions vitreuses dans un échantillon d'anorthoclase de l'Erebus par thermométrie optique sur une platine chauffante: la transition vitreuse est observée vers 900°C (1173K) et la température d'homogénéisation est d'environ 985°C (1258K). Comparés à nos résultats d'émittance (Fig. 4-10, 4-12), les deux expériences donnent la température d'homogénéisation est entre 1107-1227°C (1380-1500K, la température pour laquelle l'échantillon ne présente qu'une phase), au moins 100°C plus élevé que les mesures faites par (Dunbar, Cashman et Dupré, 1994). Nos températures sont cohérentes avec les résultats de (Moussallam et al., 2013), qui ont estimé que la température de cristallisation de l'Erebus à pression atmosphérique est autour de 975°C (1248K, donc il ne sera pas possible d'avoir une phase

homogène vers 985°C, i.e., 1258K). De plus, (Esser, Kyle et McIntosh, 2004) ont indiqué que les petites inclusions dans les cristaux vont commencer à fondre vers 1200°C (1473K).

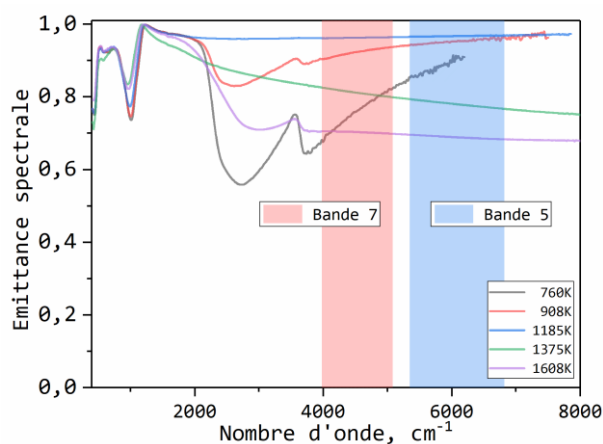


Figure 5-35, positions des bandes utilisées pour la mesure de température de l'instrument TM (Rothery et Francis, 1990) affichées sur les spectres d'émission d'Erebus-tot.

Récemment, (Burgisser et al., 2012) ont utilisé la composition des gaz émis par le lac de lave d'Erebus pour estimer la température. Ils ont tout d'abord mesuré les spectres d'absorption infrarouge du gaz sortant du lac de lave in-situ. Puis la température d'équilibre de ce gaz a été déterminée avec le modèle thermodynamique D-compress, donnant une température d'équilibre vers 1080°C (1353K), donc plus élevée que les autres méthodes précédentes. La même méthode a été utilisée plus récemment par (Ilanko et al., 2015), et la température d'équilibre trouvée est 1100°C (1373K). (Alletti et al., 2014) via l'étude de la solubilité du chlore en présence d'eau dans le liquide fondu et le modèle D-compress pour le calcul d'équilibre, ont estimé une température entre 1000°C et 1050°C (1273-1323K, température moyenne est 1026°C, dont 1299K). (Molina, Burgisser et Oppenheimer, 2015) ont utilisé une caméra infrarouge (FLIR ThermoCAM P25): ils ont considéré que la surface du lac se compose de deux ensembles, l'un étant plus chaud que l'autre. En utilisant toujours D-compress les températures d'équilibre calculées sont à 900-950°C (1173-1223K) pour les parties froides, et 1000-1050°C (1273-1323K) pour les parties chaudes.

En plus de ces études utilisant la composition du gaz, une autre approche consiste à reproduire l'assemblage de phases de la lave par expérimentation hydrothermale. (Moussallam et al., 2014) ont ainsi établi les relations de phase de la phonolite de l'Erebus entre 900°C et 1025°C (1173-1298K) et de 0,1 MPa (pression atmosphérique) jusqu'à 300 MPa (réservoir du magma alimentant le lac), avec différents teneurs en eau et des conditions redox variables. Les résultats donnent une température pour la surface du lac à 950±25°C (1223±25K). Comparée

aux méthodes utilisant la composition des gaz, cette température est plus basse d'environ 50°C.

Enfin, une autre méthode indirecte est celle reposant sur la mesure de la viscosité et son influence sur la dynamique convective dans le conduit. Ainsi, (Le Losq et al., 2015) ont déterminé la viscosité du magma (par fusion d'une bombe volcanique) de deux volcans phonolitiques (Erebus et Vésuve): la viscosité a été mesurée entre 676-773°C (949-1046K), puis simulée sur toute la gamme de la température par le modèle G2008 (Giordano, Russell et Dingwell, 2008b). Les données de viscosité pour l'Erebus indiquent une température de $1015 \pm 25^\circ\text{C}$ ($1288 \pm 25\text{K}$) pour le magma lors de son ascension dans le conduit et de $950 \pm 25^\circ\text{C}$ ($1223 \pm 25\text{K}$) lors de sa descente (e.g., Fig. 5-36, Fig. 1-2). Cette différence de température (qui contrôle la dynamique de convection dans le conduit d'alimentation, Fig. 5-36) est nécessaire pour expliquer les flux de gaz et d'énergie mesurés à la surface du lac. Le magma ascendant provient du réservoir profond, sa température étant plus élevée que celle du magma déjà en surface.

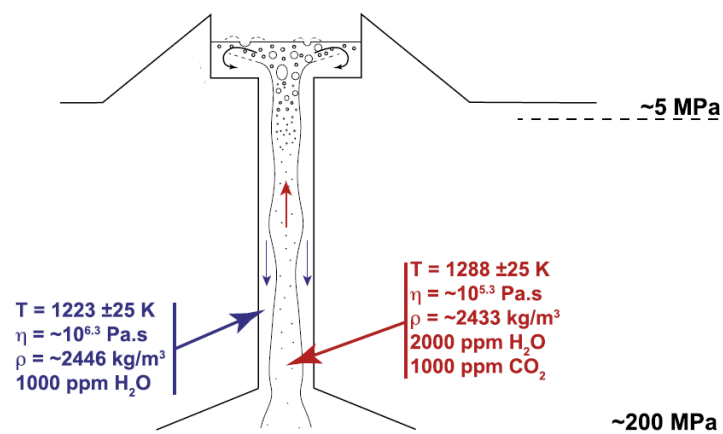


Figure 5-36, schéma du principe de fonctionnement du lac de lave de l'Erebus, d'après (Le Losq et al., 2015).

D'une façon générale, la mesure de la température par caméra infrarouge ou différents instruments embarqués sur satellite est utilisée dans beaucoup de domaines de recherche et de l'industrie: le principe de ces méthodes repose sur la mesure du rayonnement thermique émis par l'objet étudié. A partir de l'énergie reçue par l'instrument, on peut utiliser différentes équations (équations 5-2 et 5-6) pour calculer la température. C'est une méthode bien développée et théoriquement précise (lorsque l'on connaît l'émittance), utilisée depuis longtemps pour la mesure de la température des lacs de lave (Kyle, 1982; Rothery, Francis et Wood, 1988; Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Davies et al., 2008). Le premier essai

effectué à l'Erebus par un pyromètre est celui de (Kyle et al., 1982): la température estimée est à 1000 °C (1273K, sans précision sur l'émittance utilisée). Plus récemment, (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008) ont utilisé une caméra infrarouge (3,6-5,0 μm , 320*240 pixels, chaque pixel correspondant à 0,4 m², et une émittance égale à 1) à une distance de 300 mètres des deux lacs (lac Ray et lac Werner): les résultats obtenus indiquent une température maximale de surface de 923°C (1196K), et une température estimée du magma de 990°C (1263k) (Oppenheimer et Kyle, 2008).

(Davies et al., 2008) ont utilisé plusieurs instruments pour les mesures de température: deux caméras infrarouge (FLIR ThermoCAM P65 et ThermoCAM EX320, 320*240 pixels, chaque pixel correspondant à 0,455 m², la température de l'atmosphère est de 243K, et l'humidité de 20%) et différents détecteurs (ASTER, Hyperion, MODIS, ALI) embarqués sur 3 satellites (Terra, Aqua et EO-1). La distance entre le satellite Terra et l'Erebus est d'environ 705 km, la résolution (30 mètres) est largement inférieure à celle de la caméra infrarouge installée aux abords du cratère: chaque pixel d'ASTER couvre une surface d'environ 900 m² alors que la surface du lac de lave est de 817 m². Tous les résultats de (Davies et al., 2008) sont calculés sur la base d'une émittance de 0,96. La température obtenue est plus basse que les précédentes, allant de 775°C à 817°C (1048-1090K).

Au vu de ces résultats, nous pouvons distinguer trois gammes de température du magma, en fonction de la méthode de mesure. Les équilibres de phase (Moussallam et al., 2013), donnent une température du magma à 925±25°C (1198±25K); les compositions de gaz et les mesures de viscosité (Burgisser et al., 2012; Le Losq et al., 2015) donnent des températures de 1000-1100°C (1273K-1373K). La troisième méthode (par rayonnement thermique) donne des températures allant de 800°C à 1100°C (1073-1373K), selon les calculs des différents auteurs. Cette grande variabilité est en partie réelle, mais reflète aussi les imprécisions ou incertitudes des différentes techniques ou méthodes de calcul utilisées. Les équilibres de phase renseignent avant tout sur les conditions de sub-surface, alors que les mesures de gaz sont dépendantes des hypothèses concernant la qualité du gaz (degré de mélange avec l'air ambiant) et des hypothèses formulées pour l'élaboration du modèle D-compress (lois de solubilités des espèces volatiles dans le bain silicaté en particulier).

Pour les calculs utilisant le rayonnement thermique, nos résultats devraient permettre de les affiner. Ils montrent clairement que l'émittance de la phonolite de l'Erebus n'est pas un paramètre constant mais qu'il évolue entre 0,6 et 0,95 (400-8000 cm⁻¹, 1,25-25 μm): l'émittance n'est en théorie jamais égale à 1, comme souvent admis. Ainsi, les résultats de

(Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008; Davies et al., 2008) ont besoin d'être corrigés en fonction de l'émissance réelle.

Les images dans l'infrarouge (Fig. 5-37-a) obtenues par (Davies et al., 2008), ont utilisé une procédure traitant chaque pixel ($0,455 \text{ m}^2$) comme une partie homogène: la distribution de la température sur la surface qui en résulte est illustrée en figure 5-37-b, avec un maximum de température estimé à 917°C (1090K) (Davies et al., 2008). En réalité chaque pixel peut contenir des parties non homogènes, c'est à dire couvrir des zones avec des gradients élevés de température. Sur une petite surface ($0,16 \text{ m}^2$), cette erreur peut être négligée, mais sur de grandes surfaces cette approximation peut affecter les résultats. Ainsi, les mêmes données d'imagerie (TM) ont été utilisées par (Harris et al., 1999), mais cette fois en utilisant une émissance de 0,9, appliquée sur les bandes 4 ($0,76\text{-}0,90 \mu\text{m}$, $13157\text{-}11111 \text{ cm}^{-1}$) et 5 ($1,55\text{-}1,75 \mu\text{m}$, $6451\text{-}5714 \text{ cm}^{-1}$). Ils ont obtenu une température de surface de 986°C (1259K), en considérant que 25% de la surface était plus chaude que les autres parties.

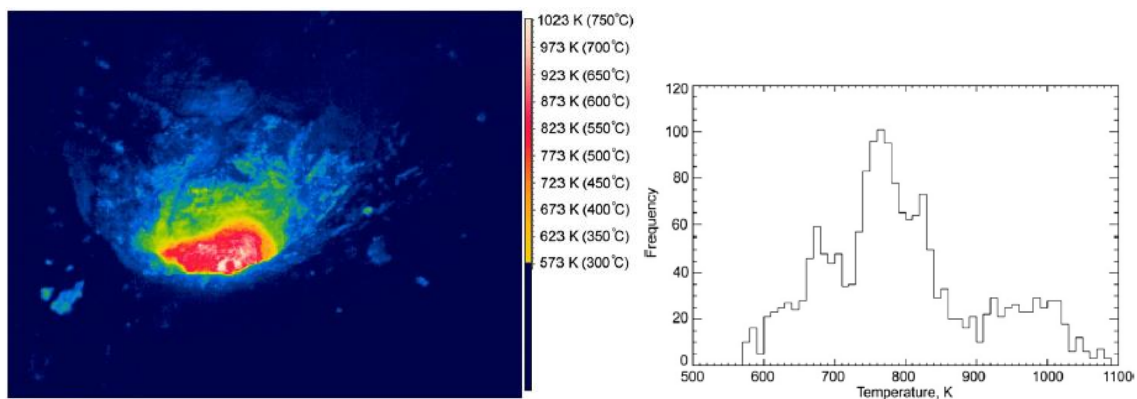


Figure 5-37, a) imagerie infrarouge de la surface du lac de lave d'Erebus; b) distribution de la température de la surface (Davies et al., 2008).

5.4.2 Les corrections de la température

Au vu de ces résultats, il est évident qu'à la surface du lac de lave des parties chaudes et des parties froides coexistent, la différence mesurée pouvant atteindre 500°C . Cette différence reflète probablement la fluctuation naturelle de la surface, mais peut-être également la valeur de l'émissance. (Abtahi et al., 2002) ont effectué des mesures par pyrométrie d'une éruption Mauna Loa obtenant une température de 900°C (1173K), alors que la mesure par thermocouple sur place indique une température de 1140°C (1413K). Ceci indique clairement que les mesures par rayonnement doivent être considérées avec précaution.

Dans ce qui suit, les modifications de température dues à une correction d'émissance, sont illustrées. Notons que ces calculs ne prennent pas en compte la réflexion d'énergie du soleil ou les autres sources d'énergie.

L'énergie reçue par un pyromètre qui travaille dans toutes les longueurs d'onde est donnée par l'équation suivante:

$$Q_{total} = \sum_{x=1}^{x=N} (T_{pix}^4 - T_{env}^4) \varepsilon \sigma A_{pix} \quad 5-1$$

Q_{total} : flux d'énergie reçu par l'instrument

T_{pix} : température du pixel

T_{env} : température de l'environnement, 243K dans le cas d'Erebus

ε : émissance de surface

σ : constant de Stefan-Boltzmann

A_{pix} : surface de chaque pixel

N : nombre de pixel

Après réarrangement de l'équation 5-1 on obtient:

$$T_{pix} = \sqrt[4]{\frac{Q}{\varepsilon \sigma A_{pix}} + T_{env}^4} \quad 5-2$$

Dans l'équation 5-1, l'énergie Q est captée/mesurée par l'instrument, et σ , A_{pix} et T_{env} sont des paramètres constants connus. Il reste donc l'émissance à définir. Les valeurs courantes utilisées par les volcanologues varient entre 0,9 et 1, c'est à dire des valeurs élevées proches ou identiques à celle d'un corps noir (=1). Dans le cas où l'émissance est significativement différente de 1, la relation suivante permet de corriger la température:

$$T_{corrigée} = \sqrt[4]{\left(\frac{\varepsilon_{noncorrigée}}{\varepsilon_{corrigée}} * T_{mesurée}^4 + \frac{\varepsilon_{corrigée} - \varepsilon_{noncorrigée}}{\varepsilon_{corrigée}} * T_{environnement}^4 \right)} \quad 5-3$$

Dans le chapitre 4, nous avons montré la variation de l'émissance de l'échantillon Erebus-total en fonction de la température (Fig. 4-4). La relation entre la température correcte et la température mesurée est présentée dans la figure 5-38 pour 2 valeurs différentes d'émissance (0,9 et 0,8). Avec une différence entre 0,96 et 0,9, la température varie de 1000°C (1273K) à plus de 1020°C (1293K); pour une différence de 0,96 à 0,8, la température augmente de 1000°C (1273K) à 1059°C (1332K).

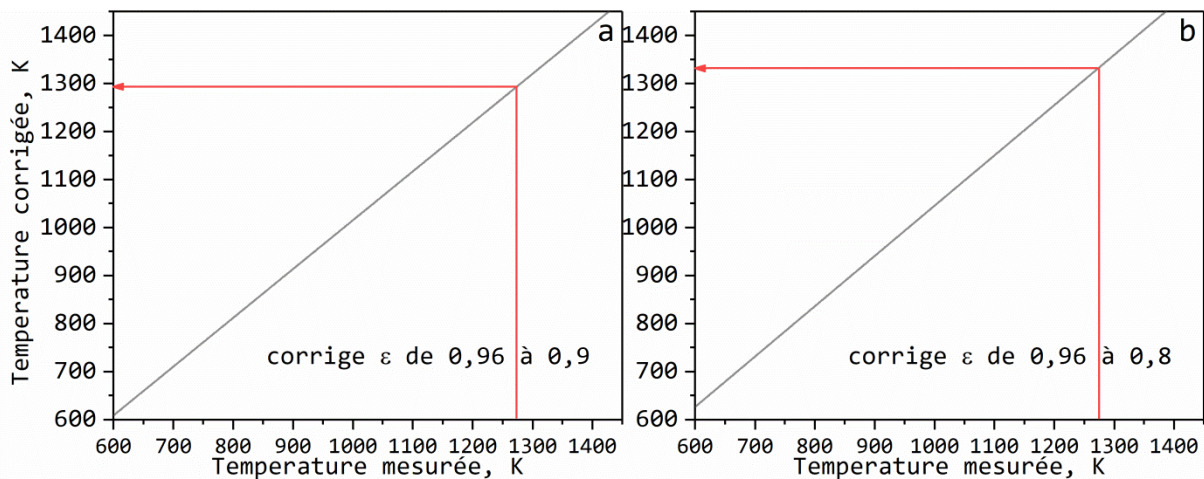


Figure 5-38, représentation de la relation entre température mesurée et corrigée, a) une modification d'émissance de 0,96 à 0,9; b) une modification d'émissance de 0,96 à 0,8.

Nos mesures montrent une émissance de 0,6 à 800K, de 0,95 à 1000K et 0,9 à 1300K, dans nos conditions expérimentales. Avec l'équation 5-3, les températures corrigées sont de 898K, 1002,6K et 1321K (par rapport à une émissance de 0,96). La température moyenne de la surface (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008) doit donc être corrigée de 807K à 907K. La figure 4-4 montre bien qu'entre 954K et 1185K l'émissance est proche de celle d'un corps noir, et dans ces conditions l'erreur de mesure est de moins de 10K. En revanche en dehors de cette gamme de température, l'erreur de température peut être supérieure à plus de 100K. On notera que cette différence repose sur un système homogène, alors que le système naturel contient des cristaux avec une émissance plus faible que celle de la matrice. Ainsi les cristaux Erebus ont une émissance de 0,65 (Fig. 4-10, 4-12) et, en toute rigueur, leur présence doit être prise en compte dans le calcul thermique.

L'émissance total (ϵ_{total}) peut être calcul:

$$\epsilon_{total} = P_{cristal} * \epsilon_{cristal} + P_{matrice} * \epsilon_{matrice} \quad 5-4$$

$P_{cristal}$: fraction du cristal

$P_{matrice}$: fraction de la matrice

$\epsilon_{cristal}$: émissance du cristal

$\epsilon_{matrice}$: émissance de la matrice

Si la lave contient 30% des cristaux avec 70% de la matrice, avec leur émissance (0,65 et 0,9 en respectant), l'émissance totale moyenne est de 0,825. Apparemment, l'émissance de la lave est plus basse que 0,95.

Ensuite, l'équation 5-2 a été utilisée pour corriger la température de (Calkins, Oppenheimer et Kyle, 2008): les résultats sont illustrés dans le tableau 5-2. Avec une modification d'émissivité maximale (0,8), la température corrigée peut atteindre 978°C (1251K).

Tableau 5-2, la température du magma avec différents émissivités.

L'émissivité utilisé	1	0,9	0,8
Température	923°C (1196K)	942°C (1215K)	978°C (1251K)

Pour les calculs de température à partir des données de satellite ou de caméra, l'instrument utilise une longueur d'onde donnée et l'équation de Planck (Rothery, Francis et Wood, 1988):

$$L_{\lambda} = \frac{\epsilon C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad 5-5$$

La relation entre les équations 5-1 et 5-5 est la suivante:

$$\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} dL_{\lambda} \approx \sigma T^4 \quad 5-6$$

La radiance mesurée par le satellite dans les différentes gammes optiques (visible ou infrarouge, 14 canaux spectraux pour ASTER, (Davies et al., 2008) nous permet de calculer la température pour une longueur d'onde donnée. La relation entre la température et la luminance s'obtient à partir de l'équation 5-1:

$$T = \frac{C_2}{\lambda \ln[(\epsilon C_1 \lambda^{-5} / L_{\lambda}) + 1]} \quad 5-7$$

$C_1 = 2\pi h c^2 = 3,7413 \cdot 10^8$ (W·µm²), la première constante de rayonnement

$C_2 = hc/k_B = 1,4388 \cdot 10^4$ (µm·K), la deuxième constante de rayonnement

λ : longueur d'onde, µm

ϵ : émissivité de surface

$h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ (J·s), est la constante de Planck

$c = 2,9979 \cdot 10^8$ (m·s⁻¹), est la vitesse de la lumière dans le vide

$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ (J·K⁻¹), est la constante de Boltzmann

Comme pour l'équation 5-2, la relation entre la température corrigée et la température mesurée à cause d'un changement d'émissivité est:

$$T_{\text{corrigée}} = \frac{C_2}{\lambda \cdot \ln \left[\left(\frac{\varepsilon_{\text{corrigée}}}{\varepsilon_{\text{noncorrigée}}} \cdot \exp\left(\frac{C_2}{\lambda \cdot T_{\text{mesurée}}}\right) \right) + \left(\frac{\varepsilon_{\text{noncorrigée}} - \varepsilon_{\text{corrigée}}}{\varepsilon_{\text{noncorrigée}}} \right) \right]} \quad 5-8$$

La figure 5-39 présente deux exemples d'application de l'équation 5-8, en utilisant une longueur d'onde 2,5 μm , comme dans le cas de (Davies et al., 2008). Ces auteurs ont utilisé une émittance de 0,96. Les deux figures 5-38 et 5-39 illustrent l'effet d'une modification de l'émittance de 0,8 et de 0,6. Ainsi, pour un changement d'émittance de 0,96 à 0,6, la température augmente de 1273K à 1418K (à 1325K pour 0,96 à 0,8).

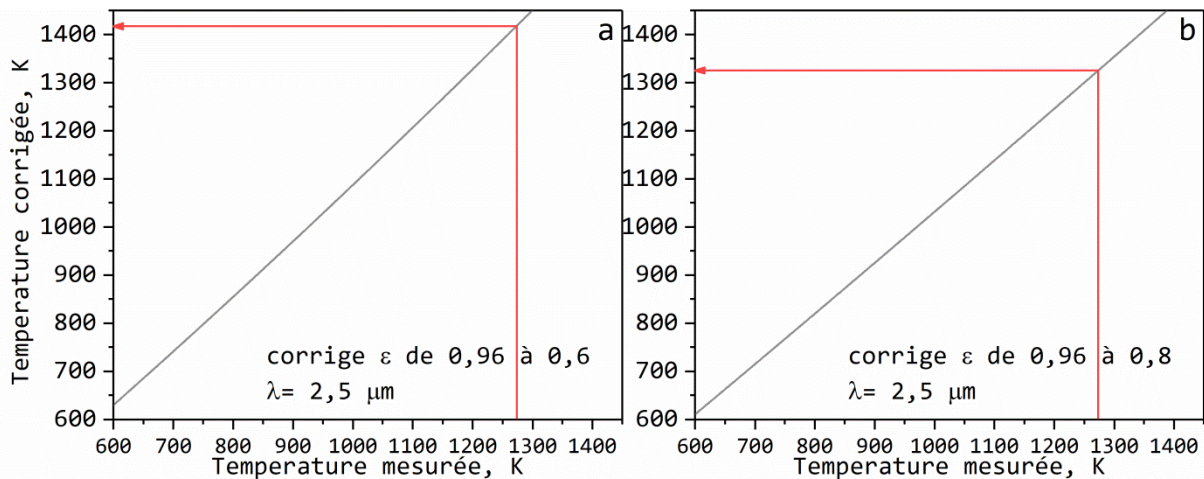


Figure 5-39, représentation de la relation entre température mesurée et non corrigée, a) une modification d'émittance de 0,96 à 0,6; b) une modification d'émittance de 0,96 à 0,8.

(Gillespie et al., 1998) ont développé la méthode TES (Temperature and emissivity separation) pour estimer l'émittance par mesure par satellite d'un objet dont la température est inconnue. Pour le cas d'Erebus, (Davies et al., 2008) ont utilisé cette méthode pour obtenir des émittances. Les données d'émittance du lac de lave obtenues à l'aide de la méthode TES et les données ASTER indiquent des émittances spectrales relativement faibles (Fig. 5-40) pour les deux pixels qui contiennent le lac de lave, les valeurs étant proches de celles mesurées en laboratoire dans ce travail. De même, (Abtahi et al., 2002) ont rapporté un changement d'émittance pendant le refroidissement d'une lave du volcan Mauna Loa, passant de 0,55 à 1050°C (1323K) à 0,85 pour les températures moins de 500°C (773K). Ces observations corroborent nos données expérimentales qui montrent des variations importantes de l'émittance en fonction de la température.

ASTER TIR Channel	Center wavelength (um)	Emissivity (1-reflectance) basanite	Emissivity (T&S) hot pixel #1	Emissivity (T&S) hot pixel #2
10	8.287	0.95616	0.879	1.000
11	8.635	0.93306	0.638	0.970
12	9.079	0.89676	0.625	0.890
13	10.659	0.88922	0.574	0.779
14	11.289	0.90822	0.543	0.719

Figure 5-40, les émittances issues des données d'ASTER (Davies et al., 2008).

(Abbott, Gillespie et Kahle, 2013) ont montré que les spectres d'émittance des laves de Pu'u'O'o varient significativement avec l'âge de la roche. L'une des caractéristiques remarquables des laves Hawaïennes est que les changements d'émittance (Fig. 5-41) près des événements actifs sont semblables aux changements dus au vieillissement (Kahle et al., 1988). Outre l'effet de température déjà illustré, les autres explications possibles de ces changements d'émittance sont (1) des modifications de la composition ou (2) une histoire thermique différente pour les mêmes compositions (induite, par exemple, par des conditions météorologiques différentes). La teneur en Fe des échantillons (Wright, 1971) de ces volcans est autour de 10 pd% de FeO*, semblables à celle de nos échantillons riches en Fe, pour lesquels les résultats expérimentaux montrent en effet que l'histoire thermique a une influence notable sur la valeur de l'émittance mesurée.

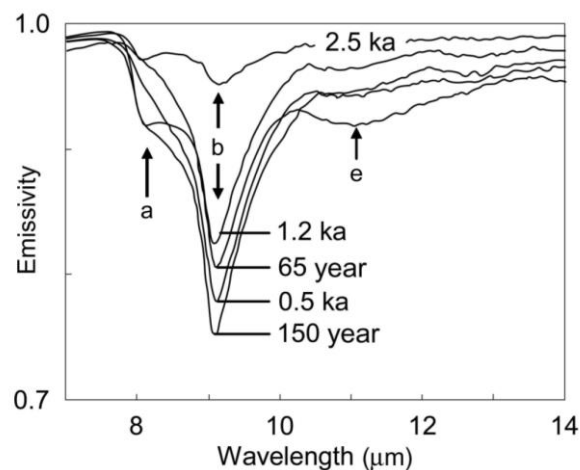


Figure 5-41, émittance mesurée en laboratoire sur une série d'échantillon entre la vallée Mauna Loa et Mauna Kea (Kahle et al., 1988).

Les exemples précédents correspondent à des conditions où la surface mesurée est homogène, ce qui n'est pas forcément toujours le cas, comme déjà évoqué. Chaque pixel de mesure ne couvre pas forcément une surface thermiquement homogène, surtout lorsque la résolution est

de plus de 10 mètres, comme par exemple, pour l'instrument Hyperion (0,4-2,5 μm) du satellite EO-1 (Earth Observing 1) qui a une résolution de 30 mètres, et donc une surface de 900 m^2 . Le lac de lave de l'Erebus fait 32 mètres de diamètre et possède d'une surface de 820 m^2 . Ainsi, dans la plupart des cas, le lac de la lave ne sera pas couvert par un seul pixel, et plusieurs pixels seront affectés par la radiance du lac. Des méthodes pour prendre en compte la variabilité thermique de la surface d'un pixel ont donc été développées. Ces calculs doivent également corriger les absorptions par l'atmosphère et les réflexions du rayonnement solaire par les petites particules.

Un modèle classique est le modèle à trois sources (Harris et al., 1999) qui considère que chaque pixel a potentiellement trois sources d'émission: le milieu environnant à la température ambiante locale, la partie chaude du magma, et la partie froide. L'énergie R détectée par le satellite à une longueur d'onde x est donnée par la relation suivante:

$$R = \tau_x [P_b L(\lambda_x T_b) + P_c L(\lambda_x T_c) + P_h L(\lambda_x T_h)] \quad 5-9$$

τ_x : transmissivité de l'atmosphère à la longueur d'onde x

P_b : fraction du pixel occupée par le milieu environnant

P_c : fraction du pixel occupée par la lave froide

P_h : fraction du pixel occupée par la lave chaude

T_b : température du milieu environnant

T_c : température de la lave froide

T_h : température de la lave chaude

$$P_h = \{ [R_\lambda / \varepsilon_\lambda] - P_b [L_\lambda(T_b)] - L_\lambda(T_c) + P_b [L_\lambda(T_c)] \} / [L_\lambda(T_h) - L_\lambda(T_c)] \quad 5-10$$

$$P_c = \{ [R_\lambda / \varepsilon_\lambda] - P_b [L_\lambda(T_b)] - L_\lambda(T_h) + P_b [L_\lambda(T_h)] \} / [L_\lambda(T_c) - L_\lambda(T_h)] \quad 5-11$$

Dans les équations 5-10 et 5-11, si l'on connaît T_h (via des méthodes pétrologiques) il y a trois inconnues T_c , P_h et P_c (T_b peut être mesuré à la surface totale et la surface du pixel). Graphiquement, l'intersection des courbes de P_h et P_c par rapport à T_c dans le cas où la température T_h est connue, donne une solution pour T_c (Fig. 5-42-a). Lorsqu'il y a plusieurs instruments sur le satellite utilisant différentes longueurs d'onde, il est possible de faire des mesures simultanées de radiance spectrale du même pixel à différentes longueur d'onde, chacune générant une courbe, l'ensemble des courbes se recoupant toutes théoriquement en un point correspondant à la température T_c . En réalité, il peut exister plusieurs points

d'intersection (Fig. 5-42-b), et il faut enlever celui qui semble le moins raisonnable. Dans tous les cas, ces calculs d'émittance et température associée reposent sur l'hypothèse que l'émittance de l'échantillon est uniforme dans la longueur d'onde de l'instrument. Or nos mesures ont bien illustré que cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée.

En définitive, il apparaît que parmi les trois calculs présentés précédemment, les températures obtenues par des données infrarouges télédéteectées sont sujettes à des erreurs provenant (1) de la réflexion et l'absorption par les particules dans l'atmosphère; (2) de l'erreur de l'instrument comme le bruit de l'instrument, lié à la dérive et aux dérives systématiques du capteur; (3) de l'émittance incorrecte ou inconnue; (4) de la visualisation de la surface à un angle oblique; (5) du fait que l'objet représente une petite fraction de la surface du pixel (résolution trop grande).

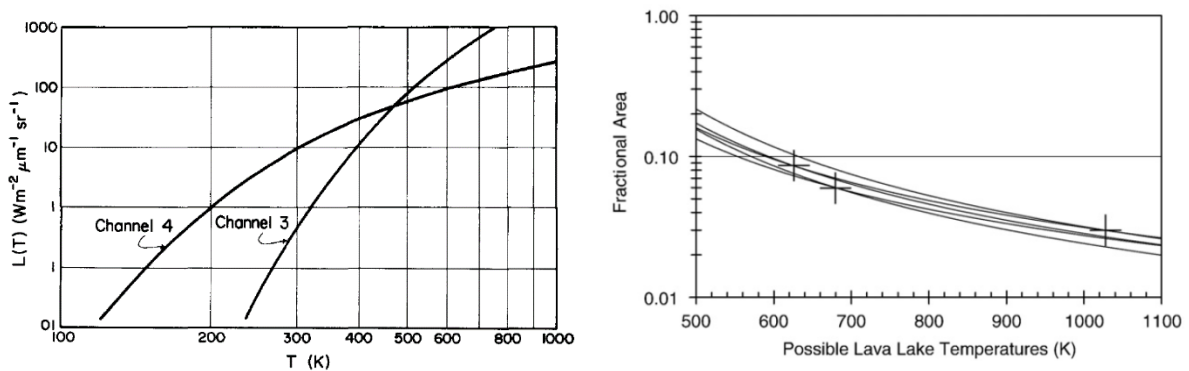


Figure 5-42, a) calculs rayonnements NOAA-6 (satellite) pour les canaux 3 et 4 en fonction de la température (Dozier, 1981); b) analyse des données ASTER du lac de lave d'Erebus avec le modèle deux composantes, tracé du P_h versus T_h pour les canaux contiennent lac de lave (Davies et al., 2008).

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'émittance, afin de réduire l'erreur associée à ce paramètre. Nous avons montré que l'écart entre température réelle et calculée avec une émittance non appropriée peut être supérieur à 100°C . Ceci peut expliquer une partie des écarts de température entre les différents auteurs ayant travaillé sur l'Erebus.

Nos résultats montrent qu'il faut porter une attention particulière à l'évolution de l'émittance avec la température, si l'on veut mesurer correctement cette dernière par la méthode de rayonnement thermique. Par ailleurs, dans les chapitres 5-2 et 5-3, nous avons observé deux phénomènes, l'opacification et la cristallisation, l'un effectif aux hautes fréquences et l'autre agissant aux basses fréquences. La présence de ces deux phénomènes est liée à la composition et à l'histoire thermique.

Quand on utilise l'émittance pour un calcul de température, surtout pour une composition de type basaltique riche en Fe (typiquement plus de 5 pd% FeO*), le phénomène d'opacification joue un rôle important entre 2000-8000 cm^{-1} (et au-delà, mais cette gamme n'a pas été explorée dans ce travail), et il est donc conseillé de faire les mesures dans l'intervalle 1300-2000 cm^{-1} (i.e., 7,7-9 μm) en utilisant la valeur 0,96 (en l'absence d'informations plus précises sur ce paramètre). Il faut cependant prendre en compte le phénomène de cristallisation qui va modifier l'émittance entre 400-800 cm^{-1} et une partie de la zone de semi-transparence et transparence, dans l'intervalle 1300-2000 cm^{-1} . En conséquence, quand on obtient une température entre 1300-1600K, il faut vérifier que le système étudié n'est pas affecté par la cristallisation. Cette gamme de température peut varier en fonction de la teneur en fer. Au total, il est clair qu'il faut donc généralement considérer que l'émittance n'est pas nécessairement une valeur fixe pour un corps géologique donné.

5.5 Applications potentielles

5.5.1 Application aux roches volcaniques

Nos résultats d'émittance nous permettent non seulement d'améliorer les mesures de température, mais également de reconstituer l'histoire thermique de l'échantillon récolté sur le terrain, en mesurant sa réponse spectrale en laboratoire. Si l'échantillon ne présente pas de saut d'émittance, ceci peut indiquer qu'il a subi un refroidissement rapide, sans réchauffement ultérieur, ou alors très modéré. En revanche, si un saut d'émittance est observé, cela suggère que l'échantillon a subi un refroidissement lent. Ainsi la mesure de l'émittance des échantillons volcaniques peut renseigner sur leur histoire thermique.

5.5.2 Application à la simulation des coulées de lave

Les coulées de lave sont des phénomènes complexes qui combinent la dynamique des fluides non newtoniens et la thermodynamique. Les coulées de lave présentent un danger pour les populations et les infrastructures environnantes (Cordonnier, Lev et Garel, 2016). L'augmentation de la population autour des volcans accroît les risques et les coûts potentiels, ce qui conduit à une demande croissante de la part des pouvoirs publics pour avoir des prévisions plus rapides et fiables, à la fois dans l'espace et dans le temps.

Il existe deux types principaux de modèles reposant sur le rayonnement thermique et la vitesse de déplacement de la coulée de lave. Les modèles de vitesse supposent que le taux de décharge moyenné dans le temps est proportionnel à la surface active de la coulée de lave (Pieri et Baloga, 1986). Le deuxième type de modèle repose sur l'observation qu'à mesure qu'un écoulement de lave avance, il expose du matériau frais et chaud qui se refroidit d'une manière relativement simple et prévisible: il existe ainsi une relation entre température et déplacement de la lave (Carr, 1986; Barnie et Oppenheimer, 2016).

Dans les différents modèles, une partie importante concerne évidemment l'échange d'énergie entre les différentes parties de la coulée de lave et son environnement. Par conséquent, l'émissivité est un paramètre important dans les simulations des coulées de lave, comme dans le modèle MAGAFLOW (Cappello et al., 2016; Del Negro et al., 2008), le modèle d'équation à faible profondeur (Bernabeu, Saramito et Smutek, 2016), ou encore le modèle GPUSPH (Bilotta et al., 2016). Les valeurs générales d'émissivité utilisées par ces modèles se situent entre 0,90-0,96, donc des valeurs proches d'un corps noir. Les pertes d'énergie seront plus élevées par rapport à un corps avec une émissivité plus faible: cette dernière provoque un refroidissement de la lave plus rapide et une distance d'avancée plus courte. Il faut noter que, pour les parties de la coulée au contact de la terre, l'émissivité doit être différente de celle de l'intérieur de la coulée, ce qui n'est pas pris en compte. La présence de cristaux dans la coulée de lave, et leur effet sur l'émissivité, devrait également être intégrée, ce qui n'est pas le cas actuellement.

5.5.3 Application à l'exploration de l'Univers

Les méthodes de télédétection de l'activité thermique ont également des applications pour les explorations d'Univers, parce que c'est souvent le seul moyen d'obtenir des données sur les corps célestes: un exemple connu est celui des volcans d'Io, une des lunes de Jupiter.

Les volcans d'Io ont été découverts en 1979 par la sonde Voyager de la NASA (Morabito et al., 1979). Les premières mesures indiquaient des températures ne dépassant pas 700K. Les observations à partir de télescopes au sol faites dans les années 1980 et 1990 (Blane et al., 1995; Johnson et al., 1988; Veeder et al., 1994) ont fourni des températures plus élevées, de l'ordre de 1000K. Entre 1995 et 2003, la NASA a envoyé le satellite Galileo vers Io avec à son bord différents instruments tels que les spectromètres SWIR (short-wavelength infrared) et NIWS (Near Infrared Mapping Spectrometer) (Davies et al., 2008).

L'interprétation des données de la sonde spatiale Galileo a fourni des températures d'éruption de 1600°C (1873K) (l'émittance utilisée dans le modèle est 1). Cependant, ces températures élevées sont difficiles à expliquer par un modèle de réchauffement tidal de cette lune de Jupiter (i.e., par l'effet de marée), lequel ne peut produire des températures supérieures à 1300°C (1573K) (Keszthelyi et al., 2007). La teneur en FeO* des laves d'Io est estimée entre 15-20 pd%. Cependant, nous sommes donc dans un cas où nos données indiquent que l'émittance peut varier considérablement par rapport aux valeurs couramment utilisées (1-0,96). Avec ce pourcentage élevé de fer, quand la température est supérieure à 1200°C (1473K), l'émittance peut atteindre des valeurs inférieures à 0,8 (Fig. 4.22). Ainsi, la différence de 300°C (300K) observée entre observation et modèle de réchauffement par effet de marée d'Io peut en partie provenir d'un mauvais choix de la valeur de l'émittance utilisée dans le modèle de simulation.

5.6 Conclusion

Au cours de cette étude deux phénomènes importants, l'opacification et la cristallisation, se sont produits pendant les mesures en température. Le phénomène d'opacification augmente l'émittance dans la région des hautes fréquences, notamment entre 2000 et 8000 cm⁻¹. Les données obtenues montrent que ce phénomène d'opacification dépend non seulement de la composition d'échantillon/roche mais aussi de l'histoire thermique. Une interprétation possible rendant compte de cette observation est la présence de clusters de structure pyroxène dans le liquide silicaté (pour les compositions étudiées dans ce travail).

Le deuxième phénomène est la cristallisation pendant le chauffage, qui concerne certains échantillons riches en fer (plus de 5 pd%). Ceci impacte la partie basse fréquence des spectres (400-1200 cm⁻¹) et une partie des hautes fréquences (1000-6000 cm⁻¹). Plus la composition est riche en fer, plus ce phénomène est marqué. Les mesures de rayon X faites in-situ ont permis de montrer que les phases responsables sont différentes selon les échantillons.

La présence de ces deux phénomènes dans la zone 400-8000 cm⁻¹, qui est l'intervalle de fréquence où les mesures radiatives sont communément faites, montre que ces deux phénomènes doivent être pris en compte lorsque l'on utilise l'émittance pour le calcul de la température. Les échantillons de l'Erebus (total, matrice ou cristaux) ont illustré les différents comportements en température, démontrant en particulier que l'émittance de ces échantillons n'a pas une valeur constante.

Nous avons comparé les températures obtenues par différents auteurs sur l'Erebus, qui montrent une grande variabilité. Nos mesures d'émittance permettront à terme de corriger les algorithmes utilisés pour mesurer la température obtenue par voie de rayonnement. Nos mesures montrent que la différence entre valeur corrigée et non corrigée peut être supérieure à 100°C pour les applications terrestres.

Nos résultats montrent aussi que la gamme de mesure spectrale doit être définie avec attention. Par exemple, les mesures de (Davies et al., 2008) sont faites entre 7,5 et 13 μm (1333-769 cm^{-1}): les spectres d'émittance obtenus dans ce travail montrent que si le point de Christensen (émittance proche de 1) est bien situé dans cet intervalle, en revanche vers 1000 cm^{-1} , l'émittance peut chuter rapidement autour de 0,7 (Fig. 5-42 Bande 10-14).

Les températures des coulées de lave et des lacs peuvent être mesurées à partir du sol, de l'air et de l'espace. La surveillance thermique à distance des volcans actifs est importante pour estimer en toute sécurité les températures d'éruption, déterminer les caractéristiques d'éruption telles que les taux d'effusion de lave, la composition de la lave et le type d'éruption, et valider les modèles de coulées de lave. De nombreuses techniques de télédétection ont été appliquées à l'activité volcanique, offrant des avantages évidents par rapport aux techniques in situ, en particulier lors de phases éruptives dangereuses (Spampinato et al., 2011).

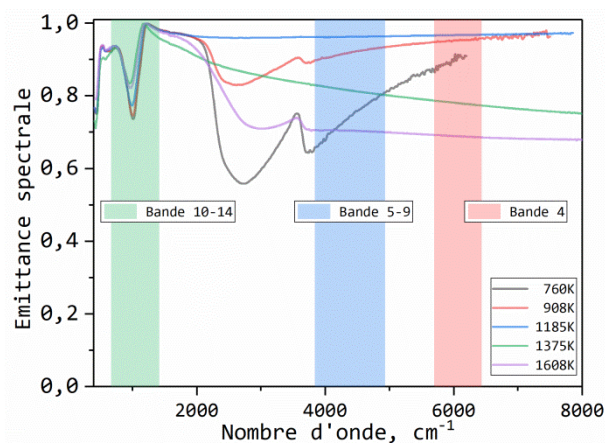


Figure 5-42, positions des bandes de mesure de l'instrument ASTER (Davies et al., 2008) reportées sur les spectres d'émittance d'Erebus-tot.

Les données d'émittance obtenues dans ce travail sur le volcan Erebus et les magmas synthétiques apparentés, confirment que l'émittance des magmas contenant du Fe peut changer de façon drastique et brutale. Le Fe est un des éléments les plus abondants dans les magmas, notamment dans les compositions issues de la fusion du manteau terrestre ou d'autres planètes rocheuses. Comme dans le cas d'Io discuté plus haut, l'activité volcanique

impliquant des magmas silicatés est la source principale des émissions infrarouges (Davies et al., 2010). Aujourd'hui, il y a plus de 150 de volcans en activité permanente, et à peu près 1500 considérés comme potentiellement actifs (endormis). Pour avoir accès à la température de ces volcans, les méthodes de télédétection terrestres (ou spatiales) ont besoin d'être rigoureusement calibrées avec des données semblables à celles obtenues dans cette thèse.

6. Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté les résultats de mesures d'émittance effectuées sur des échantillons naturels volcaniques, provenant en particulier du volcan Erebus. Le but de ce travail était d'avoir une meilleure compréhension des propriétés thermiques de magmas de type phonolitique, tels ceux émis par le volcan Erebus (Antarctique) et le volcan Teide (Canaries, Espagne), afin, entre autres, d'améliorer les mesures de température par émission thermique.

Les conditions extrêmes associées aux manifestations magmatiques ne permettent généralement pas d'avoir une mesure directe en toute sécurité, et les méthodes indirectes et à distance comme la caméra infrarouge ou les données de satellite sont indispensables. De ce fait, la connaissance précise de l'émittance est fondamentale. Cependant, les valeurs d'émittance des roches naturelles sont peu étudiées, notamment celles de magmas à haute température in-situ. L'acquisition de ces données peut permettre de comprendre l'origine de la différence observée entre la température obtenue par émission thermique et les autres méthodes telles que l'équilibre thermodynamique des gaz ou les équilibres de phases.

La particularité du volcan Erebus est son lac de lave qui est en activité depuis (au moins) 1972: ceci a permis une observation régulière et presque continue du volcan, et donc la collecte d'informations comme la température du magma, la composition des gaz volcaniques... Par ailleurs, les connaissances acquises sur le volcan Erebus peuvent être appliquées à d'autres volcans du même type afin de mieux anticiper les risques volcaniques qui leur sont associés.

Les résultats de cette thèse montrent donc que l'émittance d'une roche magmatique est fortement dépendante de sa composition (e.g., teneur en fer) et de l'histoire thermique. A une longueur d'onde donnée, l'émittance peut varier entre 0,6 et 0,95 pour un même échantillon. Pour un échantillon homogène, en dessous de 3 pd% FeO*, les comportements sont normaux. Au-delà de 5 pd% deux phénomènes se produisent: l'opacification et la cristallisation. Pour un échantillon non-homogène, le seuil pour déclencher le phénomène opacification se situe à 1 pd% FeO*.

Les mesures d'émittances montrent le rôle important du Fer et de la vitesse de refroidissement sur la réponse spectrale des compositions de type phonolitique. Ainsi, l'échantillon d'Erebus-tot (5,1 pd% FeO*) présente certaines anomalies (i.e., opacification et cristallisation) par

rapport à l'échantillon Teide-tot. L'émittance évolue progressivement pendant le chauffage puis, entre 824K et 974K, une augmentation brutale se produit de 0,6 à 0,95 dans le domaine de semi-transparence et transparence. Cette évolution est irréversible, l'émittance restant élevée lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Parmi les explications possibles il semble que le fer joue un rôle important dans cette évolution spectrale. Les mesures de diffraction X suggèrent l'existence de clusters de fer, avec une structure proche du pyroxène (pour les phonolites) comme étant à l'origine du phénomène d'opacification. La structure du type pyroxène facilite les déplacements d'électrons (polaron). Ce mécanisme (déplacement d'électrons) peut provoquer une large bande d'absorption dans le domaine de semi-transparence et de transparence. L'existence du pyroxène en petite quantité après le phénomène opacification ($T > 974\text{K}$) est confirmée par la diffraction X. La présence de clusters peut également expliquer pourquoi le phénomène est irréversible: une fois le cluster formé, il ne peut être détruit lors de la diminution de la température.

Les échantillons riches en fer (plus de 5 pd% FeO^*) sont le siège de cristallisations pendant le chauffage et comme le montre la diffraction X, plus la teneur de fer est élevée et plus le phénomène est évident. Cette évolution de la microstructure impacte la réponse infrarouge principalement aux petits nombres d'onde ($400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$). La cristallisation modifie la dynamique vibrationnelle, et entraîne une modification significative de l'émittance dans cette gamme spectrale. L'impact dépend aussi de l'histoire thermique de l'échantillon car comme le montrent les résultats de diffraction des rayons X, les phases cristallines présentes peuvent être variables selon les échantillons analysés.

Le domaine spectral impacté par les phénomènes induisant l'opacification et la cristallisation couvre une zone étendue allant de 400 à 8000 cm^{-1} . Ce domaine est aussi celui utilisé pour réaliser les mesures radiatives permettant de déterminer la température par pyrométrie.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons donc passé en revue les différentes températures du magma Erebus déterminées par différentes techniques: la différence observée entre l'émission thermique et les autres techniques peut résulter de la non-prise en compte d'une émittance plus faible que prévu. Pour l'Erebus, la température du magma se situe dans la zone de température où se produisent les deux phénomènes affectant l'émittance. De plus le magma contient beaucoup de cristaux (environ 30%). Nous avons ainsi montré qu'une modification d'émittance peut affecter une température de plus de 100°C . D'une façon générale, nos mesures montrent clairement que les roches magmatiques ont des émittances qui peuvent varier considérablement selon la longueur d'onde et l'histoire thermique.

Dans la pratique, selon l'histoire thermique du magma, il peut exister deux types de refroidissements extrêmes pendant une éruption: les bombes volcaniques rejetées dans l'air (i.e., refroidissement rapide), et une coulée de lave (i.e., refroidissement lent), avec chacun une émittance très différente. D'après nos données, l'émittance de la coulée de lava peut-être plus élevée que celle de la bombe, ce qui implique que la température de la coulée de lave sera plus élevée que celle de la bombe volcanique si l'énergie reçue par l'instrument est équivalente. Ces informations sont également utiles pour les modèles de coulées de lave: plus la température est sous-estimée, plus la zone d'impact du danger sera également sous-estimée.

Il faut donc utiliser les valeurs d'émittance avec précaution, compte tenu de sa grande variabilité, y compris entre des compositions relativement proches (i.e., Erebus-Teide). En toute rigueur, une mesure de la température de surface effectuée par émission thermique doit prendre en compte non seulement la composition de l'objet, mais son histoire thermique, et sa structure.

En termes d'applications, ce travail nous donne une méthode pour modifier l'émittance d'un échantillon (e.g., par ajout de 5 pd% FeO* dans la composition) sans modifier significativement la composition originale, simplement par un traitement thermique: ce traitement peut être effectué sans modification de forme (avant la température transition vitreuse).

Les données de cette thèse montrent également qu'il est indispensable de continuer à étudier d'autres compositions de magmas terrestres (ou d'autres planètes). Quelques pistes possibles pour des études futures sont proposées pour clore ce chapitre: tout d'abord, l'étude de l'évolution du taux Fe^{2+}/Fe^{3+} in-situ à haute température, surtout dans la zone où se produisent les deux phénomènes serait opportun. De même il serait intéressant de synthétiser une série d'échantillons avec des teneurs en Fe entre 3 et 5 pd% FeO* afin de définir précisément le seuil d'activation du phénomène d'opacification pour une composition homogène. Également, des mesures faites sur une série d'échantillons très riches en fer, e.g., 20-50 pd% seraient intéressantes pour comprendre le comportement spectral de magmas similaires qui peuvent être abondants sur d'autres corps planétaires (e.g., Mars, la Lune). Ensuite, étudier une série d'échantillons dont la composition de la matrice varie fortement mais contenant 5 pd% FeO* permettrait de voir l'influence des autres éléments sur la nature/structure des clusters, et donc des propriétés radiatives. Par ailleurs, des mesures sur des échantillons non-homogènes (similaires aux cristaux naturels) intégrant différentes teneurs (entre 1-5 pd% FeO*) en fer pourraient être aussi intéressantes pour identifier la concentration seuil conduisant à une

opacification complète de la structure hétérogène. Finalement, une étude de l'influence de la cinétique de refroidissement permettrait d'évaluer la vitesse minimale pour obtenir un composé ne contenant pas de cluster.

7. Bibliographie

- Abbott, E. A., Gillespie, A. R., & Kahle, A. B. (2013). Thermal-infrared imaging of weathering and alteration changes on the surfaces of basalt flows, Hawai'i, USA. *International Journal of Remote Sensing*, 34(9–10), 3332–3355. <https://doi.org/10.1080/01431161.2012.716920>
- Ablay, G. J., Carroll, M. R., Palmer, M. R., Martí, J., & Sparks, R. S. J. (1998). Basanite-phonolite lineages of the Teide-Pico Viejo volcanic complex, Teneriffe, Canary Islands. *Journal of Petrology*, 39(5), 905–936. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.5.905>
- Ablay, G. J., Ernst, G. G. J., Marti, J., & Sparks, R. S. J. (1995). The ~2 ka subplinian eruption of Montaña Blanca, Tenerife. *Bulletin of Volcanology*, 57(5), 337–355. <https://doi.org/10.1007/BF00301292>
- Ablay, G. J., & Martí, J. (2000). Stratigraphy, structure, and volcanic evolution of the Pico Teidi-Pico Viejo formation, Tenerife, Canary Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103(1–4), 175–208. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(00\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00224-9)
- Abtahi, A. A., Kahle, A. B., Abbott, E. A., Gillespie, A. R., Sabol, D., Yamada, G., & Pieri, D. (2002). Emissivity changes in basalt cooling after eruption from Pu'u O'o, Kilauea, Hawaii. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.
- Abu-Eid, R. M., Langer, K., & Seifert, F. (1978). Optical absorption and mössbauer spectra of purple and green yoderite, a kyanite-related mineral. *Physics and Chemistry of Minerals*, 3(3), 271–289. <https://doi.org/10.1007/BF00633576>
- Ades, C., Toganidis, T., & Traverse, J. P. (1990). High temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelization in view of energetic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125(3), 272–279. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90858-J](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90858-J)
- Ahmadzadeh, M., Marcial, J., & McCloy, J. (2017). Crystallization of iron-containing sodium aluminosilicate glasses in the NaAlSiO₄-NaFeSiO₄ join. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(4), 2504–2524. <https://doi.org/10.1002/2016JB013661>
- Alletti, M., Burgisser, A., Scaillet, B., & Oppenheimer, C. (2014). Chloride partitioning and solubility in hydrous phonolites from Erebus volcano: A contribution towards a multi-component degassing model. *GeoResJ*, 3–4(1), 27–45.

<https://doi.org/10.1016/j.grj.2014.09.003>

- Andújar, J.; Scaillet, B.; Pichavant, M.; Druitt, T. H. (2010). Differentiation conditions of a basaltic magma from Santorini and its bearing on andesitic/dacitic magma production. In *American Geophysical Union, Fall Meeting 2010*.
- Andújar, J., Costa, F., & Scaillet, B. (2013). Storage conditions and eruptive dynamics of central versus flank eruptions in volcanic islands: The case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 260, 62–79. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.05.004>
- Andújar, J., & Scaillet, B. (2012a). Experimental Constraints on Parameters Controlling the Difference in the Eruptive Dynamics of Phonolitic Magmas: the Case of Tenerife (Canary Islands). *Journal of Petrology*, 53(9), 1777–1806. <https://doi.org/10.1093/petrology/egs033>
- Andújar, J., & Scaillet, B. (2012b). Relationships between pre-eruptive conditions and eruptive styles of phonolite-trachyte magmas. *Lithos*, 152, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.05.009>
- Arbuzov, V. I., & Gusev, P. E. (2009). Influence of the melting temperature and rate of cooling the melt to the glass making temperature on the redox equilibria $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ in aluminum potassium barium phosphate glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 35(5), 463–467. <https://doi.org/10.1134/S1087659609050022>
- Bandyopadhyay, a K., & Isard, J. O. (1977). Electrical conductivity of barium borate glasses containing mixed transition metal oxides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10(8), L99–L103. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/10/8/003>
- Barnie, T. D., & Oppenheimer, C. (2016). Inverting multispectral thermal time-series images of volcanic eruptions for lava emplacement models. *Geological Society, London, Special Publications*, 426(1), 257–276. <https://doi.org/10.1144/SP426.13>
- Bartholomew, R. F., Butler, B. L., Hoover, H. L., & Wu, C. K. (1980). Infrared Spectra of a Water-Containing Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(9–10), 481–485. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10748.x>
- Bernabeu, N., Saramito, P., & Smutek, C. (2016). Modelling lava flow advance using a shallow-depth approximation for three-dimensional cooling of viscoplastic flows. *Geological Society, London, Special Publications*, 426(1), 409–423.

<https://doi.org/10.1144/SP426.27>

- Bilotta, Hérault, Cappello, Ganci, & Negro, D. (2016). GPUSPH: A Smoothed Particle Hydrodynamics model for the thermal and rheological evolution of lava flows. *Geological Society Special Publication*, 426(1), 387–408. <https://doi.org/10.1144/SP426.24>
- Bingham, P. A. (2000). *The Environment Iron of in Silicate Glasses*. University of Sheffield.
- Bingham, P. A., Hand, R. J., Hannant, O. M., Forder, S. D., & Kilcoyne, S. H. (2009). Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(28–30), 1526–1538. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.03.008>
- Bingham, P. A., Hannant, O. M., Reeves-Mclaren, N., Stennett, M. C., & Hand, R. J. (2014). Selective behaviour of dilute Fe³⁺ ions in silicate glasses: An Fe K-edge EXAFS and XANES study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.034>
- Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T. M., & 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(24–25), 2479–2494. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.017>
- Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T., Williams, J. M., & Fyles, K. (1999). Redox and clustering of iron in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1–3), 203–209. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00361-0)
- Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T., Williams, J. M., & Smith, I. (2002). Novel structural behaviour of iron in alkali-alkaline-earth-silica glasses. *Comptes Rendus Chimie*, 5(11), 787–796. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01444-3](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01444-3)
- Blaney, D. L., Johnson, T. V., Matson, D. L., & Veeder, G. J. (1995). Volcanic Eruptions on Io: Heat Flow, Resurfacing, and Lava Composition. *Icarus*, 113(1), 220–225. <https://doi.org/10.1006/icar.1995.1020>
- Bleux, S., Seronde, F., Echegut, P., & Gervais, F. (1994). Study of the solid-liquid transition of oxides by infrared emission spectroscopy. *Journal of High Temperature Chemical Processes*, 3(2), 213–219.
- Blong, R. J. (2013). *Volcanic hazards: a sourcebook on the effects of eruptions*. Elsevier.

- Bohren, Craig F, Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (C. F. Bohren & D. R. Huffman, Eds.), Wiley, NY. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527618156>
- Bottinga, Y., & Weill, D. F. (1972). The viscosity of magmatic silicate liquids; a model calculation. *American Journal of Science*, 272(5), 438–475. <https://doi.org/10.2475/ajs.272.5.438>
- Brun J.F. (2003). *Mesure et analyse de l'émittance spectrale d'oxydes diélectriques à hautes températures. Une approche des phénomènes préfusionnels*. Université d'Orléans.
- Buchs, D. M., & Howie, R. A. (2016). Pyroxenes. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (pp. 4–7). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09697-4>
- Burgisser, A., Oppenheimer, C., Alletti, M., Kyle, P. R., Scaillet, B., & Carroll, M. R. (2012). Backward tracking of gas chemistry measurements at Erebus volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(11), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2012GC004243>
- Burns, R. G. (1993). *Mineralogical applications of crystal field theory* (Vol. 5). Cambridge University Press.
- Caldwell, D. A., & Kyle, P. R. (1994). Mineralogy and geochemistry of ejecta erupted from Mount Erebus, Antarctica, between 1972 and 1986 (pp. 147–162). <https://doi.org/10.1029/AR066p0147>
- Calkins, J., Oppenheimer, C., & Kyle, P. R. (2008). Ground-based thermal imaging of lava lakes at Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 695–704. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.02.002>
- Cameron, M., & Papike, J. J. (1981). Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66(1–2), 1–50.
- Cappello, A., Héroult, A., Bilotta, G., Ganci, G., & Del Negro, C. (2016). MAGFLOW: a physics-based model for the dynamics of lava-flow emplacement. *Geological Society, London, Special Publications*, 426(1), 357–373. <https://doi.org/10.1144/SP426.16>
- Caricchi, L., Burlini, L., Ulmer, P., Gerya, T., Vassalli, M., & Papale, P. (2007). Non-Newtonian rheology of crystal-bearing magmas and implications for magma ascent dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(3–4), 402–419. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.032>

- Carl, R., Gerlach, S., & Rüssel, C. (2007). The effect of composition on UV-vis-NIR spectra of iron doped glasses in the systems Na₂O/MgO/SiO₂ and Na₂O/MgO/Al₂O₃/SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(3), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.11.010>
- Carr, M. H. (1986). Silicate volcanism on Io. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B3), 3521–3532. <https://doi.org/10.1029/JB091iB03p03521>
- Carracedo, J. C., Badiola, E. R., Guillou, H., Paterne, M., Scaillet, S., Torrado, F. J. P., ... Hansen, A. (2007). Eruptive and structural history of Teide Volcano and rift zones of Tenerife, Canary Islands. *Geological Society of America Bulletin*, 119(9–10), 1027–1051. <https://doi.org/10.1130/B26087.1>
- Chenu, S., Véron, E., Genevois, C., Garcia, A., Matzena, G., & Allix, M. (2014). Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(46), 10002–10010. <https://doi.org/10.1039/c4tc02081b>
- Civetta, L., Orsi, G., Pappalardo, L., Fisher, R. V., Heiken, G., & Ort, M. (1997). Geochemical zoning, mingling, eruptive dynamics and depositional processes - The Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei caldera, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 75(3–4), 183–219. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(96\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(96)00027-3)
- Clocchiatti, R., Desnoyers, C., Sabroux, J. C., Tazieff, H., & Wilhelm, S. (1976). Relations entre les anorthoses de l'Erebus et leurs inclusions vitreuses. *Bulletin de La Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 99, 91–98.
- Cordonnier, B., Lev, E., & Garel, F. (2016). Benchmarking lava-flow models. *Geological Society, London, Special Publications*, 426(1), 425–445. <https://doi.org/10.1144/SP426.7>
- Cox, P. A. (2010). *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties* (Vol. 27). Oxford university press.
- Csatho, B., Schenk, T., Kyle, P., Wilson, T., & Krabill, W. B. (2008). Airborne laser swath mapping of the summit of Erebus volcano, Antarctica: Applications to geological mapping of a volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.08.016>
- Dantas, N. O., Ayta, W. E. F., Silva, A. C. A., Cano, N. F., Rodriguez, A. F. R., Oliveira, A. C., ... Morais, P. C. (2012). Magnetic and optical investigation of

- 40SiO₂·30Na₂O·1Al₂O₃·(29 - x)B₂O₃·xFe₂O₃ glass matrix. *Solid State Sciences*, 14(8), 1169–1174. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.033>
- Davies, A. G., Baker, V., Castano, R., Chien, S., Cichy, B., Doggett, T., ... Sherwood, R. (2003). Autonomous volcanic activity detection with ASE on EO-1 Hyperion: Applications for planetary missions. In *Bulletin of the American Astronomical Society* (Vol. 35, p. 1003).
- Davies, A. G., Calkins, J., Scharenbroich, L., Vaughan, R. G., Wright, R., Kyle, P., ... Tran, D. (2008). Multi-instrument remote and in situ observations of the Erebus Volcano (Antarctica) lava lake in 2005: A comparison with the Pele lava lake on the jovian moon Io. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 705–724. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.02.010>
- Davis, K. M., & Tomozawa, M. (1996). An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 201(3), 177–198. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00631-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00631-1)
- De Sousa Meneses, D., Eckes, M., Del Campo, L., & Echegut, P. (2014). Phase transformations of crystalline SiO₂ versus dynamic disorder between room temperature and liquid state. *Journal of Physics Condensed Matter*, 26(25), 255402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/25/255402>
- De Sousa Meneses, D., Eckes, M., Del Campo, L., Santos, C. N., Vaills, Y., & Echegut, P. (2013). Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 65, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.11.015>
- De Sousa Meneses, D., Malki, M., & Echegut, P. (2006a). Optical and structural properties of calcium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(50–51), 5301–5308. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.022>
- De Sousa Meneses, D., Malki, M., & Echegut, P. (2006b). Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(8), 769–776. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.004>
- Del Negro, C., Fortuna, L., Herault, A., & Vicari, A. (2008). Simulations of the 2004 lava flow at Etna volcano using the magflow cellular automata model. *Bulletin of Volcanology*, 70(7), 805–812. <https://doi.org/10.1007/s00445-007-0168-8>
- Doocy, S., Daniels, A., Dooling, S., & Gorokhovich, Y. (2013). The Human Impact of

- Volcanoes: a Historical Review of Events 1900-2009 and Systematic Literature Review. *PLoS Currents*, (APR 2013). <https://doi.org/10.1371/currents.dis.841859091a706efebf8a30f4ed7a1901>
- Dozier, J. (1981). A method for satellite identification of surface temperature fields of subpixel resolution. *Remote Sensing of Environment*, 11(C), 221–229. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(81\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0034-4257(81)90021-3)
- Dunaeva, E. S., Uspenskaya, I. A., Pokholok, K. V., Minin, V. V., Efimov, N. N., Ugolkova, E. A., & Brunet, E. (2012). Coordination and RedOx ratio of iron in sodium-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(23), 3089–3095. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.004>
- Dunbar, N. W., Cashman, K. V., & Dupré, R. (1994). Crystallization processes of anorthoclase phenocrysts in the Mount Erebus magmatic system: Evidence from crystal composition, crystal size distributions, and volatile contents of melt inclusions (pp. 129–146). <https://doi.org/10.1029/AR066p0129>
- Eckes, M. (2012). Opacification de matériaux oxydes au passage solide-liquide: rôle de la structure et de la dynamique. Université d'Orléans.
- Efimov, A. M., & Pogareva, V. G. (2006). IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm⁻¹ region. *Chemical Geology*, 229(1–3), 198–217. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.022>
- El-Desoky, M. M., & Al-Assiri, M. S. (2007). Structural and Polaronic transport properties of semiconducting CuO-V₂O₅-TeO₂ glasses. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 137(1–3), 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.11.032>
- El-Desoky, M. M., Tahoona, K., & Hassaan, M. Y. (2001). Conductivity and dielectric behaviour of iron sodium phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 69(1–3), 180–185. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00387-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00387-4)
- Elliott, C. R., & News, G. R. (1971). Near infrared absorption spectra of silica: OH overtones. *Applied Spectroscopy*, 25(3), 378–379.
- Esser, R. P., Kyle, P. R., & McIntosh, W. C. (2004). ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of the eruptive history of Mount Erebus, Antarctica: Volcano evolution. *Bulletin of Volcanology*, 66(8), 671–686. <https://doi.org/10.1007/s00445-004-0354-x>

- Fang, X., Ray, C. S., Moguš-Milanković, A., & Day, D. E. (2001). Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283(1–3), 162–172. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00416-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00416-1)
- Farmer, V. C., Fraser, A. R., & Tait, J. M. (1979). Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9), 1417–1420. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90135-2)
- Faye, G. H. (1969). The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe (super 3+) in orthoclase. *The Canadian Mineralogist*, 10(1), 112–117.
- Felpeto, A., Araña, V., Ortiz, R., Astiz, M., & García, A. (2001). Assessment and modelling of lava flow hazard on Lanzarote (Canary Islands). *Natural Hazards*, 23(2–3), 247–257. <https://doi.org/10.1023/A:1011112330766>
- Ferraro, J. R., & Manghnani, M. H. (1973). Erratum: Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses at high pressures. *Journal of Applied Physics*, 44(5), 2443–2443. <https://doi.org/10.1063/1.1662592>
- Gaillard, F., & Marziano, G. I. (2005). Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110(6), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2004JB003282>
- Gillespie, A., Rokugawa, S., Matsunaga, T., Steven Cothorn, J., Hook, S., & Kahle, A. B. (1998). A temperature and emissivity separation algorithm for advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer (ASTER) images. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 36(4), 1113–1126. <https://doi.org/10.1109/36.700995>
- Giordano, D., Russell, J. K., & Dingwell, D. B. (2008). Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1–4), 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.038>
- Glebov, L. ., & Boulos, E. . (1998). Absorption of iron and water in the Na₂O–CaO–MgO–SiO₂ glasses. II. Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242(1), 49–62. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00776-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00776-5)
- Glebov, L., & Boulos, E. (2000). Absorption spectra of iron and water in silicate glasses. In *Proceedings of Glass in the New Millennium conference, Amsterdam, Netherlands, May*

(Vol. 17). Citeseer.

- Goldsmith, J. R., & Petersen, J. W. (1990). Hydrothermal melting behavior of KAlSi₃O₈ as microcline and sanidine. *American Mineralogist*, 75(11–12), 1362–1369.
- Gonnermann, H. M., & Manga, M. (2007). The Fluid Mechanics Inside a Volcano. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39(1), 321–356. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.39.050905.110207>
- Hanna, R., & Su, G.-J. (1964). Infrared Absorption Spectra of Sodium Silicate Glasses from 4 to 30 μ . *Journal of the American Ceramic Society*, 47(12), 597–601. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13113.x>
- Hannoyer, B., Lenglet, M., Dürr, J., & Cortes, R. (1992). Spectroscopic evidence of octahedral iron (III) in soda-lime silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 151(3), 209–216. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90031-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(92)90031-E)
- Harris, A. J. L., Flynn, L. P., Rothery, D. A., Oppenheimer, C., & Sherman, S. B. (1999). Mass flux measurements at active lava lakes: Implications for magma recycling. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B4), 7117–7136. <https://doi.org/10.1029/98JB02731>
- Harris, A. J. L., Rhety, M., Gurioli, L., Villeneuve, N., Paris, R., Rhéty, M., ... Paris, R. (2015). Simulating the thermorheological evolution of channel-contained lava: FLOWGO and its implementation in EXCEL. *Geological Society, London, Special Publications*, 426(October), 313–336. <https://doi.org/10.1144/SP426.9>
- Harris, A. J. L., & Rowland, S. K. (2001). FLOWGO: A kinematic thermo-rheological model for lava flowing in a channel. *Bulletin of Volcanology*, 63(1), 20–44. <https://doi.org/10.1007/s004450000120>
- Harris, A. J. L., Wright, R., & Flynn, L. P. (1999). Remote monitoring of mount eribus volcano, Antarctica, using polar orbiters: Progress and prospects. *International Journal of Remote Sensing*, 20(15–16), 3051–3071. <https://doi.org/10.1080/014311699211615>
- Holland, D., Mekki, A., Gee, I. A., McConville, C. F., Johnson, J. A., Johnson, C. E., ... Thomas, M. (1999). The structure of sodium iron silicate glass – a multi-technique approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1–3), 192–202. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00353-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00353-1)
- Humbach, O., Fabian, H., Grzesik, U., Haken, U., & Heitmann, W. (1996). Analysis of OH

- absorption bands in synthetic silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203, 19–26. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00329-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00329-8)
- Husung, R. D., & Doremus, R. H. (1990). The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water. *Journal of Materials Research*, 5(10), 2209–2217. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2209>
- Ilanko, T., Oppenheimer, C., Burgisser, A., & Kyle, P. (2015). Cyclic degassing of Erebus volcano, Antarctica. *Bulletin of Volcanology*, 77(6), 56. <https://doi.org/10.1007/s00445-015-0941-z>
- Jackson, W. E., Farges, F., Yeager, M., Mabrouk, P. A., Rossano, S., Waychunas, G. A., ... 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 et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4315–4332. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.008>
- Jellinek, A. M., & DePaolo, D. J. (2003). A model for the origin of large silicic magma chambers: Precursors of caldera-forming eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 65(5), 363–381. <https://doi.org/10.1007/s00445-003-0277-y>
- Jeoung, J.-S., Poisl, W. H., Weinberg, M. C., Smith, G. L., & Li, H. (2004). Effect of Oxidation State of Iron on Phase Separation in Sodium Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(8), 1859–1864. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00927.x>
- Johnson, T. V., VEEDER, G. J., MATSON, D. L., BROWN, R. H., NELSON, R. M., & MORRISON, D. (1988). Io: Evidence for Silicate Volcanism in 1986. *Science*, 242(4883), 1280–1283. <https://doi.org/10.1126/science.242.4883.1280>
- Johnston, W. D. (1964). Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(4), 198–201. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14392.x>
- Kahle, A. B., Gillespie, A. R., Abbott, E. A., Abrams, M. J., Walker, R. E., Hoover, G., & Lockwood, J. P. (1988). Relative Dating of Hawaiian Lava Flows using Multispectral Thermal Infrared Images: A New Tool for Geologic Mapping of Young Volcanic Terranes. *Journal of Geophysical Research*, 93(12), 15,239–15,251. <https://doi.org/10.1029/JB093iB12p15239>
- Kelly, P. J., Kyle, P. R., Dunbar, N. W., & Sims, K. W. W. (2008). Geochemistry and

- mineralogy of the phonolite lava lake, Erebus volcano, Antarctica: 1972-2004 and comparison with older lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 589–605. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.11.025>
- Keszthelyi, L., Jaeger, W., Milazzo, M., Radebaugh, J., Davies, A. G., & Mitchell, K. L. (2007). New estimates for Io eruption temperatures: Implications for the interior. *Icarus*, 192(2), 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.07.008>
- Kolzenburg, S., Giordano, D., Thordarson, T., Höskuldsson, A., & Dingwell, D. B. (2017). The rheological evolution of the 2014/2015 eruption at Holuhraun, central Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 79(6), 45. <https://doi.org/10.1007/s00445-017-1128-6>
- Kumagai, H., Ohminato, T., Nakano, M., Ooi, M., Kubo, A., Inoue, H., & Oikawa, J. (2001). Very-long-period seismic signals and caldera formation at Miyake Island, Japan. *Science*, 293(5530), 687–690. <https://doi.org/10.1126/science.1062136>
- Kumar, B., & Lin, S. (1991). Redox State of Iron and Its Related Effects in the CaO-P₂O₅-Fe₂O₃ Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(1), 226–228. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07322.x>
- Kyle, P. R. (1977). Mineralogy and glass chemistry of recent volcanic ejecta from Mt Erebus, Ross Island, Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 20(6), 1123–1146. <https://doi.org/10.1080/00288306.1977.10420699>
- Kyle, P. R. (1982). *Volcanic activity associated with the anorthoclase phonolite lava lake, Mount Erebus, Antarctica*. Ohio State University, Institute of Polar Studies.
- Kyle, P. R., Moore, J. A., & Thirlwall, M. F. (1992). Petrologic Evolution of Anorthoclase Phonolite Lavas at Mount Erebus, Ross Island, Antarctica. *Journal of Petrology*, 33(4), 849–875. <https://doi.org/10.1093/petrology/33.4.849>
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., Stone, N., Armbruster, T., & Danisi, R. M. (2015). Highlights in mineralogical crystallography. *W. De Gruyter, Berlin*, 1–30.
- Langer, K., Smith, G., & Hålenius, U. (1982). Reassignment of the absorption spectra of purple yoderite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8(3), 143–145. <https://doi.org/10.1007/BF00311285>
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Moretti, R., Kyle, P. R., & Oppenheimer, C. (2015). Rheology of phonolitic magmas – the case of the Erebus lava lake. *Earth and Planetary Science Letters*, 411, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.042>

- Lee, R. J., Ramsey, M. S., & King, P. L. (2013). Development of a new laboratory technique for high-temperature thermal emission spectroscopy of silicate melts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118(5), 1968–1983. <https://doi.org/10.1002/jgrb.50197>
- Ličina, V., Moguš-Milanković, A., Reis, S. T., & Day, D. E. (2007). Electronic conductivity in zinc iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(47–51), 4395–4399. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.045>
- Lipman, P. W. (1995). Declining growth of Mauna Loa during the last 100,000 years: Rates of lava accumulation vs. gravitational subsidence. In *Geophysical Monograph Series* (Vol. 92, pp. 45–80). <https://doi.org/10.1029/GM092p0045>
- Locke, C. A., Rymer, H., & Cassidy, J. (2003). Magma transfer processes at persistently active volcanoes: insights from gravity observations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 127(1–2), 73–86. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00179-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00179-3)
- Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J.-L., de Ligny, D., ... Richet, P. (2008). Kinetics and mechanisms of iron redox reactions in silicate melts: The effects of temperature and alkali cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8), 2157–2168. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.02.007>
- Mandal, S., & Ghosh, A. (1999). Electrical conduction in lead - iron glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(7), 829–836. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/7/008>
- Martel, C. (2012). Eruption Dynamics Inferred from Microlite Crystallization Experiments: Application to Plinian and Dome-forming Eruptions of Mt. Pelee (Martinique, Lesser Antilles). *Journal of Petrology*, 53(4), 699–725. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr076>
- Martí, J., Geyer, A., Andujar, J., Teixidó, F., & Costa, F. (2008). Assessing the potential for future explosive activity from Teide-Pico Viejo stratovolcanoes (Tenerife, Canary Islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(3), 529–542. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.07.011>
- Mazen, S. A., Mansour, S. F., Dhahri, E., Zaki, H. M., & Elmosalami, T. A. (2009). The infrared absorption and dielectric properties of Li-Ga ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1–2), 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.035>
- Mehdikhani, B., & Borhani, G. (2013). Optical spectroscopy of sodium silicate glasses

- prepared with nano- and micro-sized iron oxide particles. *Processing and Application of Ceramics*, 7(3), 117–121. <https://doi.org/10.2298/PAC1303117M>
- Métrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylla, L., ... 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.001>
- Miller, R. A., & Hansen, K. W. (1969). Mechanical Loss and Conduction Mechanism in Iron-Phosphate Glass. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(2), 254. <https://doi.org/10.1149/1.2411808>
- Molina, I., Burgisser, A., & Oppenheimer, C. (2012). Numerical simulations of convection in crystal-bearing magmas: A case study of the magmatic system at Erebus, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B7), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JB008760>
- Molina, I., Burgisser, A., & Oppenheimer, C. (2015). A model of the geochemical and physical fluctuations of the lava lake at Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 308, 142–157. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.10.027>
- Montenero, A., Friggeri, M., Giori, D. C., Belkhiria, N., & Pye, L. D. (1986). Iron-soda-silica glasses: Preparation, properties, structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1–3), 45–60. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90761-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90761-1)
- Moon, D. W., Aitken, J. M., MacCrone, R. K., & Cieloszyk, G. S. (1975). Magnetic properties structure of $x \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x) \text{BaO} \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 16(5), 91–102.
- Morabito, L. A., Synnott, S. P., Kupferman, P. N., & Collins, S. A. (1979). Discovery of currently active extraterrestrial volcanism. *Science*, 204(4396), 972. <https://doi.org/10.1126/science.204.4396.972>
- Mott, N. F. (1968). Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1), 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(68\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1)
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Aiuppa, A., Giudice, G., Moussallam, M., & Kyle, P. (2012). Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica. *Bulletin of Volcanology*, 74(9), 2109–2120. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0649-2>

- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Scaillet, B., Buisman, I., Kimball, C., Dunbar, N., ... Kyle, P. (2015). Megacrystals track magma convection between reservoir and surface. *Earth and Planetary Science Letters*, *413*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.12.022>
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Scaillet, B., Gaillard, F., Kyle, P., Peters, N., ... Donovan, A. (2014). Tracking the changing oxidation state of Erebus magmas, from mantle to surface, driven by magma ascent and degassing. *Earth and Planetary Science Letters*, *393*, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.055>
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Scaillet, B., & Kyle, P. R. (2013). Experimental Phase-equilibrium Constraints on the Phonolite Magmatic System of Erebus Volcano, Antarctica. *Journal of Petrology*, *54*(7), 1285–1307. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt012>
- Murawski, L. (1982). Electrical conductivity in iron-containing oxide glasses. *Journal of Materials Science*, *17*(8), 2155–2163. <https://doi.org/10.1007/BF00543723>
- Mysen, B. O. (1987). Redox equilibria and coordination of Fe²⁺ and Fe³⁺ in silicate glasses from ⁵⁷Fe mossbauer spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *95–96*(PART 1), 247–254. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80117-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80117-5)
- Nasrazadani, S., & Raman, A. (1993). The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃). *Corrosion Science*, *34*(8), 1355–1365. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90092-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90092-U)
- Nolet, D. A. (1980). Optical absorption and Mössbauer spectra of Fe, Ti silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *37*(1), 99–110. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90482-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90482-2)
- Ookawa, M., Sakurai, T., Mogi, S., & Yokokawa, T. (1997). Optical Spectroscopic Study of Lead Silicate Glasses Doped Heavily with Iron Oxide. *Materials Transactions, JIM*, *38*(3), 220–225. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.220>
- Oppenheimer, C., & Kyle, P. R. (2008). Probing the magma plumbing of Erebus volcano, Antarctica, by open-path FTIR spectroscopy of gas emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *177*(3), 743–754. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.08.022>
- Oppenheimer, C., Lomakina, A. S., Kyle, P. R., Kingsbury, N. G., & Boichu, M. (2009).

- Pulsatory magma supply to a phonolite lava lake. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(3–4), 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.043>
- Oppenheimer, C., Moretti, R., Kyle, P. R., Eschenbacher, A., Lowenstern, J. B., Hervig, R. L., & Dunbar, N. W. (2011). Mantle to surface degassing of alkalic magmas at Erebus volcano, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(3–4), 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.005>
- Peters, N., Oppenheimer, C., & Kyle, P. (2014). Autonomous thermal camera system for monitoring the active lava lake at Erebus volcano, Antarctica. *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*, 3(1), 13–20. <https://doi.org/10.5194/gi-3-13-2014>
- Phillippi, C. M., & Lyon, S. R. (1971). *Infrared Dispersion Analysis And Optical Constant Spectra Of alpha-Fe2O3 (Hematite)*. Report. AIR FORCE MATERIALS LAB WRIGHT-PATTERSON AFB OH.
- Pieri, D. C., & Baloga, S. M. (1986). Eruption rate, area, and length relationships for some Hawaiian lava flows. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 30(1–2), 29–45. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(86\)90066-1](https://doi.org/10.1016/0377-0273(86)90066-1)
- Powell, M., & Powell, R. (1974). An olivine-clinopyroxene geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48(4), 249–263. <https://doi.org/10.1007/BF00951333>
- Reis, S. T., Moguš-Milanković, A., Ličina, V., Yang, J. B., Karabulut, M., Day, D. E., & Brow, R. K. (2007). Iron redox equilibrium, structure and properties of zinc iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(2), 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.002>
- Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2), 191–219. <https://doi.org/10.1029/1998RG000054>
- Roedder, E. (1984). *Fluid Inclusions: An Introduction to Studies of All Types of Fluid Inclusions, Gas, Liquid, Or Melt, Trapped in Materials from Earth and Space, and Their Application to the Understanding of Geologic Processes*. Mineralogical Society of America. Retrieved from <https://books.google.fr/books?id=m3GPAAAAIAAJ>
- Rossano, S., Ramos, A., Delaye, J. M., Creux, S., Filipponi, A., Brouder, C., & Calas, G. (2000). EXAFS and molecular dynamics combined study of CaO-FeO-2SiO₂ glass. New insight into site significance in silicate glasses. *Europhysics Letters*, 49(5), 597–602.

<https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00192-1>

- Rothery, D. A., & Francis, P. W. (1990). Cover Short wavelength infrared images for volcano monitoring. *International Journal of Remote Sensing*, 11(10), 1665–1667. <https://doi.org/10.1080/01431169008955123>
- Rothery, D. A., Francis, P. W., & Wood, C. A. (1988). Volcano monitoring using short wavelength infrared data from satellites. *Journal of Geophysical Research*, 93(B7), 7993. <https://doi.org/10.1029/JB093iB07p07993>
- Rousseau, B. (2001). *Origines des propriétés thermoradiatives d'oxydes noirs: optimisation d'un émetteur infrarouge*. Université d'Orléans.
- Rousseau, B., De Sousa Meneses, D., Blin, A., Chabin, M., Echegut, P., Odier, P., & Gervais, F. (2005). High-temperature behavior of infrared conductivity of a Pr₂NiO_{4+δ} single crystal. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(10), 104114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104114>
- Rozenbaum, O. (1999). *Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparentes à haute température*. Université d'Orléans.
- Rozenbaum, O., Meneses, D. D. S., Auger, Y., Chermanne, S., & Echegut, P. (1999). A spectroscopic method to measure the spectral emissivity of semi-transparent materials up to high temperature. *Review of Scientific Instruments*, 70(10), 4020–4025. <https://doi.org/10.1063/1.1150028>
- Ruff, S. W., Christensen, P. R., Barbera, P. W., & Anderson, D. L. (1997). Quantitative thermal emission spectroscopy of minerals: A laboratory technique for measurement and calibration. *Journal of Geophysical Research*, 102(B7), 14,899–14,913. <https://doi.org/Doi 10.1029/97jb00593>
- Rüssel, C., & Wiedenroth, A. (2004). The effect of glass composition on the thermodynamics of the Fe²⁺/Fe³⁺ equilibrium and the iron diffusivity in Na₂O/MgO/CaO/Al₂O₃/SiO₂ melts. *Chemical Geology*, 213(1–3), 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.037>
- Ryan, M. P., & Blevins, J. Y. (1987). *The viscosity of synthetic and natural silicate melts and glasses at high temperatures and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher pressures*. USGPO,.
- Salman, F. E., & Mekki, A. (2011). Dielectric study and ac conductivity of iron sodium

- silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), 2658–2662. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.036>
- Scaillet, B., & Evans, B. W. (1999). The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO₂-fH₂O conditions of the dacite magma. *Journal of Petrology*, 40(3), 381–411. <https://doi.org/10.1093/etroj/40.3.381>
- Scaillet, B., Pichavant, M., & Cioni, R. (2008). Upward migration of Vesuvius magma chamber over the past 20,000 years. *Nature*, 455(7210), 216–219. <https://doi.org/10.1038/nature07232>
- Schmidt, B. C., & Behrens, H. (2008). Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. *Chemical Geology*, 256(3–4), 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.043>
- Seronde, F. (1992). *Mécanismes régissant le facteur d'émission de matériaux à haute température: application aux protections anti-oxydation des structures chaudes d'Hermès*. Université d'Orléans.
- Siegel, R., & Howell, J. R. (2015). *Thermal Radiation Heat Transfer*. CRC Press. CRC Press.
- Sigel, G. H. (1977). Optical Absorption of Glasses. In *TREATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY* (Vol. 12, pp. 5–89). ACADEMIC PRESS, INC. [https://doi.org/10.1016/S0161-9160\(13\)70051-6](https://doi.org/10.1016/S0161-9160(13)70051-6)
- Sims, K. W. W., Pichat, S., Reagan, M. K., Kyle, P. R., Dulaiova, H., Dunbar, N. W., ... Elliott, T. R. (2013). On the time scales of magma genesis, melt evolution, crystal growth rates and magma degassing in the erebus volcano magmatic system using the²³⁸U,²³⁵U and²³²Th decay series. *Journal of Petrology*, 54(2), 235–271. <https://doi.org/10.1093/etrology/egs068>
- Singh, S., & Singh, K. (2014). Effect of in-situ reduction of Fe³⁺ on physical, structural and optical properties of calcium sodium silicate glasses and glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 386, 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.043>
- Smith, R. A., Jones, F. E., & Chasmar, R. P. (1957). *The detection and measurement of infrared radiation*. Oxford : Clarendon Press.
- Spampinato, L., Calvari, S., Oppenheimer, C., & Boschi, E. (2011). Volcano surveillance using infrared cameras. *Earth-Science Reviews*, 106(1–2), 63–91. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.01.003>

- Stern, R. J., Avigad, D., Miller, N., & Beyth, M. (2008). From Volcanic Winter to Snowball Earth: An Alternative Explanation for Neoproterozoic Biosphere Stress. In *Links Between Geological Processes, Microbial Activities & Evolution of Life* (Vol. 4, pp. 313–337). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8306-8_10
- Takeuchi, S. (2015). A melt viscosity scale for preeruptive magmas. *Bulletin of Volcanology*, 77(5), 41. <https://doi.org/10.1007/s00445-015-0929-8>
- Tanaka, K., Kamiya, K., Yoko, T., Tanabe, S., Hirao, K., & Soga, N. (1989). ESR and Mössbauer studies of Bi₂O₃Fe₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 109(2–3), 289–294. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90042-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90042-2)
- Tanaka, K., Yoko, T., Nakano, M., Nakamura, M., & Kamiya, K. (1990). Electronic conduction in Fe₂O₃-TeO₂-P₂O₅ glasses: an explication for high conductivity of iron-containing tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125(3), 264–271. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90857-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90857-1)
- Tarte, P. (1967). Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23(1963), 2127–2143. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80100-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80100-4)
- Tomozawa, M., Singer, G. M., MacCrone, R. K., & Warden, J. T. (1982). Mixed valence effect in phase separation of sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49(1–3), 165–171. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90115-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90115-6)
- Tralli, D. M., Blom, R. G., Zlotnicki, V., Donnellan, A., & Evans, D. L. (2005). Satellite remote sensing of earthquake, volcano, flood, landslide and coastal inundation hazards. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 59(4), 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2005.02.002>
- U.S. Geological Survey. (2018). Topographic Reconnaissance Maps. Retrieved September 24, 2018, from http://usarc.usgs.gov/drg_dload.shtml
- Vaughan, R. G., Kervyn, M., Realmuto, V., Abrams, M., & Hook, S. J. (2008). Satellite measurements of recent volcanic activity at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 173(3–4), 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.01.028>
- Veeder, G. J., Matson, D. L., Johnson, T. V., Blaney, D. L., & Goguen, J. D. (1994). Io's heat

- flow from infrared radiometry: 1983–1993. *Journal of Geophysical Research*, 99(E8), 17095. <https://doi.org/10.1029/94JE00637>
- Vercamer, V. (2016). *Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses. Material Chemistry*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Waldron, R. D. (1955). Infrared spectra of ferrites. *Physical Review*, 99(6), 1727–1735. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1727>
- Wang, S. (2010). Effects of Fe on Crystallization and Properties of a New High Infrared Radiance Glass-Ceramics. *Environmental Science & Technology*, 44(12), 4816–4820. <https://doi.org/10.1021/es1003268>
- Weigel, C., Cormier, L., Calas, G., Galois, L., & Bowron, D. T. (2008). Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(52–54), 5378–5385. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.030>
- Weigel, C., Cormier, L., Galois, L., Calas, G., Bowron, D., & Beuneu, B. (2006). Determination of Fe³⁺ sites in a NaFeSi₂O₆ glass by neutron diffraction with isotopic substitution coupled with numerical simulation. *Applied Physics Letters*, 89(14), 141911. <https://doi.org/10.1063/1.2359532>
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., & Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86(5–6), 714–730. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
- Wilson, L. (1980). Relationships between pressure, volatile content and ejecta velocity in three types of volcanic explosion. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 8(2–4), 297–313. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(80\)90110-9](https://doi.org/10.1016/0377-0273(80)90110-9)
- Witham, F., & Llewellyn, E. W. (2006). Stability of lava lakes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 158(3–4), 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.07.004>
- Woods, A. W., & Koyaguchi, T. (1994). Transitions between explosive and effusive eruptions of silicic magmas. *Nature*, 370(6491), 641–644. <https://doi.org/10.1038/370641a0>
- Wright, A. C., Sinclair, R. N., Shaw, J. L., Haworth, R., Bingham, P. A., Forder, S. D., ... Vedishcheva, N. M. (2017). The environment of Fe³⁺/Fe²⁺ cations in a sodium borosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science*

and Technology Part B, 58(3), 78–91. <https://doi.org/10.13036/17533562.58.3.016>

- Wright, R., & Pilger, E. (2008). Satellite observations reveal little inter-annual variability in the radiant flux from the Mount Erebus lava lake. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3), 687–694. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.03.005>
- Wright, T. L. (1971). Chemistry of Kilauea and Mauna Loa lava in space and time. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, 735, 40p.
- Yamashita, M., Akai, T., Sawa, R., Abe, J., & Matsumura, M. (2008). Effect of preparation procedure on redox states of iron in soda-lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(40–41), 4534–4538. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.002>
- Yang, H., Finger, L. W., Conrad, P. G., Prewitt, C. T., & Hazen, R. M. (1999). A new pyroxene structure at high pressure: Single-crystal X-ray and Raman study of the Pbcn-P21cn phase transition in protopyroxene. *American Mineralogist*, 84(3), 245–256. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0305>
- Yang, Z., Wang, B., & Cormack, A. N. (2016). The local structure of Fe in Li(Al, Fe)Si₂O₆ glasses from molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 444, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.023>

8. Annexes

8.1 Annexe 1

Connaissances fondamentales pour rayonnement thermique

Par la formule de Planck montré en 1900, l'énergie rayonnante émise ou absorbée est discontinue, cet énergie E est exprimé par

$$E = h\nu \quad 1-1$$

h est la constante de Planck, la valeur est $6,62606957 \cdot 10^{-34}$ (J·s)

ν est la fréquence du rayonnement électromagnétique, (S^{-1})

La longueur d'onde de λ est égale à

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad 1-2$$

En spectroscopie, le nombre d'onde σ (cm^{-1}) est le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur, donc il est égal l'inverse de la longueur d'onde λ (cm), on peut sortir l'équation suivant:

$$\sigma = \frac{E}{hc_0} \quad 1-3$$

$c_0 = 2,99792458 \cdot 10^{10}$ ($cm \cdot s^{-1}$), la vitesse de la lumière dans le vide.

Cependant, pour faciliter de montrer certains graphiques, on passera aux longueurs d'onde avec unité de micromètre (μm):

$$\lambda(\mu m) = \frac{1}{\sigma(\mu m^{-1})} = \frac{10000}{\sigma(cm^{-1})} \quad 1-4$$

Le rayonnement infrarouge couvert un domaine de 0.8-1000 μm ($10-12500$ cm^{-1}). Le domaine infrarouge en trois domaines:

Infrarouge proche: 2-0,8 μm , soit 5000 à 13500 cm^{-1}

Infrarouge moyen: 33-2 μm , soit 300 à 5000 cm^{-1}

Infrarouge lointain: 1000-33 μm , soit 10 à 300 cm^{-1}

Les échanges thermiques sont caractérisés par différentes grandeurs:

Le flux thermique ϕ , l'énergie transfert par unité de temps entre les deux milieux, il est exprimé en Watt (W).

$$\Phi = \frac{Q}{\Delta t} \text{ (J/s = W)} \quad 1-5$$

La luminance $L(\theta, T, \phi)$, le rapport de l'énergie émis par unité de surface, à température T , dans la direction (θ, ϕ) et par unité d'angle solide $d\Omega$:

$$L(\theta, T, \phi) = \frac{dQ}{ds \cdot \cos\theta \cdot d\Omega} \text{ (W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}) \quad 1-6$$

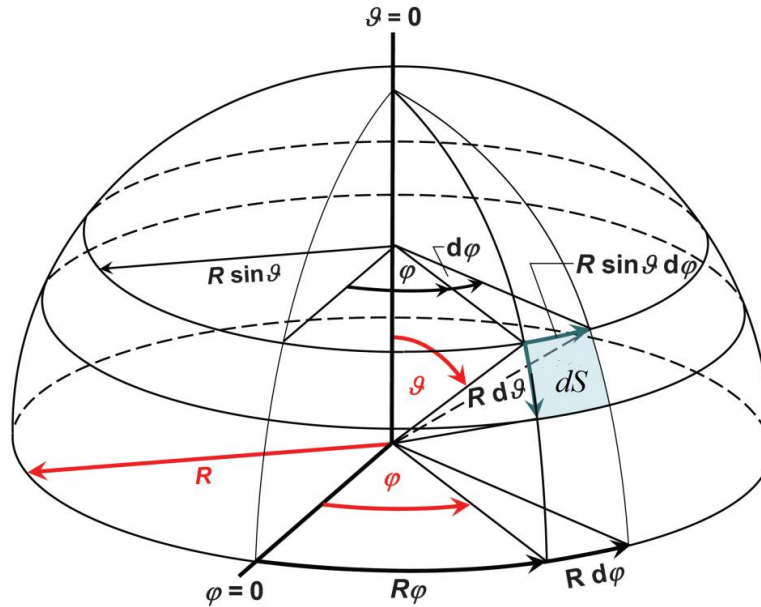


Figure 1-2, schéma pour définir la luminance dans la direction (θ, ϕ) et par unité d'angle solide $d\Omega$.

Avec le solide d'angle $\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi = \frac{dS}{r^2}$, on peut sortir:

$$L(\theta, T, \phi) = \frac{dQ}{ds \cdot \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi} \text{ (W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}) \quad 1-7$$

Nous définissons le pouvoir émissif est l'énergie émis par unité de surface, si le flux thermique est uniforme sur la surface considérée:

$$E = \frac{Q}{S} \rightarrow dE = \frac{dQ}{ds} = L \cdot \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad 1-8$$

Le pouvoir émissif hémisphérique pourrait déterminer par

$$E = \int_{\text{hémisphère}} dE = \int_{\theta}^{\pi/2} \int_{\phi}^{2\pi} L(\theta, T, \phi) \cdot \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \text{ (W}\cdot\text{m}^2) \quad 1-9$$

Si la luminance est isotrope, donc elle est constante dans toutes les directions hémisphériques, le corps est dit lambertien. En plus il faut noter que $\int_{\theta}^{\pi/2} \int_{\phi}^{2\pi} \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi = \pi$, donc l'équation est transférée au:

$$E = \pi \cdot L(\theta, T, \phi) \quad 1-10$$

Le corps noir

La définition du corps noir est un objet en théorique donc idéalement parfait, qui absorbe totalement les radiations incidentes, quelle que soit la fréquence ou l'angle d'incidence. Il est aussi un corps Lambertien parfait qui émet en totalité toute énergie absorbée. La différence d'un corps noir et corps réel est montré dans la [figure 1-3](#). Le concept de corps noir est introduit par Kirchhoff en 1960 dans le papier "On the Relation between the Radiating and Absorbing Power of different Bodies for Light and Heat". Il a défini que le corps noir est un objet avec une épaisseur toute petite qui absorber tous les rayons et pas de réflexion et transmission. Puis en 1914, Planck a enlevé le partie l'épaisseur est petite dans la notion. Le couleur du corps noir au-dessous de 700k est noir pour les yeux d'humain, parce que l'énergie émis par corps noir est petite, et la longueur d'onde est dehors de visible, les rayons il a émis est dans infrarouge. Avec l'augmentation de la température, la couleur va commencer par rouge puis orange jusqu'à blanc.

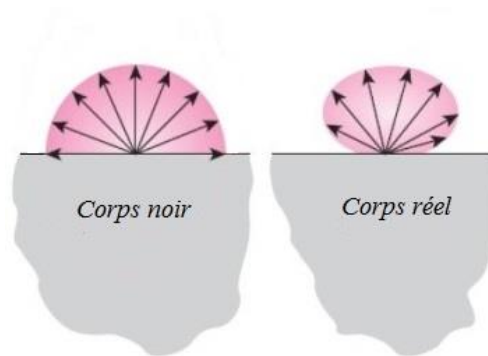


Figure 1-3, la différence entre le corps noir et corps réel.

Loi de Planck

La luminance spectrale du corps noir est donnée par la loi de Planck:

$$L^0(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1} \cdot HZ^{-1}) \quad 1-11$$

$\hbar = 6,62606957(29) \cdot 10^{-34}$ (J·s) est la constante de Planck

ν est la fréquence du rayonnement du corps noir, (s^{-1})

$\lambda = \lambda_0/n$, avec λ_0 la longueur d'onde du rayonnement du corps noir dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu, est la longueur d'onde du rayonnement du corps noir dans le milieu.

$c = c_0/n$, avec $c_0 = 299792458$ (m·s⁻¹) la vitesse de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu, est la vitesse de propagation du rayonnement du corps noir dans le milieu.

$k = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ (J·K⁻¹) est la constante de Boltzmann

T est la température de la surface du corps noir, en kelvin (K)

L'expression de la luminance diffère de son expression en fonction de la longueur d'onde puisque:

$$L^0(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}) \quad 1-12$$

Par la relation entre longueur d'onde et fréquence, les deux équations peuvent transformer,

$$d\nu = d\left(\frac{c}{\lambda}\right) = c \cdot d\left(\frac{1}{\lambda}\right) = -\frac{c}{\lambda^2} \cdot d\lambda \quad 1-13$$

La relation entre $L^0(\nu, T)$ et $L^0(\lambda, T)$ pourra exprimé par:

$$L^0(\nu, T) d\nu = -L^0(\lambda, T) d\lambda \quad 1-14$$

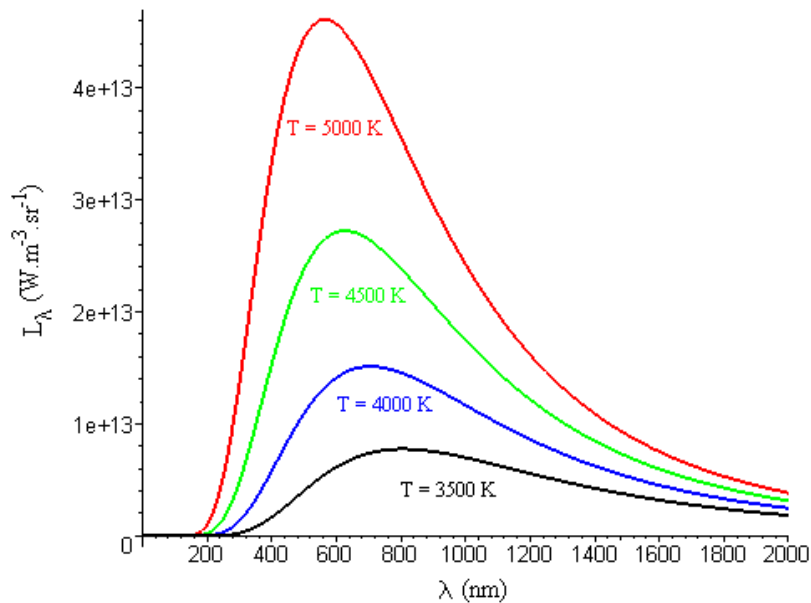


Figure 1-4, la loi de Planck

Loi Stefan-Boltzmann

La loi Stefan-Boltzmann décrit l'énergie émise par le corps noir est liée à sa température:

$$E = \sigma T^4 \quad 1-15$$

Où $\sigma = 5,670373 \cdot 10^{-8}$ (W·m⁻²·K⁻⁴) est la constante de Stefan-Boltzmann.

Loi de Wien

La loi de Wien décrit la relation entre température et la maximale longueur d'onde l'objet émis à cette température:

$$\lambda_{max} \cdot T = 2898 (\mu m \cdot K) \quad 1-16$$

La loi Wien donne la longueur d'onde du pic de la distribution de rayonnement, tandis que la loi de Stefan-Boltzmann donne l'énergie totale émise à toutes les longueurs d'onde de corps noir (qui est l'aire sous la courbe loi de Planck). Ainsi, la loi Wien explique le décalage du sommet à des longueurs d'onde plus courtes que la température augmente, alors que la loi de Stefan-Boltzmann explique la croissance de la hauteur de la courbe lorsque la température augmente. Notez que cette croissance est très abrupte, puisqu'elle varie comme la puissance quatrième de la température. Par exemple, si la température a monté de T à 3T, l'énergie va devenir 81 fois plus grande.

Avoir un corps noir en pratique

Dans la partie suivante, on va discuter des propriétés thermiques du matériau réel. Pour faire des mesures sur un corps réel ou pour avoir l'émittance de l'objet mesuré, il faut avoir un bon corps noir pour être la référence. En pratique, un modèle utilisé est une cavité avec un petit trou sur la surface. S'il y a des rayons incidents, après la réflexion et absorption, il reste qu'un petit parti de rayons sortir par le trou. Avec un système de chauffage, ce four fixer à une température. L'énergie sort et entre par le trou sont négligeable, le système a atteint un équilibre thermique. Le spectre de ce four émis dépend que de la température du four. En réalité, on a obtenu un système comme corps noir.

Corps réel

Toutes les propriétés thermiques on a introduit dans les parties précédées sont basé sur un corps noir. C'est un corps parfait, il n'existe pas dans le nature. Dans cette partie, on utilise le corps noir comme une référence pour étudier des propriétés thermiques du corps réel. On définit ce corps réel est homogène, avec deux surfaces parallèles et optiquement polies. Les deux corps sont placés dans les mêmes conditions et même température. La comparaison entre deux corps appelés facteurs émission ou émittance ε . C'est une valeur sans unité et toujours $\varepsilon \leq 1$.

L'émittance spectrale directionnelle est définie comme le rapport entre la luminance spectrale directionnelle d'un corps et la luminance spectrale directionnelle à la même température,

$$\varepsilon(\sigma, T, \theta) = \frac{L(\sigma, T, \theta)}{L^0(\sigma, T, \theta)} \quad 1-17$$

L'émittance totale directionnelle nous permet d'avoir une moyenne propriété sur l'ensemble du spectre,

$$\varepsilon^{total}(T, \theta) = \frac{\int_0^\infty L(\sigma, T, \theta) d\sigma}{\int_0^\infty L^0(\sigma, T, \theta) d\sigma} \quad 1-18$$

Ensuite, par intégrer chaque luminance sur tous les angles solides, on a obtenu l'émittance spectrale hémisphérique,

$$\varepsilon^{hémisphérique}(\sigma, T) = \frac{\int_{hémisphérique} L(\sigma, T, \theta) d\Omega}{\int_{hémisphérique} L^0(\sigma, T, \theta) d\Omega} \quad 1-19$$

Finalement, l'émittance hémisphérique totale est obtenue par intégrer tous les nombres d'onde et toutes les directions sur hémisphérique,

$$\varepsilon^{hémisphérique, total}(T) = \frac{\int_0^\infty \int_{hémisphérique} L(\sigma, T, \theta) d\sigma d\Omega}{\int_0^\infty \int_{hémisphérique} L^0(\sigma, T, \theta) d\sigma d\Omega} \quad 1-20$$

Par la loi de Stefan-Boltzmann, avec l'équation 1-15,

$$\varepsilon^{hémisphérique, total}(T) = \frac{E^{hémisphérique, total}}{\sigma_s T^4} \quad 1-21$$

En plus,

$$E^{hémisphérique, total} = \sigma_s \cdot T^4 \cdot \varepsilon^{hémisphérique, total} \quad 1-22$$

Avec la dernière équation, le pouvoir émissif total d'un corps réel ne dépend que de la température, mais aussi dépend l'émittance.

8.2 Annexes 2

Dans ce travail, nous avons utilisé le logiciel Focus pour simuler les spectres nous avons obtenu. Le logiciel peut télécharger sur le site: <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>. Focus est créé par Domingos De Sousa Meneses, avec ce logiciel on peut extraire les propriétés optiques intrinsèques d'échantillon.

La figure 2-1 est l'aperçu du logiciel Focus, les spectres expérimentaux sont importés en bas à droite (partie 1 – Fig. 2-1), on peut simuler ces spectres, puis construire les modèles de modélisation (Partie 5) en utilisant les différentes fonctions (partie 4), les données simulation peuvent exhiber (partie 3) ou exporter (partie 2).

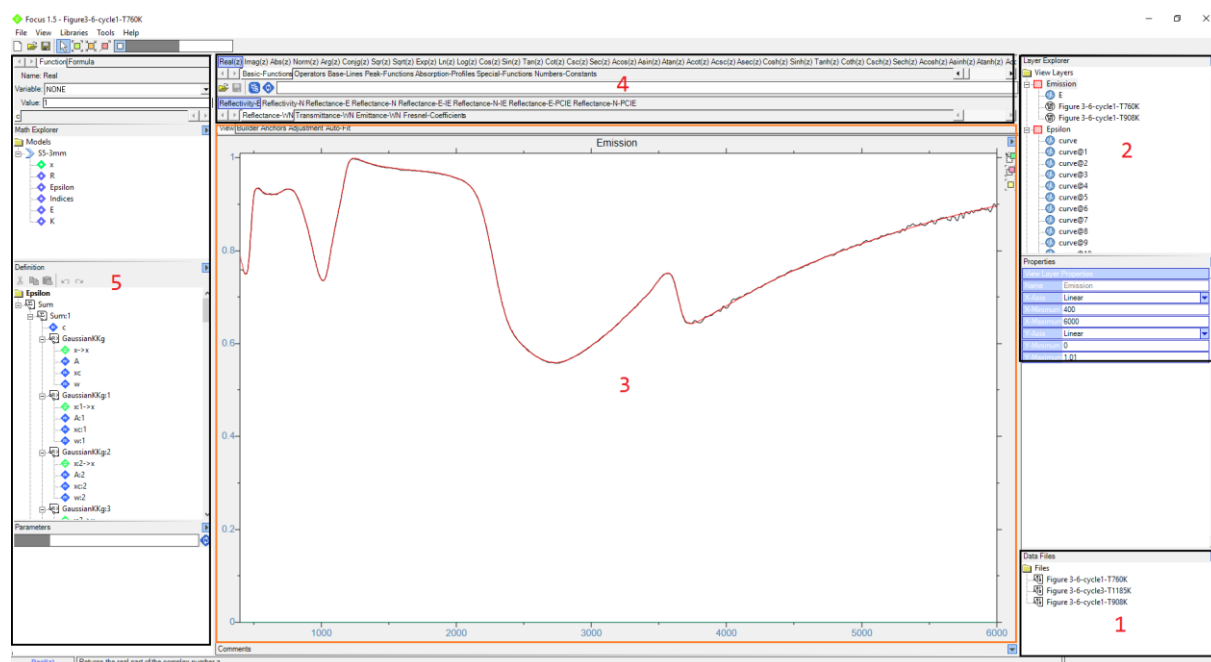


Figure 2-1, l'aperçu du logiciel Focus

Dans le cas de cette thèse, on a utilisé la fonction Gaussian-kkg pour simuler nos spectres, c'est une fonction avec trois paramètres, qui est la position centrale de la bande d'absorption (X_c), l'amplitude de la bande (A) et largeur de la bande (W).

Tous les échantillons sont simulés avec une épaisseur de 1,5 mm sauf certains échantillons (à 3 mm). Il y aura deux facteurs dans nos modèles de simulation, un est avec le groupe de bandes d'absorption fer, l'autre travaille avec les bandes d'absorption d'eaux. Dans certains échantillons, il n'y a pas tous les éléments (e.g., fer), mais on a toujours gardé ces bandes d'absorption pour les résultats être plus comparable.

Échantillon: Erebus-total

Spectre: 760K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,35

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,86159e-006	2856,05	1165,32
1	0,975713	180,254	148,326	20	3,25197e-006	4171,75	3893,29
2	0,81604	290,751	172,485	21	2,42782e-006	5780,14	4847,18
3	2,82813	437,933	58,07	22	1,75733e-005	8693,67	6037,7
4	1,77146	440,125	90,5888	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,826685	494,851	196,778	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,227277	614,808	167,256	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	0,99578	697,955	240,084	Facteur: 0,8			
8	1,89469	940,214	114,884	26	3,94049e-005	3067,26	361,794
9	1,53335	968,941	74,3224	27	8,72698e-005	3298,25	294,751
10	2,44923	1003,08	95,2923	28	0,000123057	3456,1	231,998
11	0,595887	1070,03	91,2731	29	0,000146874	3550,6	149,75
12	0,737493	1119,54	129,327	30	8,13714e-005	3605,61	94,9014
13	0,018121	1496,76	360,699	31	3,14457e-005	4078,63	1344,76
14	0,0124287	1509,06	294,842	32	3,47485e-005	4202,82	1591,08
15	0,000242565	1761,56	915,314				
16	0,00304714	1838,62	331,743				
17	0,00123231	2085,84	271,141				
18	0,000443612	2089,74	769,877				
Facteur: 50							

Échantillon: Erebus-total

Spectre: 824K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,43004

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	20	0,0530244	686,234	31,5809
1	0,975713	180,254	148,326	21	0,0325269	776,847	39,4186
2	0,81604	290,751	172,485	22	0,0423436	1648,31	146,321
3	2,66177	432,044	78,94	Facteur: 40			
4	2,25322	399,592	119,453	23	3,93051e-006	2850,59	1279,72
5	0,780605	492,538	231,413	24	3,55956e-006	4282,04	2879,55
6	0,0760195	596,423	26,2264	25	2,46433e-006	4992,37	3284,55
7	1,10175	678,166	256,014	26	1,40219e-005	8693,67	6237,58
8	1,83319	939,134	119,815	27	7,88485e-006	12557	4146,46
9	1,48046	966,647	74,9821	28	3,76177e-006	15708	3540,85
10	2,4772	1004,5	91,5628	29	8,10121e-006	24302,7	9331,46
11	0,599283	1069,52	82,348	Facteur: 0,8			
12	0,758092	1116,99	120,628	30	4,60782e-005	2923,34	327,338
13	0,121969	1151,87	595,924	31	0,000102114	3235,63	384,784
14	0,00954524	1504,32	476,135	32	0,00011379	3448,29	252,568
15	0,000207592	1774,21	1004,1	33	0,000116004	3543,78	158,979
16	0,000986568	1969,26	241,812	34	9,09793e-005	3594,72	104,857
17	0,00121165	2093,32	275,714	35	7,00255e-005	3671,23	1310,76
18	0,000447198	2127,9	841,55	36	9,77093e-006	4858,25	1793,88
19	0,0383854	582,414	16,9486				

Échantillon: Erebus-total

Spectre: 1116K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,35874

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	20	0,0228183	679,825	18,5347
1	0,975713	180,254	148,326	21	0,0587354	779,536	72,7946
2	0,81604	290,751	172,485	Facteur: 600			
3	2,40277	437,887	61,3868	22	3,44952e-006	2591,72	1448,67
4	2,31082	385,079	104,178	23	5,37759e-006	3596,85	2675,97
5	1,05143	444,784	119,454	24	1,42209e-006	3354,66	2801,54
6	0,141983	587,037	32,6661	25	2,58127e-005	8693,67	5627,29
7	1,3166	617,671	313,967	26	7,88485e-006	12557	4146,46
8	2,06342	912,63	102,997	27	3,76177e-006	15708	3540,85
9	1,59272	955,086	73,9407	28	8,10121e-006	24302,7	9331,46
10	2,4154	997,878	95,0568	Facteur: 0,8			
11	0,567963	1065,31	85,1377	29	3,59161e-005	2970,91	332,777
12	0,656253	1115,76	120,712	30	7,26695e-005	3266,1	297,817
13	0,00330838	1371,04	582,161	31	0,000102254	3450,81	188,963
14	0,0484091	1528,2	212,365	32	0,000126643	3556,91	129,676
15	0,000311569	1833,96	1019,32	33	6,78516e-005	3618,34	90,905
16	0,0026436	1820,67	319,29	34	5,14362e-005	3976,68	583,58
17	0,0011736	2084,44	283,004	35	8,49104e-005	4645,36	420,46
18	0,000476796	2103,24	772,415				
19	0,0482302	531,633	20,9997				

Échantillon: Erebus-total

Spectre: 734K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,35

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,86159e-006	2856,05	1165,32
1	0,975713	180,254	148,326	20	3,25197e-006	4171,75	3893,29
2	0,81604	290,751	172,485	21	2,42782e-006	5780,14	4847,18
3	2,82813	437,933	58,07	22	1,75733e-005	8693,67	6037,7
4	1,77146	440,125	90,5888	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,826685	494,851	196,778	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,227277	614,808	167,256	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	0,99578	697,955	240,084	Facteur: 0,78			
8	1,89469	940,214	114,884	26	6,61058e-005	3055,36	518,257
9	1,53335	968,941	74,3224	27	8,72698e-005	3298,25	294,751
10	2,44923	1003,08	95,2923	28	0,000123057	3456,1	231,998
11	0,595887	1070,03	91,2731	29	0,000146874	3550,6	149,75
12	0,737493	1119,54	129,327	30	8,13714e-005	3605,61	94,9014
13	0,018121	1496,76	360,699	31	3,14457e-005	4078,63	1344,76
14	0,0124287	1509,06	294,842	32	3,47485e-005	4202,82	1591,08
15	0,000242565	1761,56	915,314				
16	0,00304714	1838,62	331,743				
17	0,00123231	2085,84	271,141				
18	0,000443612	2089,74	769,877				
Facteur: 37							

Échantillon: Erebus-total

Spectre: 734K; Epaisseur: 3 mm; Constante diélectrique: 2,35

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,86159e-006	2856,05	1165,32
1	0,975713	180,254	148,326	20	3,25197e-006	4171,75	3893,29
2	0,81604	290,751	172,485	21	2,42782e-006	5780,14	4847,18
3	2,82813	437,933	58,07	22	1,75733e-005	8693,67	6037,7
4	1,77146	440,125	90,5888	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,826685	494,851	196,778	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,227277	614,808	167,256	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	0,99578	697,955	240,084	Facteur: 0,78			
8	1,89469	940,214	114,884	26	6,61058e-005	3055,36	518,257
9	1,53335	968,941	74,3224	27	8,72698e-005	3298,25	294,751
10	2,44923	1003,08	95,2923	28	0,000123057	3456,1	231,998
11	0,595887	1070,03	91,2731	29	0,000146874	3550,6	149,75
12	0,737493	1119,54	129,327	30	8,13714e-005	3605,61	94,9014
13	0,018121	1496,76	360,699	31	3,14457e-005	4078,63	1344,76
14	0,0124287	1509,06	294,842	32	3,47485e-005	4202,82	1591,08
15	0,000242565	1761,56	915,314				
16	0,00304714	1838,62	331,743				
17	0,00123231	2085,84	271,141				
18	0,000443612	2089,74	769,877				
Facteur: 37							

Échantillon: Syn-7ele

Spectre: 1325K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,34505

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	0,869673		
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,60125e-006	3384,68	1042,38
2	0,81604	290,751	172,485	21	8,2023e-007	5866,35	4631,99
3	2,83583	430,428	62,0506	22	2,48e-006	5874,58	4573,04
4	1,80874	439,328	86,2498	23	2,28822e-006	8693	3301,87
5	0,819067	487,196	175,125	24	7,88e-006	12557	4146,46
6	0,263241	582,69	135,236	25	7,76177e-	15708	3540,85
7	0,833515	700,046	259,135	26	8,10121e-006	24302,7	9331,46
8	1,75991	933,78	117,881		0,540667		
9	1,44178	959,826	74,886	27	8,59162e-005	2898,39	376,097
10	2,0182	1005,1	93,48	28	0,000108107	3236,97	398,287
11	0,546289	1070,24	82,1416	29	0,000125518	3470,78	253,528
12	0,576477	1115,1	116,564	30	0,000128164	3557,44	148,207
13	0,107221	1117,46	348,581	31	7,90164e-005	3602,92	97,9577
14	0,0341941	1249,21	706,864	32	2,96154e-005	3553,36	692,485
15	0,000376537	1851,49	972,02	33	2,52611e-006	4363,64	1427,92
16	5,70681e-007	1788,98	188,359	34	6,40394e-006	4448,38	261,941
17	0,00115213	2080,7	271,884				
18	0,000505599	2101,84	744,715				
	0,203708	662,754	72,1407				

Échantillon: Syn-7ele

Spectre: 1325K; Epaisseur: 3 mm; Constante diélectrique: 2,34505

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	0,869673		
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,60125e-006	3384,68	1042,38
2	0,81604	290,751	172,485	21	8,2023e-007	5866,35	4631,99
3	2,83583	430,428	62,0506	22	2,48e-006	5874,58	4573,04
4	1,80874	439,328	86,2498	23	2,28822e-006	8693	3301,87
5	0,819067	487,196	175,125	24	7,88e-006	12557	4146,46
6	0,263241	582,69	135,236	25	7,76177e-	15708	3540,85
7	0,833515	700,046	259,135	26	8,10121e-006	24302,7	9331,46
8	1,75991	933,78	117,881		0,540667		
9	1,44178	959,826	74,886	27	8,59162e-005	2898,39	376,097
10	2,0182	1005,1	93,48	28	0,000108107	3236,97	398,287
11	0,546289	1070,24	82,1416	29	0,000125518	3470,78	253,528
12	0,576477	1115,1	116,564	30	0,000128164	3557,44	148,207
13	0,107221	1117,46	348,581	31	7,90164e-005	3602,92	97,9577
14	0,0341941	1249,21	706,864	32	2,96154e-005	3553,36	692,485
15	0,000376537	1851,49	972,02	33	2,52611e-006	4363,64	1427,92
16	5,70681e-007	1788,98	188,359	34	6,40394e-006	4448,38	261,941
17	0,00115213	2080,7	271,884				
18	0,000505599	2101,84	744,715				
	0,203708	662,754	72,1407				

Échantillon: Syn-10Fe

Température: 747K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,35047

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,44952e-006	2591,72	1448,67
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,37759e-006	3596,85	2675,97
2	0,81604	290,751	172,485	21	1,42209e-006	3354,66	2801,54
3	2,48182	433,239	69,2723	22	2,58127e-005	8693,67	5627,29
4	2,10714	387,458	128,956	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,880838	403,183	151,317	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,207488	555,037	57,3133	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,44063	633,103	334,176	Facteur: 0,8			
8	1,77076	935,073	113,581	26	3,59161e-005	2970,91	332,777
9	1,64334	962,053	70,1859	27	7,26695e-005	3266,1	297,817
10	2,6408	1004,08	89,7516	28	0,000102254	3450,81	188,963
11	0,650738	1070,04	77,1894	29	0,000126643	3556,91	129,676
12	0,720342	1120,31	108,672	30	6,78516e-005	3618,34	90,905
13	0,0249625	1654,23	92,9053	31	5,14362e-005	3976,68	2083,58
14	0,149749	1412,98	883,115	32	8,49104e-005	4645,36	1420,46
15	0,00499514	1800	1019				
16	0,00261595	1820	319				
17	0,0011736	2084,44	283,004				
18	0,000476796	2103,24	772,415				
Facteur: 600							

Échantillon: Syn-10Fe

Température: 912K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,35257

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,44952e-006	2591,72	1448,67
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,37759e-006	3596,85	2675,97
2	0,81604	290,751	172,485	21	1,42209e-006	3354,66	2801,54
3	2,44899	437,289	64,0288	22	2,58127e-005	8693,67	5627,29
4	2,39984	389,204	94,2036	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,932051	416,397	148,253	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,0987449	552,499	48,5409	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,45908	622,256	364,703	Facteur: 0,8			
8	1,74457	927,929	112,806	26	3,59161e-005	2970,91	332,777
9	1,55974	959,281	72,8173	27	7,26695e-005	3266,1	297,817
10	2,43399	999,015	94,3058	28	0,000102254	3450,81	188,963
11	0,592406	1066,21	84,8687	29	0,000126643	3556,91	129,676
12	0,690379	1115,43	118,625	30	6,78516e-005	3618,34	90,905
13	0,0289336	1446,91	763,45	31	5,14362e-005	3976,68	2083,58
14	0,0877267	1514,67	659,068	32	8,49104e-005	4645,36	1420,46
15	0,001	1762	20				
16	0,0026436	1820,67	319,29				
17	0,0011736	2084,44	283,004				
18	0,000476796	2103,24	772,415				
Facteur: 600							

Échantillon: Syn-10Fe

Température: 962K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,30228

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	1,1903	70,4118	121,209	19	3,44952e-006	2591,72	1448,67
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,37759e-006	3596,85	2675,97
2	0,81604	290,751	172,485	21	1,42209e-006	3354,66	2801,54
3	2,51718	438,099	65,6185	22	2,58127e-005	8693,67	5627,29
4	2,6163	381,001	93,3605	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,979477	391,433	88,5282	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,0113173	772,424	37,3718	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,54952	583,241	440,113	Facteur: 0,8			
8	1,78301	924,828	104,835	26	3,59161e-005	2970,91	332,777
9	1,5346	957,415	71,4545	27	7,26695e-005	3266,1	297,817
10	2,44615	998,791	91,5516	28	0,000102254	3450,81	188,963
11	0,579014	1065,35	78,3879	29	0,000126643	3556,91	129,676
12	0,668356	1114,64	110,945	30	6,78516e-005	3618,34	90,905
13	0,0465857	1372,74	633,708	31	5,14362e-005	3976,68	2083,58
14	0,104159	1659,73	1125,47	32	8,49104e-005	4645,36	1420,46
15	0,0033	1833	1019				
16	0,026	1820	309				
17	0,0011736	2084,44	283,004				
18	0,000476796	2103,24	772,415				
Facteur: 600							

Échantillon: Syn-10Fe

Température: 1152K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,38123

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	2,81971	70,4118	121,209	19	3,44952e-006	2591,72	1448,67
1	0,975713	180,254	148,326	20	5,37759e-006	3596,85	2675,97
2	0,81604	290,751	172,485	21	1,42209e-006	3354,66	2801,54
3	2,81971	430,034	66,4051	22	2,58127e-005	8693,67	5627,29
4	1,38462	431,172	85,1185	23	7,88485e-006	12557	4146,46
5	0,44485	436,633	109,179	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	3,20326e-005	546,706	22,8	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,53203	572,304	399,496	Facteur: 0,8			
8	1,38353	927,673	117,274	26	3,59161e-005	2970,91	332,777
9	1,3334	953,361	75,9489	27	7,26695e-005	3266,1	297,817
10	2,23591	995,05	94,8542	28	0,000102254	3450,81	188,963
11	0,568751	1060,87	83,619	29	0,000126643	3556,91	129,676
12	0,641463	1109,82	114,71	30	6,78516e-005	3618,34	90,905
13	0,0369113	1106,55	228,962	31	5,14362e-005	3976,68	2083,58
14	0,114542	1116,82	826,409	32	8,49104e-005	4645,36	1420,46
15	0,00223091	1833	1019				
16	0,026	1820	309				
17	0,0011736	2084,44	283,004				
18	0,000476796	2103,24	772,415				
Facteur: 600							

Échantillon: Syn-10Fe

Température: 1328K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,56385

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	2,81971	70,4118	121,209	19	0,000237714	3254,88	2895,75
1	0,975713	180,254	148,326	20	0,000105324	6117,66	3056,75
2	0,81604	290,751	172,485	21	3,20096e-005	10206,9	1938,28
3	2,24025	416,482	55,4647	22	4,51154e-005	8693,45	1998,29
4	3,40912	431,292	74,1299	23	1,48485e-005	12557	4146,46
5	0,673993	461,549	198,235	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,44559	474,63	259,256	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,2532	631,844	295,405	26	9,9329e-006	7595,17	1157,11
8	1,20711	917,729	152,132	27	9,34073e-006	4931,76	1449
9	1,08693	947,292	87,7049	28	1,36192e-006	6970,26	692,959
10	1,64997	989,59	107,048	29	9,54821e-006	2553,77	1092,56
11	0,440722	1062,26	106,42	30	7,36508e-006	1819,76	621,949
12	0,592326	1102,34	142,549	Facteur: 0,035			
13	2,38174e-005	1158,88	391,537	31	0,00168343	2940,54	794,983
14	0,031375	1108,74	443,519	32	2,05275e-006	3161,26	413,146
15	0,00123919	1754,67	1304,33	33	1,51905e-005	3229,78	42,0955
16	0,00160083	1609	315,77	34	0,000208357	3571,12	423,839
17	0,00076933	1802,04	465,461	35	0,000196304	3874,34	442,019
18	0,000781257	2271,05	1536,56	36	4,38767e-005	4902,52	5315,13
Facteur: 5				37	2,77611e-005	2979,18	828,512

Échantillon: Syn-10Fe

Spectre: 1438K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,66644

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	2,81971	70,4118	121,209	19	8,05397e-005	3516,58	2493,34
1	0,975713	180,254	148,326	20	9,30484e-005	5131,45	6654,93
2	0,81604	290,751	172,485	21	2,64423e-005	10035,3	1724,38
3	4,85233	422,66	30,592	22	1,65254e-005	8664,92	1895,83
4	3,60904	442,765	49,8875	23	5,76923e-006	12548,9	4146,46
5	0,800311	486,724	155,047	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,389931	555,555	300,633	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	1,46973	561,679	414,752	26	9,13462e-006	2600,71	914,424
8	1,31556	899,456	149,869	27	4,25481e-006	4141,34	734,982
9	0,861993	934,511	81,4352	28	7,30769e-007	7322,07	940,893
10	1,0406	1001,02	103,902	29	8,125e-007	5488,54	894,97
11	0,21378	1041,24	86,5141	Facteur: 0,035			
12	0,353089	1094,74	67,6727	30	0,00100481	3116,61	995,289
13	0,000152381	3280,98	1082,02	31	0,00108654	3111,31	508,834
14	0,00140317	1178,01	479,038	32	9,81478e-005	3452,79	204,056
15	0,00194921	1614,31	1060,03	33	0,000103611	3581,19	133,919
16	0,00113942	1262,66	560,66	34	0,000314904	3584,33	612,485
17	0,000103365	1696,11	329,8	35	0,000105769	3855,24	1373,91
18	0,000590476	2478,18	971,1	36	4,41342e-005	4948,21	1842,54
Facteur: 3,6							

Échantillon: Syn-10Fe

Spectre: 1760K; Epaisseur: 1,5 mm; Constante diélectrique: 2,34918

No.	A	X _c	W	No.	A	X _c	W
0	2,81971	70,4118	121,209	19	2,63539e-005	2652,35	822,716
1	0,975713	180,254	148,326	20	6,79458e-005	3038,3	2558,23
2	0,81604	290,751	172,485	21	4,75995e-005	5396,01	3698,35
3	1,04618	427,084	20,0139	22	2,4374e-005	8725,56	2677,02
4	2,03531	430,442	100,341	23	1,48485e-008	12557	4146,46
5	1,0123	443,066	43,6593	24	3,76177e-006	15708	3540,85
6	0,563693	519,524	222,362	25	8,10121e-006	24302,7	9331,46
7	0,794572	650,431	277,823	26	4,10197e-006	7215,87	1509,93
8	1,16831	906,571	140,975	27	7,13018e-006	10122,2	1983,14
9	1,05524	938,001	83,2177	28	1,33543e-006	10005,9	1060,84
10	1,57845	988,369	107,996	29	6,6528e-006	3142,7	915,302
11	0,403648	1063,72	106,743	Facteur: 0,1			
12	0,517798	1092,82	152,691	30	4,06103e-005	2972,26	270,696
13	0,0888856	580,754	168,927	31	9,33265e-005	3265	324,488
14	0,00289704	1335,88	495,686	32	9,81478e-005	3452,79	204,056
15	0,00229565	1230,03	1126,92	33	0,000103611	3581,19	133,919
16	0,000710268	1707,24	309,035	34	4,45791e-005	3571,15	226,954
17	0,000611259	1898,28	433,372	35	2,81024e-005	3813,59	1373,91
18	0,000678292	2113,54	781,938	36	4,1342e-006	4948,21	1842,54
Facteur: 10,2							

Hao LI

Approche Structurale in situ des milieux fondus sous conditions extrêmes de Température et de Pression

Résumé:

La télédétection thermique en temps réel de systèmes volcaniques actifs est une technique cruciale pour comprendre le comportement et l'activité éruptive de corps magmatiques chauds. Cette technologie repose sur la détermination de l'émissivité thermique du magma, un paramètre permettant d'identifier la température du magma. Nous avons utilisé une méthode directe pour obtenir des spectres dans la plage de nombres d'onde allant de 400 à 13000 cm^{-1} ; d'échantillons naturels volcaniques (volcan Erebus et Teide) et synthétiques (avec différents éléments). Ces matériaux ont été chauffés de la température ambiante à 2000K avec un laser CO_2 et les données ont été collectées pendant toute la phase de chauffage avec un spectromètre IRTF.

Nos résultats indiquent que l'émissivité d'une roche magmatique est affectée par les changements de composition et l'histoire thermique. Les mesures d'émittance montrent le rôle important du fer et de la vitesse de refroidissement du magma sur la réponse spectrale des compositions de type phonolitique. Ces observations sont importantes, car une méconnaissance des valeurs d'émissivité engendre des erreurs sur la détermination de la température et, donc à une interprétation erronée de la rhéologie et de l'efficacité thermique du corps magmatique.

Mots clés: émissivité, magma, propriété thermique, haute température

Structural Approach in Situ of Melts under Extreme Temperature and Pressure

Abstract:

Real time thermal remote sensing of active volcanic systems is a crucial technique for understanding the behavior and eruptive activity of hot magmatic bodies. Such technology relies on determining the thermal emissivity of the magma, a parameter to identify the temperature of magma. We used a direct method to obtain a spectrum in the wavenumber range from 400 to 13000 cm^{-1} ; the natural (volcano Erebus and Teide) and synthetic samples were heated up from room temperature to 2000K with a CO_2 laser and data were collected during all the heating stage with a FTIR spectrometer.

Our results thus indicate that thermal emissivity of magmatic rock is affected by changes in composition and thermal history. The emissivity measurements show the important role of the iron and the cooling rate on the spectral response of the phonolite composition. These are important observations since different emissivity will lead to different temperature determinations and hence, an erroneous interpretation on the rheology and thermal efficiency of the magmatic body.

Keywords: emissivity, magma, thermal property, high temperature



CEMHTI
1D avenue de la recherche
scientifique
45650 Orléans

