Rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux : implications volcanologiques

Charles Le Losq

▶ **To cite this version:**

Charles Le Losq. Rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux : implications volcanologiques. Sciences de la Terre. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2012. Français. NNT : . tel-00923471

HAL Id: tel-00923471

https://theses.hal.science/tel-00923471

Submitted on 2 Jan 2014

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS. DIDEROT (Paris 7)

Spécialité Géophysique

École Doctorale des Sciences de la Terre ED 109

RÔLE DES ÉLÉMENTS ALCALINS ET DE L'EAU SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA STRUCTURE DES ALUMINOSILICATES FONDUS ET VITREUX : IMPLICATIONS VOLCANOLOGIQUES

CHARLES LE LOSQ

Thèse dirigée par Daniel Neuville

Soutenue le 13/12/2012

Devant le jury composé de :

Président :	M. Claude Jaupart
Rapporteurs :	M. Dominique Massiot
	M. Mike Toplis
Examinateurs :	M. Bernard Hehlen
	M. Roberto Moretti
	M. Daniel R. Neuville

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Géochimie et Cosmochimie de l'Institut de Physique du Globe de Paris. Je remercie Daniel Neuville pour avoir accepté de m'encadrer, et ce depuis mes stages de Master. Il m'a initié à l'art de la science expérimentale, avec confiance et encouragements. Ses qualités de chercheur m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci à toi Daniel de m'avoir laissé faire des expériences librement, de m'avoir laissé « tenter » des trucs, de t'être impliqué dans ce travail et d'avoir dirigé cette thèse avec brio.

Claude Jaupart m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie très sincèrement. Je tiens aussi à remercier Dominique Massiot et Mike Toplis d'avoir accepté la tâche, longue (...), de rapporteurs de cette thèse, ainsi que Roberto Moretti et Bernard Hehlen pour avoir accepté d'examiner mon travail. Par la même occasion, je tiens à remercier Manuel Moreira ainsi que Georges Calas pour avoir fait partie de mon comité de suivie de thèse.

J'ai pu au cours de cette thèse rencontrer de nombreuses personnes, qui ont toutes influencé ces travaux de par les interactions que j'ai eu avec elles. Je tiens à remercier en premier lieu (et encore une fois) Roberto Moretti pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son soutien, et ses conseils scientifiques (ou autre !). Je tiens à rappeler qu'il m'a laissé mener l'aspect « technique » des expériences à hautes températures sur le spectromètre Raman, me faisant confiance dès le début pour les réussir alors que je n'étais encore que stagiaire... Je me souviendrais toujours du moment où, enfin, après 5 jours d'expériences infructueuses, nous avons remarqué l'apparition d'un « petit » signal noyé dans le bruit des spectres, et que nous avons attendu pour le voir grandir et s'individualiser ! Les espèces T-OH venaient alors d'apparaître sur nos spectres ! Merci Roberto.

Je tiens ensuite à remercier Pierre Florian et (encore une fois) Dominique Massiot du CEMHTI-CNRS à Orléans. Pierre a réalisé dans le cadre du TGIR-RMN les expériences RMN présentées dans cette thèse, en m'expliquant (une fois, deux fois, trois fois...) le principe de la RMN et en me montrant les différents dispositifs. Ses conseils et explications sur la RMN, ainsi que nos discussions, ont été précieux, que ce soit pour la rédaction des articles, de cette thèse, ou ma compréhension des silicates vitreux et fondus. Merci à Dominique Massiot, directeur du CEMHTI-CNRS à Orléans, pour m'avoir accueilli là-bas, et merci également pour les différentes discussions et interactions que nous avons eu et qui ont été très constructives.

Merci à Grant Henderson de l'Université de Toronto, pour toutes les discussions que nous avons eu, pour ses conseils sur le Raman, ses suggestions. Grant a contribué réellement à améliorer ma compréhension du Raman en me poussant à aller chercher dans d'anciens travaux, et c'est notamment grâce à lui que nous avons réfléchi de nouveau à l'attribution de certaines bandes et que nous avons proposé de nouvelles solutions. Thus, thank you Grant, for the science, the discussions, the Raman, the Canada, thanks for all !

Je tiens ensuite à remercier Dominique de Ligny pour sa gentillesse, pour sa disponibilité, pour les discussions que nous avons eu, et aussi pour son humour, allié précieux lors des expériences sur synchrotron (surtout à 2 heures du matin quand rien ne marche !). Comment va Rex à ce propos ? Merci donc à toi Dominique pour ta bonne humeur communicative, et merci aussi pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir sur beaucoup de sujets avec un esprit ouvert !

Le monde de l'informatique est omniprésent et parfois quelque peu déroutant... J'ai développé un certain nombre de logiciels (simples) durant cette thèse. Je tiens à remercier alors Jacques Roux, qui, indirectement ou directement, a contribué beaucoup à cette thèse et à cet aspect particulier. Merci à toi Jacques d'avoir toujours pris ton temps pour expliquer, réexpliquer, suggérer... J'ai pu ainsi apprendre les subtilités de la programmation et de l'inversion par moindre-carré grâce à toi, et notamment qu'un logiciel n'en faisait parfois qu'à sa tête, et surtout quand on lui dit de faire cela... Merci aussi pour toutes ces astuces techniques dont tu as le secret.

Je tiens à remercier également Pascal Richet, qui, à l'époque du groupe « Physique des Minéraux et Magma », m'a accueilli pour mes stages, et m'a encouragé à continuer en thèse. Merci donc à lui pour les discussions diverses que nous avons eu depuis, ainsi que pour sa disponibilité et ses conseils.

Je tiens à ce moment à remercier le personnel des lignes de lumière ODE et LUCIA à SOLEIL. Merci à François Baudelet pour m'avoir accueilli sur ODE, et pour m'avoir expliquer le fonctionnement de cette ligne de lumière ; merci aussi à Lucie Nataf, qui a notamment prit de son temps pour regarder avec moi un petit problème de calibration des spectres. Merci à Pierre Lagarde et Anne-Marie Flank pour m'avoir accueilli sur LUCIA et expliquer son fonctionnement. Merci aussi à tout le personnel assurant le fonctionnement optimal de ces lignes et sans lequel rien ne marcherait !

Les analyses à la microsonde électronique ont été effectuées au service CAMPARIS, et je tiens à remercier Michel Fialin et Frédéric Couffignal qui dirigent ce service. Merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre aide.

Je tiens à remercier ensuite les différentes personnes que j'ai pu côtoyer au quatrième étage à l'IPGP, et qui ont rendu ce séjour agréable et riche en interactions scientifiques. Merci donc à Nicole Metrich, qui a su me faire confiance pour analyser ses inclusions vitreuses avec le spectromètre Raman et qui a donné la valeur applicative de mon travail sur l'eau en utilisant la calibration que nous avions établie. Merci également à George Boudon, qui me connait maintenant depuis le Master 1, pour les différentes discussions et interactions que nous avons pu avoir, et pour son intérêt pour nos travaux. Je tiens également à remercier Hélène Balcone-Boissard par la même occasion. Je n'oublierais pas non plus de remercier Patrick Allard, avec qui j'ai toujours eu le plaisir de discuter... la passion qu'il voue aux volcans est très communicative ! Merci aussi à Samia Hidalgo et Dominique Massare, avec qui j'ai discuté de nombreuses fois, et qui ont toujours un sourire ou un bon mot. En parlant de volcans, j'ai pu également faire parti d'une collaboration très enrichissante avec Clive Oppenheimer, de l'université de Cambridge, pour travailler sur l'Erebus. Il nous a confié des échantillons pour analyse de viscosité et de redox du fer. Je tiens donc à le remercier pour ceci et pour la confiance qu'il nous a accordé. Je remercie également Phil Kyle pour la discussion, très passionnante, que nous avons eu à Orléans lors de la conférence sur l'Erebus.

Un énorme merci à l'équipe de communication de l'IPGP : Joel Dyon, Antoine Pitrou et Emmelyne Mitard. Merci à vous, pour votre aide, votre gentillesse, votre disponibilité, et désolé d'avoir décimé la

planète avec un manuscrit si épais ! Je tiens par la même occasion à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu interagir à l'IPGP. Merci donc à Yves Gaudemer, Jean Besse, Pascal Phillipot et Laurie Barrier, avec qui j'ai eu le plaisir d'encadrer des stages de terrain. Merci également à David Roquelet, qui m'a donné l'occasion de faire une formation d'ACMO, et également à Sabrina Auguste, qui m'a donné l'occasion de mettre en valeur cette formation. Merci également à Laure Meynadier, Maria Zamora, Fabien Guillon, Jean-Louis Militon, Nathalie Goussery, Zarie Rouas, Prisca Rasolofomanana, Irène Rasoarinoro, Holy Rabemanantsoa, ainsi qu'à toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer à l'IPGP. Il serait difficile de toutes les citer ici, et j'ai peur d'en oublier, je vous adresse donc un remerciement général.

Je tiens ensuite à remercier tous mes amis, qui ont rendu ces trois années remarquables. Merci donc à George P., sans toi, cela aurait été très différent... Merci aussi à Laurent M., pour les cafés, les pots, et les sessions de grimpe cool ! Merci à Élodie L., tiens un surnom : « the fighter » (pour la boxe !), pour tout. Merci à Géraldine Z., ta bonne humeur est communicative ! Merci à Sandy E., qui est partie au pays des neiges, et également à Suzanne P., qui, elle aussi, est maintenant partie mais plus au sud. Merci à Julien A., le Nancéien, c'est toujours un grand plaisir de te revoir (mon foie apprécie moins parfois :)). Merci également à Yoann L. et Sara L., pour les discussions, les clopes, et tout ! Et merci à tous mes collègues thésards avec qui j'ai interagi à l'IPGP, je ne peux pas tous vous citer car je vais en oublier, c'est sûr, donc un merci général pour vous ! Je tiens alors à remercier particulièrement mes deux collègues de bureau et amis : Jannick V. et Jean-Patrick C.. Leur présence, leur aide, et leur amitié ont été chaque jour un beau cadeau ! Et je n'ai jamais autant bu de coca ni mangé de haribots grâce à Jannick ! Je remercie également mes anciens collègues de bureau, et toujours amis, Benjamin C. et Eozen S.. Enfin, je tiens à remercier Edson N., pour avoir fait notamment 800 km pour venir voir ma thèse et pour avoir fêter cela une seconde fois le jour de l'an ! Merci également à Anthony G., qui me change les idées quand je reviens au bercail. Merci également aux amis d'Antrebloc, Daovy et Rod, ça a été « au poil » d'injecter avec vous à Bleau !

Je pense que cette thèse n'aurait jamais vu le jour, n'aurait même pas été possible, sans l'aide, le soutien (matériel et psychologique) de mes parents, Thierry et Elisabeth. Je vous remercie très fortement tous les deux, je pense qu'en réalité je ne pourrais jamais vous remercier assez pour tout ce que vous avez fait... Merci d'avoir accepter de me voir partir dans une voie « atypique », qui sans doute vous paraissait un peu folle et vous a donné des cheveux blancs, et de m'avoir soutenu dans ce choix avec toute votre force, votre conviction et votre amour. Merci également à ma soeur Marie pour tout ! Pour terminer, je gardais le meilleur pour la fin. Je tiens donc à remercier celle qui a réellement vécu cette thèse à mes côtés, qui a été là tous les jours, qui m'a soutenu, m'a réconforté et encouragé dans les moments parfois difficiles, et a fait que ces moments deviennent de beaux moments... Merci donc à toi Audrey. Tu es celle qui a porté et supporté cette fin de thèse, le travail jusqu'à pas d'heures, non-stop, mon humeur parfois difficile dans ces moments... sans jamais rien dire, ni rien me reprocher. Tu m'as plutôt encouragé pour m'accrocher, pour finir ce travail et aller au bout. Je pense ne jamais pouvoir assez te remercier ni exprimer tout l'amour que j'ai pour toi... Frite !

Table des matières

1 Introduction générale **13**

2 Du verre au magma, état de l'art et méthodes d'études **19**
2.1 L'état vitreux et les silicates fondus : considérations générales 19
2.2 Structure des verres et silicates fondus 22
2.2.1 Le verre de silice 23
2.2.2 Les formateurs de réseau dans les systèmes géologiques : Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+},... . . . 24
2.2.3 Les modificateurs de réseau et compensateurs de charge : éléments alcalins, alcalinoterreux et fer ferreux 25
2.2.4 Polymérisation et composition chimique 27
2.2.5 Cas des éléments ambivalents : exemple du fer 27
2.3 Propriétés thermodynamiques et rhéologiques 29
2.3.1 Viscosité des silicates fondus 29
2.3.2 Propriétés thermodynamiques 36
2.3.3 Théorie d'Adam et Gibbs des processus de relaxation 39
2.3.4 Entropie de configuration et autres théories des processus visqueux 42
2.3.5 Lien entre équations TVF, AG, fragilité des liquides et capacité calorifique de configuration 43
2.3.6 Modélisation des viscosités 44
2.4 Du silicate fondu simple au magma 47
2.5 État de l'art sur les aluminosilicates d'alcalins vitreux et fondus 51
2.5.1 Importance volcanologique 51
2.5.2 Propriétés et structure des aluminosilicates d'alcalins 54
2.6 Conclusion de l'étude bibliographique 68

3 Méthodes expérimentales **71**
3.1 Stratégie expérimentale 71
3.1.1 Choix des compositions étudiées 71
3.1.2 Choix des techniques analytiques utilisées 74
3.2 Synthèse des verres 75
3.2.1 Verres simples 75
3.2.2 Verres naturels 79
3.3 Caractérisation usuelle des verres : microsonde électronique et densité 81
3.3.1 Microsonde électronique 81
3.3.2 Densité 82
3.4 Viscosité 84
3.5 Le fil chauffant 86
3.6 La spectroscopie Raman 88
3.6.1 Généralités 88
3.6.2 À propos des modes de vibration dans les silicates fondus et vitreux 93
3.6.3 Acquisition et traitement des spectres 99

3.7 Spectroscopie RMN . . . 111
3.7.1 Principe . . . 112
3.7.2 Caractéristiques expérimentales . . . 114
3.8 La spectroscopie XANES au seuil K du fer . . . 115
3.8.1 Principe . . . 116
3.8.2 Dispositif expérimental . . . 119
3.8.3 Traitement des données . . . 121

4 Les aluminosilicates de sodium vitreux et fondus 127
4.1 Introduction . . . 127
4.2 Effet de l'aluminium . . . 129
4.2.1 Role of Al^{3+} on rheology and nano-structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. . . . 129
4.2.2 Remarques complémentaires : RMN à haute température . . . 179
4.3 Effet du rapport Si/Al . . . 185
4.3.1 Le joint tectosilicate (Na/Al=1) : résultats . . . 185
4.3.2 Le joint tectosilicate (Na/Al=1) : discussion . . . 196
4.3.3 Le Joint 3 (Na/Al = 3) : résultats . . . 201
4.3.4 Le Joint 3 (Na/Al = 3) : discussion . . . 208
4.4 Discussion et conclusion . . . 211

5 La substitution du sodium par le potassium dans les tectosilicates fondus et vitreux 215
5.1 Introduction . . . 215
5.2 Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts . . . 217
5.3 Le mélange sodium-potassium à basse teneur en silice : résultats . . . 233
5.3.1 Viscosité . . . 233
5.3.2 Densités et volumes molaires . . . 235
5.3.3 Spectroscopie Raman . . . 236
5.3.4 Spectroscopie RMN . . . 246
5.3.5 Imagerie HRTEM . . . 251
5.4 Discussion et conclusion . . . 253

6 Les aluminosilicates de potassium et de lithium vitreux et fondus 259
6.1 Introduction . . . 259
6.2 Le joint tectosilicate potassique (K/Al = 1) : résultats . . . 259
6.3 Le joint tectosilicate potassique (K/Al = 1) : discussion . . . 268
6.4 Le joint 3 potassique (K/Al = 3) : résultats . . . 271
6.5 Le joint 3 potassique (K/Al=3) : discussion . . . 279
6.6 Effet de la taille de l'élément alcalin : apport des données sur les aluminosilicates de lithium . . . 280
6.6.1 Résultats . . . 280
6.6.2 Discussion . . . 293
6.7 Conclusion . . . 297

7 Vers la modélisation des viscosités à partir de données structurales : cas du diagramme NAS 307
7.1 Lien entre la structure et les propriétés rhéologiques à partir de la théorie d'Adam et Gibbs . . . 307

7.2 Les bases d'un modèle : entropies de configuration à Tg des tectosilicates de sodium fondus . . . 312
7.3 Entropies de configuration à Tg des silicates et aluminosilicates de sodium fondus . . . 317
7.4 Modèle de viscosité général des silicates, aluminosilicates peralcalins et tectosilicates de sodium fondus . . . 321
7.5 Discussion et conclusion . . . 326

8 L'eau dans les aluminosilicates vitreux et fondus 329
8.1 Quantification de la teneur en eau de silicates et aluminosilicates vitreux . . . 330
8.1.1 La spectrométrie Raman, un outil de choix pour étudier les volatils dissous dans un verre ou un silicate fondu : le cas de l'eau . . . 330
8.1.2 Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry : implications for the study of explosive volcanism . . . 341
8.1.3 Remarques complémentaires . . . 354
8.2 Spéciation de l'eau dans les silicates fondus et vitreux . . . 356
8.2.1 Raman spectroscopy assessment of water speciation in silicate melts at room and high temperature : implications for water dissolution chemistry and exsolution microphysics . . . 359
8.2.2 Le caractère amphotère de l'eau dans les magmas . . . 415
8.3 Conclusion . . . 417

9 De l'aluminosilicate fondu « simple » aux magmas naturels 423
9.1 Le Mont-Dore . . . 423
9.2 L'éruption de Pompéi au Vésuve (79 AD) . . . 438
9.3 Un lac de lave particulier au sommet de l'Erebus . . . 453
9.4 Discussion et conclusion . . . 464

10 Conclusion générale et perspectives 469

11 Bibliographie 473

12 Annexes 505

1 Introduction générale

Le volcanisme, manisfestation superficielle de la dynamique terrestre profonde, est un objet de fascination, de vie et de mort pour l'Homme. Son expression se fait de manière très différente, en fonction de la mobilité du magma et de la façon dont il sera extrudé de la croûte terrestre. Les volcans à la surface de la planète peuvent donner lieu à deux grands types d'éruptions : les éruptions dites « explosives », et par contraste les éruptions dites « effusives ». Les produits émis par ces deux types d'éruptions et leurs modes de dépôt sont totalement différents. Les éruptions effusives émettent des laves de manière « calme », par le biais de coulées comme on peut l'observer à Hawaii (États-Unis d'Amérique) par exemple. Les éruptions explosives ont une tout autre phénoménologie. L'un des volcans les plus connus ayant produit de violentes éruptions explosives est le Vésuve (Italie). L'éruption de 79 AD du Vésuve a produit un panache plinien, ainsi que plusieurs coulées pyroclastiques qui ont entraîné la destruction des villes d'Herculanum et de Pompéi. Plus de 5 km^3 de matériel pyroclastique a été éjecté lors de cette éruption. Elle a été observée par Pline l'Ancien et relatée par Pline le Jeune dans ses lettres à Tacite. Le nom d'éruption « plinienne » a ainsi été donné aux éruptions présentant des caractéristiques similaires à celles observées en 79 AD au Vésuve : expulsion d'un panache de gaz et de cendres du cratère du volcan, pouvant monter par convection jusqu'à des altitudes de 40 km et dispersant des cendres et des ponces par retombées gravitaires autour du volcan. Avant 1980, la volcanologie moderne connaissait les éruptions pliniennes principalement de part l'étude des dépôts qu'elles ont laissé. L'éruption du 18 mai 1980 du Mt St Helens (États-Unis d'Amérique) a donné l'opportunité à l'Homme d'observer le potentiel destructeur des éruptions pliniennes. Bien qu'elle avait fait peu de victimes (une soixantaine de morts environ) de par la situation géographique du volcan, cette éruption, qui a été immédiatement retranscrite par les médias, a laissé une trace forte dans les mémoires. Elle a débuté à 8h32 par l'effondrement du flanc nord du volcan, initiant ainsi une avalanche de débris (voir Francis [1993] par exemple pour une description de l'éruption). La décompression brusque du cryptodôme présent dans l'édifice a ainsi provoqué une explosion latérale, qui a expulsé une mixture de gaz et de cendres à des vitesses de 100 à 300 $m.s^{-1}$, rasant ainsi toute végétation et toute vie sur son passage. Les processus d'effondrement du flanc du volcan et de l'explosion latérale se sont déroulés à une échelle de temps d'une minute. Dix minutes après le début de l'éruption, une colonne de gaz, de cendres et de ponces s'élevait à plus de 20 km au-dessus du volcan. La phase plinienne de l'éruption était alors établie. En plus des retombées de ponces du panache et de son ombrelle, de nombreuses coulées pyroclastiques ont déposé des couches de ponces dans la vallée nord jouxtant le St Helens. Après la phase explosive du 18 mai, deux autres éruptions le 25 mai et le 12 juin ont propulsé des cendres dans l'atmosphère (au total le volume de matériel pyroclastique éjecté a été d'environ 1 km^3). La dynamique de l'éruption a ensuite évolué, avec la mise en place d'un dôme de lave de quelques centaines de mètres. Depuis 2004, on observe un regain d'activité de ce dôme (voir Sherrod *et al.* , 2008). Depuis, d'autres éruptions

pliniennes ont été observées, comme celle du Pinatubo, en juin 1991, où l'évacuation de quelques 250 000 personnes a permis de minimiser les pertes humaines au maximum (plus de 300 victimes restent tout de même à déplorer, mais ce chiffre est bas en comparaison de l'intensité forte de l'éruption [VEI [1] 6]). Cette éruption a éjecté une dizaine de km^3 de matériel pyroclastique, et son panache a atteint plus de 30 km de haut et a dispersé des cendres et des aérosols (H_2SO_4/H_2O) dans la stratosphère, affectant temporairement (quelques années) le bilan radiatif de l'atmosphère et le climat de l'hémisphère nord (McCormick *et al.* , 1995).

Ces éruptions, bien qu'impressionnantes à l'échelle humaine, sont relativement petites à l'échelle géologique (Miller & Wark, 2008). En effet, dans un passé « proche », les éruptions de 1883 du Krakatoa (Indonésie) et de 1815 du Tambora (Indonésie) ont expulsé des quantités de matériel pyroclastique de respectivement 20 km^3 et 150 km^3, soit de 2 à 150 fois celle mise en jeu dans l'éruption de 1991 du Pinatubo (voir Francis, 1993; Miller & Wark, 2008). Les explosions ayant eu lieu à la phase paroxysmale de l'éruption du Tambora ont été entendues à plus de 2600 km du volcan. Les pertes humaines causées par les conséquences directes et indirectes de cette éruption sont évaluées à plus de 90 000 personnes. Dans un passé plus lointain, d'autres éruptions autrement plus intenses ont eu lieu, comme celle du super-volcan Toba (Indonésie). Celui-ci a expulsé plus de 2800 km^3 de matériel pyroclastique il y a 74 ka, formant ainsi une caldeira de 100 × 30 km (Chesner, 1998). Cette éruption a eu des conséquences potentiellement très fortes sur le climat à cette époque et d'après Ambrose (1998), elle aurait ainsi pu affecter l'évolution de l'Homme en provoquant indirectement, de par ses effets sur le climat, la forte réduction des populations d'Hominidés observée au Pléistocène supérieur vers 70 ka.

La source du magma et sa différenciation par cristallisation fractionnée vont influencer sa composition chimique en éléments majeurs et volatils. C'est cette composition chimique (éléments majeurs et volatils) qui va contrôlée la viscosité du magma et donc sa mobilité depuis sa source jusqu'à son émission à la surface. Les magmas basaltiques, qui possèdent une composition chimique pauvre en silice ($\leq$ 50 pds%), ont des viscosités faibles aux températures éruptives ($\sim$ 1100-1300 °C). Ils perdent facilement la phase gazeuse qu'ils contiennent par nucléation, coalescence et extraction des bulles de la phase liquide. Ceci mène généralement à des éruptions effusives, comme les coulées ou les fontaines de laves, bien qu'il soit aussi possible qu'un magma basaltique produise une activité explosive intense. À l'opposé, les magmas plus riches en silice, comme les rhyolites du volcan Toba par exemple ($\sim$76 pds% SiO_2), sont très visqueux aux températures éruptives ($\sim$ 700-900 °C). Les volatils initialement dissous dans la phase liquide vont s'exsolver lors de la remontée du magma et de la diminution de la pression et former des bulles. Ils vont rester confinés dans ces bulles jusqu'à des profondeurs proches de la surface. Avec la diminution de pression due à la remontée du magma vers la surface, la surpression exercée par les gaz sur les parois des bulles va pouvoir excéder la résistance à la rupture de la mousse magmatique : la fragmentation pourra alors se produire (Zhang, 1999), donnant des éruptions explosives dont l'intensité va dépendre, entre autres, de la quantité de magma et de volatils impliqués, de la vitesse de remontée du magma et du diamètre du conduit. Bien sûr, cette vision est relativement simpliste. D'autres mécanismes peuvent entrer en compte dans la fragmentation du magma, comme par exemple

1. VEI : Volcanic Explosivity Index, c'est un indice de l'intensité des éruptions passées, utile notamment pour la caractérisation du risque volcanique. Voir Newhall & Stephen (1982).

la vitesse de décompression et de déformation de la mousse magmatique ainsi que l'interconnexion de ses bulles par exemple (Papale, 1999; Alibidirov & Dingwell, 2000). La structure de l'édifice est aussi à prendre en compte : par exemple, la perméabilité des parois du conduit ou l'interaction du magma ascendant avec des fluides hydrothermaux peuvent aussi jouer un rôle déterminant dans les transitions entre éruptions effusives à dôme et éruptions explosives pliniennes (Jaupart, 1996; Villemant & Boudon, 1998). Enfin, la quantité d'eau initialement contenue dans le magma va influencer la quantité de bulles formées, et donc son potentiel explosif.

Ces premières considérations soulignent l'importance de la composition chimique du magma sur sa mobilité et son explosivité. La teneur en silice n'est cependant pas le seul paramètre influençant la viscosité des magmas. Si l'on prend le cas des volcans Erebus (Antarctique) et Vésuve (Italie), le lien entre explosivité, composition chimique et viscosité est moins direct. Ces deux volcans éruptent des magmas phonolitiques, présentant des teneurs en silice relativement proches, comprises entre 55 et 58 pds%. Leurs activités éruptives sont cependant complètement différentes. L'Erebus possède au sein de son cratère un lac de lave permanent et actif, alors que le Vésuve a donné lieu à plusieurs éruptions pliniennes majeures, dont celle de Pompéi citée auparavant. Bien que les compositions chimiques des laves de l'Erebus et du Vésuve semblent proches en premier lieu, deux éléments peuvent potentiellement expliquer la différence de comportements des deux édifices : les teneurs en eau et en éléments alcalins, qui influencent la mobilité des magmas et la quantité de bulles formées. En effet, le magma phonolitique de l'Erebus contient approximativement 7 pds% de Na_2O, 4 pds% de K_2O, ainsi que ∼0.5 pds% de H_2O dans le réservoir (Kelly *et al.* , 2008a et références citées), alors que le magma phonolitique du Vésuve contient approximativement 4 pds% Na_2O, 8 pds% K_2O et jusqu'à ∼5-6 pds% H_2O (Gurioli *et al.* , 2005; Scaillet *et al.* , 2008; Balcone-Boissard *et al.* , 2011). On remarquera que les magmas expulsés lors des éruptions d'une majeur partie des volcans explosifs cités dans cette introduction (Pinatubo, Krakatoa, Tambora, Toba, Vésuve...) ont des compositions chimiques très évoluées, riches en silice et en éléments alcalins ($Na_2O + K_2O > CaO + MgO$). Ceci est d'autant plus marqué pour les super-éruptions. Par exemple, le verre analysé des ponces de Toba est un aluminosilicate de sodium et potassium presque pur (78 pds% SiO_2, 12 pds% Al_2O_3, 3 pds% Na_2O, 5 pds% K_2O et autres éléments : 2 pds% ; Chesner, 1998). Un autre exemple d'un magma potentiellement proche d'un système quaternaire pur Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2 est la rhyolite du Yellowstone (États Unis d'Amérique), impliquée dans deux éruptions où la quantité de matériel pyroclastique éjecté a été supérieure à 1000 km^3 (Huckleberry Ridge Tuff : 2.05 Ma et Lava Creek Tuff : 0.640 Ma ; Christiansen, 2001). Bien que de taille beaucoup plus petite (5-7 km^3), mais aussi beaucoup plus proche de nous temporellement et spacialement, on pourra aussi citer l'éruption de 3.1 Ma du Mont-Dore (Macif Centrale, France), qui a produit 7 km^3 d'ignimbrites d'une composition très proche de celles des rhyolites de Toba et de Yellowstone. Les volcans cités ci-dessus ont été impliqués dans des éruptions de « petites » tailles, comme celle du Pinatubo ayant nécessité l'évacuation d'un quart de millions de personnes, ou celle du Vésuve ayant rasé les villes d'Herculanum et de Pompéi, à des éruptions d'une intensité difficilement concevable et pouvant avoir des répercutions en réalité inconnues à ce jour sur les populations. Comprendre les variations de viscosité des magmas en fonction de leurs températures, de leurs rapports K/(K+Na), et de leurs teneurs en eau revêt donc une importance toute particulière pour la compréhension des

dynamismes éruptifs passés mais aussi futurs.

Pour comprendre l'impact des éléments alcalins sur les propriétés rhéologiques et la structure des aluminosilicates fondus, il faut regarder des compositions simples, où plusieurs effets ne s'additionnent ou ne s'annulent pas mutuellement. Les effets de mélange entre Ca et Mg, ainsi qu'en Na et Ca ont déjà été étudiés, et montrent que des variations plus ou moins fortes de viscosité sont induites par le mélange de deux éléments métalliques différents dans les aluminosilicates (Neuville & Richet, 1991; Neuville, 2006). Le mélange de Na et de K dans les silicates fondus (sans Al) induit de fortes variations de leur viscosité, mais aussi des propriétés physiques des verres (Isard, 1969; Day, 1976; Richet, 1984). C'est l'effet « alcalin-mixte ». Dans les aluminosilicates d'alcalins, cet effet est moins connu. L'étude de Lapp & Shelby (1987) de la conductivité électrique d'aluminosilicates de Na et Li vitreux montre que l'effet alcalin-mixte semble indépendant de la teneur en aluminium de ces verres. Les données de viscosité de Kani (1935) entre $NaAlSi_3O_8$ et $KAlSi_3O_8$ montrent par contre que le mélange de Na et de K dans les aluminosilicates fondus produit des variations de viscosité plus complexes que celles observées dans les silicates fondus. Une autre caractéristique particulière des aluminosilicates d'alcalins est la forte variation de leurs propriétés rhéologiques en fonction de la proportion d'aluminium présente dans leur réseau. Un nombre assez important de données permettent d'entrevoir l'effet de la proportion Na/Al sur les propriétés structurales et thermodynamiques des aluminosilicates de sodium. Cependant, peu d'études ont porté sur les aluminosilicates de potassium et lithium vitreux et fondus. Ceci peut s'expliquer par le fait que les aluminosilicates de potassium sont relativement difficiles à synthétiser de par des températures élevées de liquidus (Schairer & Bowen, 1955). Les aluminosilicates de lithium ont quant à eux un intérêt plus limité pour les sciences de la Terre (la concentration du Li est de 20 ppm dans la croute terrestre), mais revêtent une importance toute particulière pour l'industrie du verre, des céramiques et des vitrocéramiques. Les vitrocéramiques contenant du Li_2O sont en effet très utilisées pour leur très faible coefficient de dilatation thermique, leur stabilité et durabilité à haute température et leur bonne résistance aux chocs thermiques. Elles permettent ainsi de fabriquer des plaques chauffantes, des vitres de fours, des ustensiles de cuisson, mais aussi des optiques de télescopes et des catalyseurs.

L'objet de cette thèse a été d'effectuer une étude systématique des propriétés rhéologiques et de la structure des aluminosilicates de Li, Na et K fondus et vitreux (systèmes Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 , Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 et K_2O-Al_2O_3-SiO_2). J'ai aussi étudié l'effet du mélange du Na et du K sur les propriétés structurales à l'aide des spectroscopies Raman et RMN, et sur les viscosités des aluminosilicates fondus (système Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2). Les données apportées couvrent une gamme de composition chimique large et donnent ainsi une bonne représentation des aluminosilicates d'alcalins. Elles permettent de mieux comprendre les effets induits par la taille du cation alcalin et la proportion d'aluminium présent dans les réseaux silicatés. J'ai aussi essayé de relier viscosité et structure à l'aide de la spectroscopie Raman, et ainsi de mettre en place un modèle de viscosité basé sur la théorie d'Adam et Gibbs (1965). Ce modèle n'est pas aboutit à ce jour, mais je présenterais tout de même les premiers résultats obtenus au cours de cette thèse. Il permet de calculer la viscosité et l'entropie de configuration à Tg [2] des aluminosilicates et silicates de sodium à partir des spectres Raman des verres.

2. Température de transition vitreuse, voir chapitre 2.

Parallèlement à l'étude de compositions simples, je me suis aussi interessé à des compositions alcalines naturelles, et notamment aux phonolites du Vésuve et de l'Erebus. Comme souligné auparavant, ces deux magmas possèdent en effet des rapports K/(K+Na) très différents, et sont impliqués dans des dynamismes éruptifs opposés. Les problèmes posés par les compositions très riches en silice et en éléments alcalins, qui sont potentiellement impliquées dans les éruptions les plus intenses que la Terre ait connue, m'ont aussi particulièrement interessé. En effet, dans ces compositions rhyolitiques très évoluées, les variations du rapport K/(K+Na) peuvent potentiellement jouer un rôle important sur la viscosité. La caractérisation des viscosités des magmas lors des éruptions impliquant de connaître leur teneur en eau, j'ai aussi développé une technique permettant de quantifier rapidement et avec une précision micrométrique la teneur en eau de verres volcaniques à l'aide de la spectrométrie Raman. Les récents développements de ce travail permettent maintenant de connaître la spéciation de l'eau entre groupements OH et molécules H_2O dissoutes dans les aluminosilicates fondus et vitreux, et de caractériser les différentes liaisons entre les groupements OH et le réseau cationique aluminosilicaté.

Pour mieux contraindre les modèles existants et les propriétés de la lave de l'Erebus, nous avons aussi effectué des expériences XANES au seuil K du fer. En profondeur, les variations de température et de fugacité d'oxygène influencent le rapport RedOX des éléments bivalents, comme le fer par exemple, dans les magmas. L'étude des inclusions vitreuses et de leur RedOX permet de mieux connaître les conditions $P-T-X$ ([3]) régnant au niveau des réservoirs magmatiques par le biais des mesures de leurs teneurs en eau et en CO_2, et des rapports RedOX du fer et du soufre. Ceci implique toutefois de connaître à l'avance les variations du rapport RedOX du fer par exemple en fonction des conditions $P-T-X$ et de disposer d'un modèle. Nous verrons qu'en combinaison avec l'étude des propriétés rhéologiques des magmas, les techniques spectroscopiques apportent de précieuses informations et contraintes sur les conditions régnant en profondeur et à la surface lors des éruptions volcaniques.

Le ***premier chapitre*** de cette thèse introduit des notions utiles pour appréhender les verres et liquides d'oxydes d'un point de vue structural, thermodynamique et rhéologique. Un bref état de l'art à propos des études ayant portées sur les aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux sera aussi dressé. Le ***deuxième chapitre*** présentera les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la structure des aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux, synthétiques et naturels. Les conditions générales de synthèse et de caractérisation des échantillons seront décrites. Nous verrons aussi comment nous avons mesuré les viscosités des aluminosilicates fondus. Enfin, une description détaillée des techniques spectroscopiques utilisées sera effectuée. Le ***troisième chapitre*** détaillera les résultats obtenus sur les aluminosilicates de sodium. Nous verrons notamment comment les rapports Na/Al et Si/Al influencent la structure et la viscosité des aluminosilicates fondus. Le ***quatrième chapitre*** présentera les données rhéologiques et spectroscopiques obtenues sur les aluminosilicates fondus ou vitreux, où le sodium et le potassium sont mélangés. Nous verrons alors que les variations du rapport K/(K+Na) influence grandement la viscosité et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux. Le ***cinquième chapitre*** décrira les données obtenus sur les systèmes Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 et K_2O-Al_2O_3-SiO_2. Il nous permettra de faire une synthèse générale des propriétés des aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux en fonction de la taille du cation alcalin présent dans le réseau. Le ***sixième chapitre*** présentera les

3. Pression – Température – Composition chimique

premiers résultats de la modélisation des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des aluminosilicates de sodium à l'aide de la spectroscopie Raman et de la théorie d'Adam et Gibbs (1965). Nous verrons au cours de ce chapitre les possibilités offertes par la spectroscopie Raman pour la modélisation des viscosités et des entropies de configuration à Tg, et nous discuterons aussi des limites apparentes et du formalisme compliqué d'un tel modèle. Le ***septième chapitre*** est dédié à l'étude de l'eau dans les aluminosilicates vitreux et fondus à l'aide de la spectroscopie Raman. Le protocole de mesure de la teneur en eau des aluminosilicates vitreux sera décrit. Puis, nous verrons comment il est possible de connaître la spéciation de l'eau dans un aluminosilicate vitreux ou fondu à partir de son spectre Raman. Les différentes réactions impliquant les OH dans les aluminosilicates fondus seront aussi décrites, et les données Raman nous serviront à calculer la spéciation de l'eau en fonction de la température d'un aluminosilicate fondu. Nous verrons ainsi que les techniques développées apportent de précieuses informations quant aux processus d'exsolution et de dégazage des volatils dans les magmas. Le ***chapitre huit*** sera consacré à l'étude des produits naturels de l'éruption de 3.1 Ma du Mont-Dore, de l'éruption de 79 AD du Vésuve ainsi que des phonolites du lac de lave de l'Erebus. Nous verrons à cette occasion que l'étude expérimentale des propriétés rhéologiques et physico-chimiques des matériaux volcaniques permet de contraindre les conditions dans lesquels sont placés les magmas aux cours des éruptions.

2 Du verre au magma, état de l'art et méthodes d'études

Dans ce chapitre, un état de l'art global va être dressé. Il nous permettra d'avoir une approche d'une échelle nanométrique à une échelle macroscopique des magmas et laves. Nous verrons le lien entre structure et rhéologie des aluminosilicates fondus, les effets des différents éléments chimiques sur ces propriétés, et comment peut-on extrapoler des résultats portant sur des compositions simples à des cas naturels.

2.1 L'état vitreux et les silicates fondus : considérations générales

Au cours de son évolution, un magma va contenir les trois états de la matière : un aluminosilicate fondu (liquide), des solides cristallins ou amorphes, et des gaz dans les bulles (Fig. 2.1).

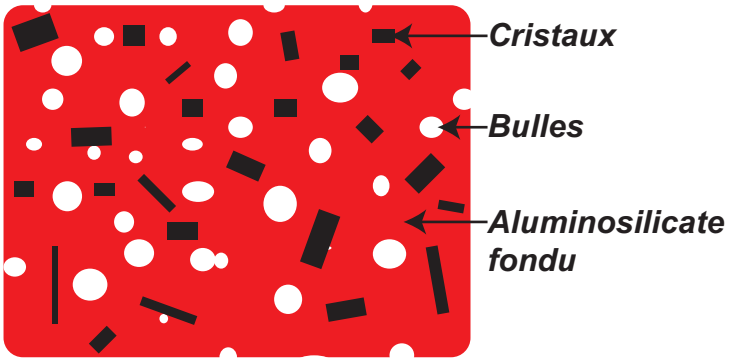


FIGURE 2.1: Représentation schématique d'un magma, montrant les différentes phases qu'il contient.

L'aluminosilicate fondu est un fluide, peu compressible, dont les molécules peuvent se mouvoir et interagissent entre elles par le biais de liaisons intra et intermoléculaires, permettant au liquide de garder sa cohésion. Il a donc la capacité de s'écouler, à une vitesse qui est fonction de sa viscosité, et de prendre la forme de son contenant. Les solides sont caractérisés par leur incapacité à prendre la forme de leur contenant, et par leur grande résistance aux forces de cisaillements. Les solides cristallisés sont définis par l'organisation de leur atomes en motifs se succédant de manière régulière et symétrique, formant ainsi un réseau dit cristallin. D'après l'Union International de Cristallographie (IUCr), un solide cristallisé est plus précisément tout solide présentant un diffractogramme discret (i.e. présentant des pics de Bragg, IUCr, 1992). Ces solides présentent donc un ordre à longue distance (répétition du motif moléculaire sur plusieurs dizaines de μm).

Lors du refroidissement d'un magma (ou d'une lave), un autre type de solide amorphe peut être formé : les verres aluminosilicatés. Ces solides ne présentent qu'un ordre à l'échelle interatomique (Zachariasen, 1932; Warren, 1934). Ils sont caractérisés notamment par une énergie interne en excès par rapport aux autres états de la matière, donnant lieu lorsqu'on les chauffe à une transformation en liquide ou cristal avant même d'avoir atteint leur température de liquidus. C'est la transition vitreuse lors du refroidissement rapide (*id est* $\sim$10 K.min^{-1}) d'un aluminosilicate fondu ou surfondu qui va permettre le passage de l'état de liquide surfondu visqueux à l'état solide (verre) avant même que la cristallisation intervienne. La transition vitreuse est marquée par une continuité des propriétés thermodynamiques du premier ordre (viscosité, volume, enthalpie... Fig. 2.2a) et un saut des propriétés thermodynamiques du second ordre (capacité calorifique, coefficient de dilatation, etc., Fig. 2.2b).

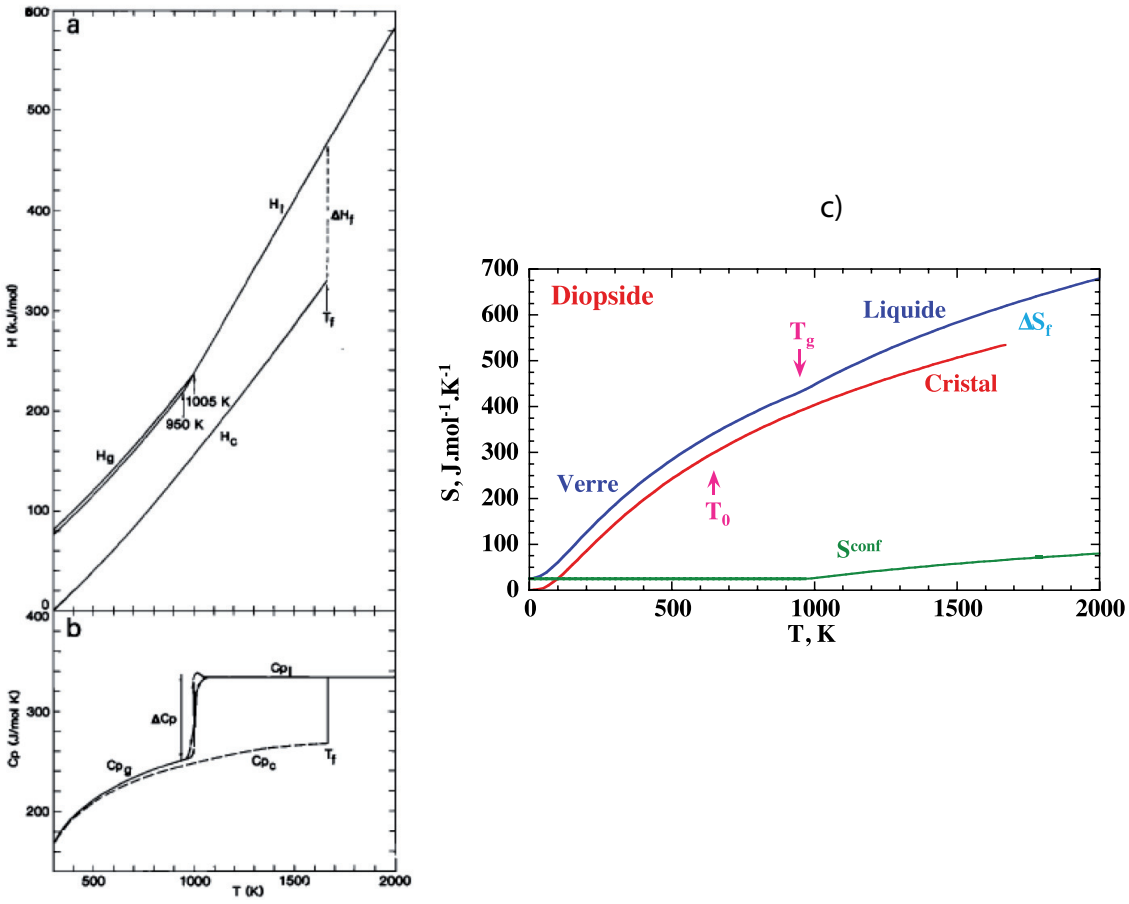


FIGURE 2.2: Enthalpie (kJ.mol^{-1}) (a), capacité calorifique (J.mol^{-1}.K^{-1}) (b), et entropie (J.mol^{-1}.K^{-1}) (c) du cristal, du liquide et du verre de diopside en fonction de la température (Richet & Bottinga, 1986; Richet & Neuville, 1992). L'entropie de configuration est représentée en vert. Dans (a), 950 et 1005 K sont deux T_g différentes résultant de deux vitesses de refroidissement différentes. ΔH_f est l'enthalpie de fusion du cristal. La courbe d'hystéresis de ΔC_p est incluse à titre qualitatif mais ne correspond pas à des mesures. Sur la figure c), ΔS_f est l'entropie de fusion du cristal de Diopside, et T_0 est la température de Kauzmann T_K.

Elle intervient dans un domaine de température restreint (une à quelques dizaines de degrés) dont

la valeur dépend de la vitesse de refroidissement (Fig. 2.2a). Les propriétés du verre dépendent donc de son histoire thermique. Aux vitesses de trempe du laboratoire, égales à environ 1 à 10 K.min^{-1}, on définie pour des raisons pratiques une température de transition vitreuse, Tg, donnée dans le cas de mesures d'enthalpie ou de coefficient de dilatation par l'intersection des extrapolations des propriétés du verre et du liquide (Fig. 2.2a ; Richet & Bottinga, 1983). On définie aussi la Tg comme étant la température à laquelle la viscosité est de 10^{12} Pa.s (1 Pa.s = 10 Poises).

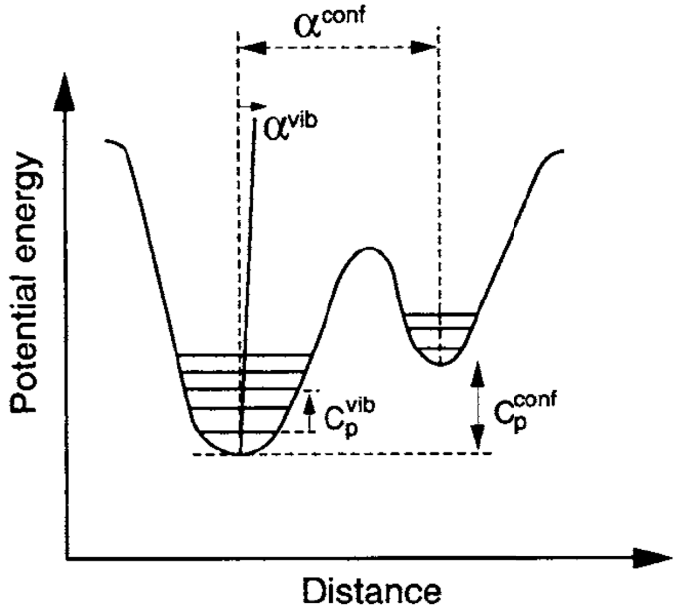


FIGURE 2.3: Représentation schématique à une dimension de l'énergie potentielle dans un verre en fonction des distances interatomiques. Le point 0 est négligé. Richet & Neuville (1992).

La transition vitreuse est une transition de phase cinétique : le système ne dispose pas d'assez de temps pour minimiser son énergie libre de Gibbs en se réarrangeant. Il n'est donc pas à l'équilibre. D'un point de vue microscopique, on peut adopter, comme illustré par la figure 2.3, un modèle schématique à une dimension afin de mieux comprendre ce phénomène. À la température ambiante, on peut visualiser les atomes du verre comme étant capturés dans des puits d'énergie potentielle (Goldstein, 1969). Comme pour tous les solides isolants, la capacité calorifique C_p des verres est d'origine vibrationnelle, *id est* liée à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre sous forme de phonons (ondes de vibration). Elle est donc fonction de l'énergie thermique du système : la température. Lorsque celle-ci augmente, l'énergie potentielle de l'atome augmente, la différence entre les niveaux d'énergie représentant la capacité calorifique (Figs. 2.2, 2.3).

Lorsque la température est suffisamment élevée, *id est* que l'énergie thermique apportée est suffisamment grande, l'atome a alors la possibilité de franchir la barrière d'énergie potentielle séparant un site d'un autre et va pouvoir commencer à se déplacer. La transition vitreuse est alors atteinte, et ce généralement lorsque C_p tend vers la limite de Dulong et Petit égale à 3R/g atome K, avec R la constante des gaz parfaits (Haggerty *et al.* , 1968; Richet, 1987). Son franchissement donne lieu à l'apparition d'un nouveau terme : la capacité calorifique de configuration (Fig. 2.2). Elle résulte des différences d'énergie potentielle entre les sites « visités » par les atomes, et est donc propre à l'état

liquide. L'apparition de ce terme configurationnel explique notamment la discontinuité observée sur les mesures de capacités calorifiques (Fig. 2.2). À haute température, à l'état liquide, les atomes ont suffisamment d'énergie pour passer d'un puits à l'autre, et explorer ainsi plusieurs configurations. D'après la théorie des processus de relaxation d'Adam et Gibbs (1965), plus la température est élevée, plus les atomes vont franchir facilement les barrières d'énergie s'opposant à leur mouvement. Ceci explique les diminutions des viscosités des liquides lorsque la température augmente (Richet, 1984).

Aux vitesses de trempe usuelles, il semble que la transition vitreuse se produise pour éviter un paradoxe thermodynamique, décrit par Kauzmann (1948). Pour une composition chimique donnée, il a remarqué que, si l'on extrapole la courbe d'entropie d'un liquide en dessous de son Tg, on observe qu'elle devient inférieure à l'entropie du cristal à une température T_K (Fig. 2.2c). D'après Gibbs et Di Marzio (1958), un liquide refroidi infiniment lentement subirait, à une température T_2 inférieure à Tg, une transition du deuxième ordre dont les caractéristiques seraient celle de la transition vitreuse. Le verre obtenu est appelé verre idéal et serait une phase en équilibre possédant une entropie nulle, respectant ainsi le troisième principe de la thermodynamique. Dans le cas hypothétique où le liquide et le cristal présenteraient la même entropie vibrationnelle, il semble que T_2 puisse être identifié à T_K (Richet & Bottinga, 1983).

Une fois formé, le verre métastable semble posséder une entropie résiduelle à 0 K (Fig. 2.2), provenant de sa configuration désordonnée (Goldstein, 1976). Deux écoles de pensée s'opposent toutefois quant à l'existence d'une entropie résiduelle à 0 K (Fig. 2.2) dans les verres. On distingue ainsi une théorie « traditionnelle » et une théorie dite de « perte d'entropie » (voir Gupta & Mauro, 2009 et références citées). D'après la première théorie, les verres possèdent bien une entropie résiduelle à 0 K, qui correspond à leur entropie de configuration et reflète le désordre des systèmes amorphes (Richet & Bottinga, 1983 et références citées). Dans la théorie de « perte d'entropie », l'entropie des verres est nulle à 0 K, du fait de sa décroissance entre Tg et 0 K (voir Gupta & Mauro, 2009 et références citées). Nous ne décrirons pas ici ces deux théories, dont le traitement dépasse le cadre de cette thèse, mais indiquerons juste que les données expérimentales de capacités calorifiques sur les silicates et aluminosilicates vitreux et fondus tendent à montrer l'existence d'une entropie résiduelle des verres (voir par exemple Richet & Bottinga, 1983; Richet, 1984) et donc à valider la première théorie (voir aussi Goldstein [2011] et références citées).

Si l'on admet qu'un verre possède une entropie résiduelle à 0 K, celle-ci résulte de la configuration des atomes dans le verre et est donc appelée entropie de configuration. On suppose en générale qu'elle peut être décomposée en deux contributions (Goldstein, 1976). La première, topologique, est liée à la large distribution des angles de liaisons et des distances interatomiques dans les verres. La seconde contribution, chimique, est liée au mélange d'éléments chimiques différents. La composition chimique et la structure des verres vont donc influencer fortement leur entropie résiduelle à 0 K (voir par exemple Richet, 1984).

2.2 Structure des verres et silicates fondus

Les silicates et aluminosilicates vitreux et fondus ont pour base commune l'oxyde SiO_2. D'après Zachariasen (1932), les verres d'oxydes AO_2 (avec A un cation comme Si ou Ge par exemple) peuvent

être formés si :

- le système contient suffisamment d'oxygènes pour assurer la formation de triangle ou de tétraèdres d'oxygènes autour du cation A ;
- ces triangles ou tétraèdres partagent seulement leur sommet ;
- les oxygènes ne relient que deux cations A et ne forment pas d'autres liaisons avec d'autres cations ;
- ces triangles ou tétraèdres ne partagent que des sommets et pas d'arrêtes ou de faces dans un réseau tridimentionnel.

L'obtention d'un réseau désordonné se fait par une large distribution d'angles de liaisons A-O-A et O-A-O, ainsi que des distances interatomiques O-A. Dans les verres d'oxydes, l'oxygène occupe de par ses dimensions (rayon ionique de 1.32 Å, beaucoup plus important que celui du Si qui est 0.34 Å [Whittaker & Muntus, 1970]) et son abondance l'essentiel du volume dans le réseau. Dans un verre de SiO_2, le silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, il est en CN [1] 4.

2.2.1 Le verre de silice

Le verre de silice, composé uniquement de Si et O, est donc constitué d'après les règles de Zachariasen (1932) d'un arrangement tridimensionnel désordonné de tétraèdres SiO_4 connectés par leur sommet (Fig. 2.4). Les oxygènes connectant les tétraèdres entre eux sont des oxygènes pontants (*abbréviation* BO, Bridging Oxygen).

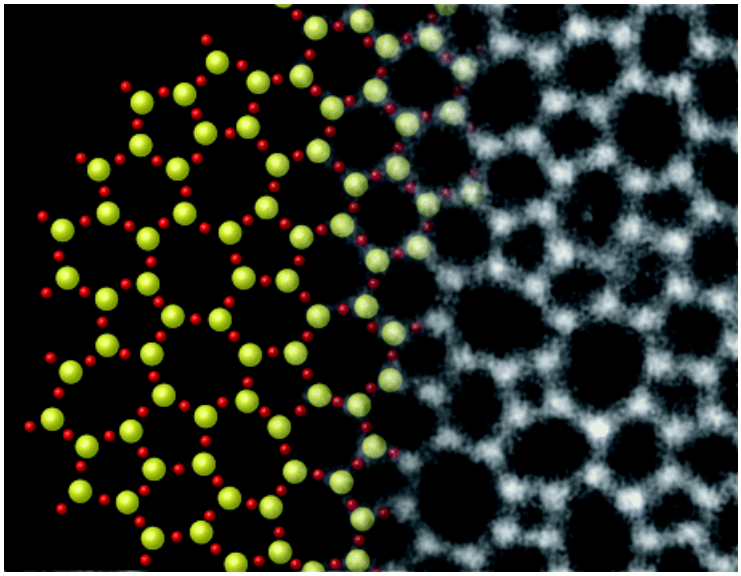


FIGURE 2.4: Image de Huang *et al.* (2012) représentant sur la gauche le schéma du réseau désordonné de tétraèdres SiO_4 (Si en rouge) connectés par des atomes communs d'oxygènes pontants (BO, en vert) tel qu'imaginé par Zachariasen, 1932, et sur la droite l'image de microscopie électronique en transmission de haute résolution d'une fine couche de silice amorphe (verre 2 dimension).

La structure de ce verre, pouvant paraître relativement simple au premier abord, est en réalité

1. Dans la suite, l'abbréviation CN, pour Coordination Number, sera utilisée et décrira la coordinence des cations en atomes d'oxygène (1^{er} sphère). On remarquera que l'on peut aussi parler de la coordinence des oxygènes en cations. Si tel est le cas, cela sera explicité dans le texte.

compliquée d'un point de vue expérimental . Dans le verre, les tétraèdres sont interconnectés les uns aux autres par les atomes d'oxygènes à leurs sommets. D'après le modèle de Zachariasen (1932), appelé modèle du réseau aléatoire, les sites des oxygènes et des silicium sont énergétiquement équivalents. Les atomes sont répartis selon les quatre principes décrits auparavant, de façon aléatoire. L'agencement des tétraèdres forme ainsi un réseau tridimensionnel où l'on peut notamment distinguer des structures en formes d'anneaux (Fig. 2.4). D'après Warren (1934), les données de diffraction des rayons X du verre SiO_2 sont en accord avec une telle structure tridimensionnelle aléatoire. Huang et al. (2012) ont réussi récemment à individualiser une seule couche de tétraèdres (verres 2D) sur du graphène, et à obtenir une image du réseau tétraédrique en 2D du verre, à l'aide de la microscopie électronique en transmission de haute résolution (Fig. 2.4). Ces résultats confirment la structure du verre de silice proposée par Zachariasen (1932).

La spectroscopie Raman a cependant mis en évidence l'existence de vibrations localisées dans le verre de silice que le modèle aléatoire ne peut pas expliquer. Ces vibrations localisées correspondent en fait à des anneaux à 3 ou 4 tétraèdres (Galeener, 1982a,b; Galeener *et al.* , 1984; Pasquarello & Car, 1998), et impliquent que les sites pour l'oxygène ou le silicium ne sont pas énergétiquement équivalents. C'est pourquoi d'autres modèles basés sur des structures pseudocristallines, suggérées par des travaux de diffraction de rayons X (voir par exemple Mozzi & Warren, 1969; Taylor & Brown, 1979b) ou encore de spectrométrie Raman (voir par exemple Phillips, 1984), ont été proposés pour expliquer la structure de la silice.

Une structure semblable à celle de la β-cristoballite pourrait notamment être celle du verre de silice. La structure de ce minéral, l'une des phases cristallines de SiO_2, consiste en un arrangement tridimensionnel d'anneaux à six tétraèdres. Les données spectroscopiques acquises sur le verre de silice depuis les années 1980, ainsi que les modèles, montrent que ce verre est constitué majoritairement d'anneaux à cinq, six et sept tétraèdres plus ou moins plans, et en faible proportion (moins de 1%) d'anneaux à 4 et 3 tétraèdres (Sharma *et al.* , 1981; Galeener, 1982a,b; McMillan, 1984; Galeener *et al.* , 1984; Sharma *et al.* , 1985; Pasquarello & Car, 1998; Umari & Pasquarello, 2002; Rahmani *et al.* , 2003; Umari *et al.* , 2003; Kalampounias *et al.* , 2006). La forte proportion d'anneaux à 6 tétraèdres est ainsi en accord avec une structure du verre de silice semblable à celle de la β-cristoballite.

2.2.2 Les formateurs de réseau dans les systèmes géologiques : Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+},...

Le verre de silice est composé d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 interconnectés. Le silicium favorise donc la formation de liaisons intertétraédriques, c'est un formateur de réseau. Au même titre, on pourra citer les cations Ge^{4+} et B^{3+} qui forment eux aussi des verres d'oxydes à eux seuls. D'autres éléments peuvent être formateurs de réseau, comme les cations Al^{3+} et Fe^{3+}par exemple. Ces derniers ne sont cependant pas capables de former un verre d'oxyde à eux seuls, mais ils peuvent entrer en substitution du silicium en CN 4 dans les verres silicatés. Cette substitution du Si^{4+} par l'Al^{3+} ou le Fe^{3+} est permise par -i) le rapport entre le rayon ionique de l'oxygène O^{2-} (1.32 Å) et ceux des ions Al^{3+} et Fe^{3+} (respectivement 0.47 et 0.57 Å en CN 4), qui est toujours compris entre ≈ 0.22 et ≈ 0.41 et qui favorise l'existence de ces cations en CN 4 dans les verres et minéraux (rayons ioniques : Whittaker & Muntus, 1970 et Bloss, 1994) ; -ii) ainsi que par leur charge électronique proche

de celle du silicium. Ces deux points donnent à ces cations une force de champ ionique [2] élevée, de 13.6 et 9.2 $Å^{-2}$ pour l'Al^{3+} et le Fe^{3+} respectivement. D'après le critère de Dietzel [3] (1942), les éléments possédant une telle force de champ ionique favorisent la formation d'un réseau interconnecté par des liaisons présentant un caractère ionique faible.

On remarquera que, dans un aluminosilicate fondu ou vitreux, la présence de tétraèdres FeO_4 ou AlO_4 présentant un déficit de charge de -1 induit un déséquilibre électronique devant être compensé. L'introduction de cations compensateurs de charge possédant une force de champ ionique inférieure à 1.8 $Å^{-2}$ va pouvoir assurer ce rôle. Ceux-ci peuvent de plus jouer un autre rôle : celui des modificateurs de réseau.

2.2.3 Les modificateurs de réseau et compensateurs de charge : éléments alcalins, alcalinoterreux et fer ferreux

Les éléments Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, ou encore le fer dans son état Fe^{2+}, ont une force de champ ionique trop faible (inférieure à 1.8 $Å^{-2}$) pour entrer dans le réseau en tant qu'éléments formateurs de réseau. Les éléments Ca^{2+} et Mg^{2+} sont présents en coordinence 4 à 8 pour le Ca et 4 à 6 pour le Mg dans les silicates vitreux et fondus (Li *et al.* , 1999; George & Stebbins, 1998; Cormier *et al.* , 2003; Neuville *et al.* , 2004b). Le cation Na^+ est lui présent en coordinence 6 à 9 dans les verres silicatés et aluminosilicatés (George & Stebbins, 1996; Cormier & Neuville, 2004; Neuville *et al.* , 2004c), alors qu'il semble que le CN de K^+ soit plus élevé : de 9 à 12 (Taylor & Brown, 1979a; Brown Jr *et al.* , 1995). Ces éléments, possédant une grande coordinence et une faible charge, vont former des liaisons plus faibles que les liaisons Si-O. Lorsqu'on les introduit dans de la silice pure, ils modifient le réseau tétraédrique en cassant les liaisons Si-O-Si. Ceci produit une augmentation forte de la concentration en oxygènes non-pontants (NBO, Non Bridging Oxygen). Les tétraèdres sont alors constitués de BO et NBO à leur sommet. On peut quantifier cette augmentation de la concentration en NBO en utilisant le paramètre NBO/T, représentant le rapport entre les NBO et les espèces tétraédriques (et donc les oxygènes pontants, voir Mysen [1988] pour la façon dont le calcul s'effectue). Une autre notation permet de quantifier le nombre de BO que porte un tétraèdre. S'il est constitué de 4 BO, c'est un tétraèdre Q^4 ; s'il porte 3 BO, c'est un Q^3. Plus généralement, on dénomme les espèces tétraédriques Q^n, avec n le nombre de BO qu'elles contiennent. L'introduction de cations modificateurs de réseau favorise donc la transformation des espèces Q^4 par exemple en espèces Q^3, Q^2, Q^1 voir Q^0 en fonction de la proportion d'éléments modificateurs introduits (Fig. 2.5). Ceci affecte notamment l'arrangement des tétraèdres SiO_4, les angles intertétraédriques $Si\widehat{-O-}Si$ et les distances de liaisons Si-O dans les silicates fondus et vitreux. Par exemple, les résultats des études de Cormack et Du (2001) et de Ispas et al. (2010) de simulation numérique de silicate de Li, de Na et de Ca montrent que les distances Si-BO sont plus grandes que les distances Si-NBO.

Dans les aluminosilicates fondus, les cations à faible force de champ ionique peuvent aussi compenser le déficit de charge des tétraèdres AlO_4. On les nomme alors des éléments compensateurs de charge.

2. La force de champ ionique est égale à Z/r^2 avec Z la charge formelle du cation et r son rayon ionique.

3. Au sens strict, le critère de Dietzel (1942) définit une intensité de champ A égale à $\frac{Z}{(r_c+r_o)^2}$ où r_c et r_o sont les rayons ioniques du cation et de l'oxygène. Ce critère permet de différencier les cations formateurs des cations modificateurs de réseau. À une constante près (r_o), ce critère est équivalent à la force de champ ionique Z/r^2. Nous utiliserons dans cette thèse la force de champ ionique pour regarder l'effet de la taille des différents cations.

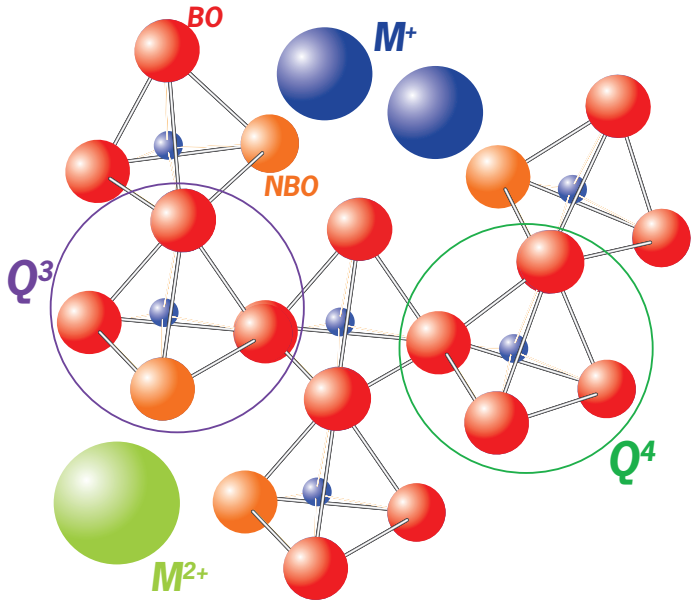


FIGURE 2.5: Représentation schématique d'un silicate vitreux, contenant des cations modificateurs de réseau M^+ et M^{2+} (en vert clair et bleu). BO, NBO : oxygènes pontants (en rouge) et non-pontants (en orange) ; Q^4, Q^3 : espèces tétraédriques Q portant 4 ou 3 BO respectivement. Le silicium est au centre des tétraèdres en bleu. Les tailles des ions et les distances interatomiques ne sont pas respectées.

Ils assurent l'électroneutralité du système en se plaçant au voisinage des molécules $[AlO_4]^-$ déficitaires de charge. On notera que si du fer ferrique est présent en CN 4 dans le système, les compensateurs de charge vont aussi venir rétablir l'équilibre électrique dans l'environnement proche du Fe^{3+}. Le CN des cations à faible force de champ ionique peut ainsi dépendre de leur rôle de modificateurs de réseau ou de compensateur de charge. Dans le cas du sodium par exemple, la RMN de l'^{23}Na a montré un changement de CN de 6-7 à 7-8 entre les silicates et les aluminosilicates de sodium (George & Stebbins, 1996). D'après l'étude de Lee & Stebbins (2003a), ce changement de CN est correlé à une augmentation des distances Na-O moyennes. La distance Na-NBO semble ainsi plus courte que la distance Na-BO dans les aluminosilicates de sodium.

Les propriétés physico-chimiques d'un silicate ou aluminosilicate fondu ou vitreux vont dépendre des proportions des différents éléments formateurs de réseau ou modificateurs/compensateurs de charges. L'effet des cations M (avec M = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}...) va dépendre de leur proportion et du rapport M/Al. En effet, les cations M vont pouvoir être compensateurs de charge de l'Al et modificateur du réseau si M/Al>1. Pour M/Al = 1, il semble qu'ils compensent presque exclusivement le déficit de charge de l'Al.

La discussion précédente inclut presque exclusivement l'Al en CN 4. De l'Al en CN 5 ($Al^{[5]}$) est cependant détecté dans les aluminosilicates d'alcalins et d'alcalinoterreux (Risbud *et al.* , 1987; Stebbins *et al.* , 2000; Toplis *et al.* , 2000; Neuville *et al.* , 2004a, 2006, 2007, 2008a, 2010). L'Al est aussi présent en CN 6 ($Al^{[6]}$) le long du binaire SiO_2-Al_2O_3 (Risbud *et al.* , 1987; Sato *et al.* , 1991). L'Al est en réalité un élément dit intermédiaire. Il est formateur de réseau en présence de compensateur de charge, mais s'il est excédentaire, pour M/Al < 1, il va avoir tendance à aller dans des coordinences plus élevées

que 4. L'effet de l'Al en CN 5 ou 6 sur les propriétés rhéologiques et thermodynamiques est encore mal connu. Il semblerait que les $Al^{[5]}$ soient des espèces transitoires à haute température favorisant la diffusion des NBO et l'échange de liaisons T-O-T (avec T= Si, Al en CN 4) (Stebbins, 1991; Stebbins *et al.* , 1992, 2000; Neuville *et al.* , 2007, 2008a). À Tg, l'augmentation de la concentration en $Al^{[5]}$ dans le domaine peralumineux [4] semble être reliée au déficit en cations compensateurs de charge. Sa présence augmente la connectivité du réseau, menant à une augmentation des Tg dans le domaine peralumineux (Neuville *et al.* , 2010). On pourra noter pour terminer que le fer Fe^{3+} est lui aussi un élément intermédiaire.

2.2.4 Polymérisation et composition chimique

L'introduction de modificateurs de réseau dans la silice pure augmente le rapport NBO/T et crée des espèces Q^n portant des NBO. On dit alors que le système est dépolymérisé. Les espèces Q^n ont pu être mises en évidence par les spectroscopies Raman et RMN (Mysen *et al.* , 1980b; Furukawa *et al.* , 1981; Mysen *et al.* , 1982; Murdoch *et al.* , 1985). La spectroscopie Raman permet d'observer qualitativement la présence des différentes espèces Q^n, mais son pouvoir quantitatif est limité de par les sections efficaces Raman variables des différentes espèces Q^n (Furukawa *et al.* , 1981). Mysen & Frantz (1993b) ont cependant montré qu'il était possible, pour les silicates vitreux, d'effectuer une calibration entre les spectroscopies Raman et RMN pour pouvoir quantifier la proportion des espèces Q^n à partir des spectres Raman. Dans les silicates d'alcalins, la spectroscopie RMN a permis de quantifier directement leur concentration en fonction du rapport M_2O/SiO_2 (avec M = Li, Na, K), comme le montre la figure 2.6 tirée de Maekawa & al. (1991b).

On observe sur cette figure que l'ajout de cations modificateurs entraîne une transformation des espèces Q^n en espèces Q^{n-1}. De plus, on remarque que, par exemple, la concentration en Q^3 à 35 mol% M_2O augmente dans l'ordre Li < Na < K. Les concentrations des différentes espèces Q^n pour des produits présentant le même rapport M_2O/SiO_2 dépendent donc de la force de champs du cation M. Celle-ci influence l'efficacité du cation à modifier le réseau. Dans le cas des silicates d'alcalins, il semble que plus le cation est gros, plus il favorise la dépolymérisation du réseau.

2.2.5 Cas des éléments ambivalents : exemple du fer

Le fer présente des propriétés particulières dans les silicates et aluminosilicates fondus et vitreux. C'est l'élément de transition le plus répandu et concentré dans les silicates liquides et vitreux, ainsi que dans les magmas et laves. Il affecte leurs propriétés et leurs structures de façon complexe en fonction de son état d'oxydation Fe^{3+}/Fe^{2+}. De ce fait, il a été extensivement étudié (surtout à l'aide de techniques spectroscopiques optiques et Mössbauer [voir par exemple Mysen *et al.* (1980, 1984); Montenero *et al.* (1986); Bingham *et al.* (1999)], mais aussi d'absorption de rayons X et Raman [voir par exemple Calas & Petiau (1983); Wilke *et al.* (2001); Magnien *et al.* (2004, 2008)]) et est utilisé comme un indicateur de l'état RedOX des verres et liquides silicatés.

4. On distingue dans le diagramme ternaire $(M^+,M^{2+}{}_{0.5})$-Al_2O_3-SiO_2 trois régions, ou « domaines » : lorsque le rapport $(M^+,M^{2+}{}_{0.5})/Al$ est supérieur à 1, on parle de domaine peralcalin ; lorqu'il est égal à 1, on parle de compositions tectosilicatés (tectosilicates vitreux ou fondus) ; et lorsqu'il est inférieur à 1, on distingue alors un troisième domaine dit peralumineux.

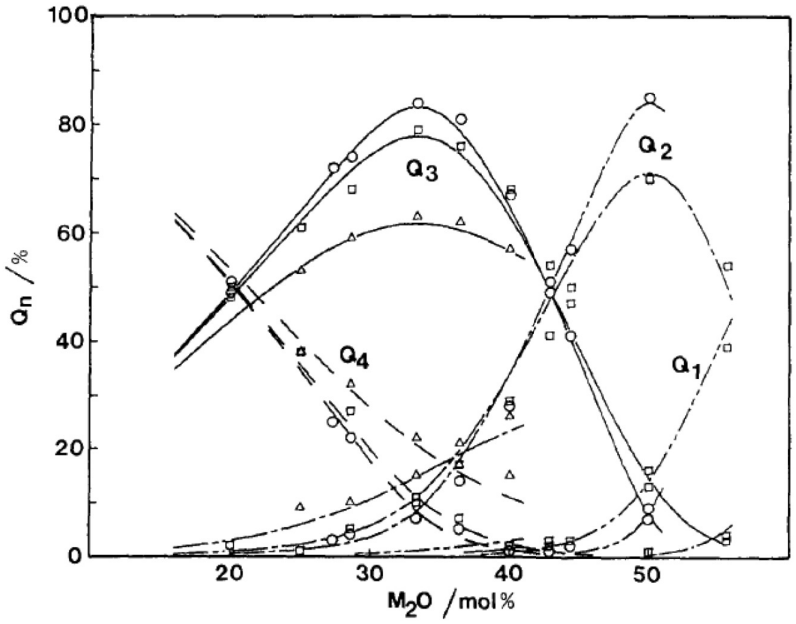


FIGURE 2.6: Distribution des espèces Q^n en fonction de la composition chimique de verres de silicate de Na (carrés), Li (triangles) et K (ronds). Maekawa *et al.* (1991b).

Dans les compositions naturelles, il est généralement admis que :

- Le fer ferreux, Fe^{2+}, est présent majoritairement en coordinence 4 à 6 avec une plus forte proportion de cations en CN 6, et agit comme un modificateur de réseau ou un compensateur de charge ;
- Le fer ferrique, Fe^{3+}, a un rôle de cation intermédiaire. Il peut être présent en coordinence 4 à 6 et jouera alors un rôle différent dans le réseau silicaté. Les précédentes études ont cependant montré que la coordinence 4 est majoritaire (voir revue de la thèse de Cochain, 2009).

L'équilibre d'oxydoréduction entre le Fe^{3+} et le Fe^{2+} dans un silicate fondu peut être décrit d'après les deux demi-équations RedOX suivantes :

$$Fe^{3+} + e^- \Longleftrightarrow Fe^{2+}, \tag{2.1}$$

$$O_2 + 4e^- \Longleftrightarrow 2O^{2-}. \tag{2.2}$$

En combinant les équations 2.1et 2.2, on peut réécrire :

$$4FeO + O_2 \Longleftrightarrow 2Fe_2O_3. \tag{2.3}$$

Pour un liquide de composition chimique donnée, la réaction 2.3 est contrôlée par la fugacité d'oxygène, la température et la pression (Fudali, 1965; Sack *et al.* , 1980; Kilinc *et al.* , 1983; Kress & Carmichael, 1988, 1991). Une augmentation de la température déplace l'équilibre RedOX vers les espèces réduites, puisqu'elle favorise la réaction endothermique d'après la loi de Van't Hoff (Schreiber, 1986). Une augmentation de la fO_2 favorise la stabilisation de l'espèce oxydée : on observe une relation linéaire entre le rapport RedOX et la fugacité d'oxygène à la puissance n/4 (Schreiber, 1986; Kress & Carmichael, 1988). Outre ces paramètres, la composition chimique du liquide influence la réaction 2.3

en changeant notamment l'activité des ions O^{2-} (basicité du verre ou liquide) et les coefficients d'activités des éléments multivalents. La force de champ ionique des cations modificateurs ou compensateurs influence elle aussi le rapport RedOX du fer.

2.3 Propriétés thermodynamiques et rhéologiques

Comme nous venons de le voir, la structure des aluminosilicates et silicates fondus et vitreux varie en fonction de leur composition chimique. Ceci va influencer leurs propriétés thermodynamiques et rhéologiques. La viscosité est un paramètre très important, à la fois pour l'industrie et pour les sciences de la terre. Elle détermine la mobilité des silicates et aluminosilicates fondus, et infuence par exemple les vitesses de remontée des magmas ainsi que leur façon de dégazer, mais aussi la température de travail des silicates fondus dans le domaine industriel verrier.

2.3.1 Viscosité des silicates fondus

i) Température et composition chimique

La viscosité est définie comme étant la résistance qu'oppose un fluide à sa déformation sous l'action d'une contrainte (cisaillante ou normale) :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}}, \tag{2.4}$$

avec η la viscosité en Pa.s, σ la contrainte en Pa et $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation. On peut aussi exprimer la viscosité en Poise (unité CGS), avec la correspondance 1 Pa.s = 10 Poises. Le système international étant le Pa.s, nous préférerons son utilisation dans la suite.

Le premier facteur influençant fortement la viscosité d'un liquide est la température (Fig. 2.7). En effet, l'apport d'énergie thermique (énergie d'activation) permet de franchir les barrières énergétiques s'opposants aux mouvements atomiques. On peut utiliser une relation d'Arrhenius pour mieux comprendre ce phénomène :

$$\eta = A \exp(\triangle H_\eta / RT), \tag{2.5}$$

avec A un terme pré-exponentielle, $\triangle H_\eta$ l'enthalpie d'activation, T la température en Kelvin et R la constante des gaz parfaits. L'équation 2.5 indique que la viscosité d'un liquide va dépendre de son enthalpie d'activation (du mouvement visqueux) et de sa température. Cette relation prévoit des variations linéaires de la viscosité en fonction de la température, si l'on associe à une composition chimique une seule enthalpie d'activation. Cette relation linéaire est généralement observée à haute température, pour des viscosités entre 10^0 et 10^5 Pa.s (Fig. 2.7).

On observe sur la figure 2.7 que plus la teneur en Na_2O est élevée dans un silicate de Na, plus sa viscosité diminue. Ceci est en accord avec la structure du silicate devenant de plus en plus dépolymérisée au fur et à mesure de l'introduction de cations modificateurs de réseau Na^+. Sur une gamme de température étendue (de Tg au dela du liquidus), on observe un comportement non arrhénien de la

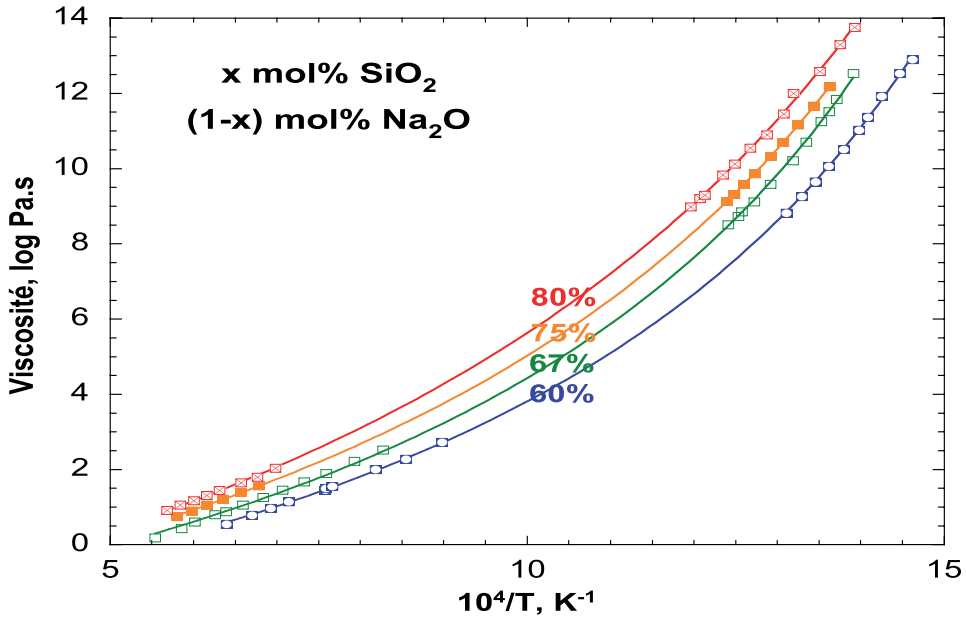


FIGURE 2.7: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) de silicates de sodium. Données à 60, 67 et 80 mol% SiO_2 : Neuville (2006) ; données à 75 mol% SiO_2 à basses températures : cette étude, et à hautes températures : Bockris *et al.* (1955). Les courbes sont des ajustements TVF des mesures (voir équation 2.6).

viscosité (Fig. 2.7). L'énergie d'activation du mouvement visqueux de l'équation 2.5 varie donc avec la température.

Ce comportement non-arrhénien est flagrant lorsque l'on regarde la figure 2.8. L'évolution de la température des liquides mène à des variations de viscosité de plusieurs ordres de grandeurs. De plus, la figure 2.8 montre des changements de viscosité très forts en fonction de la composition chimique du liquide. À température égale (e.g. $\sim 1400\,K$), plus de 10 ordres de grandeurs séparent la viscosité de la silice pure SiO_2 de celle du disilicate de sodium Na_2O-$2SiO_2$ (Fig. 2.8). L'introduction d'éléments modificateurs de réseau comme les cations alcalins ou alcalinoterreux mène à une forte diminution des enthalpies d'activation du mouvement visqueux et donc des viscosités. On remarque aussi sur la figure 2.8 que le caractère non-arrhénien de la viscosité dépend de la composition chimique du liquide. En effet, la silice présente un comportement très faiblement non-arrhénien alors que les disilicates (NS2) et trisilicates (NS3) de sodium fondus ont des énergies d'activation variant fortement avec la température et donc des comportements fortement non-arrhéniens. Pour interpoler les mesures de viscosité sur une plage étendue de température et prendre en compte le comportement non-arrhénien de leurs variations, on peut utiliser l'équation empirique de Tamman-Vogel-Fulcher (TVF). Elle relie la viscosité à la température de la façon suivante :

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T - T_1)}, \tag{2.6}$$

avec A, B et T_1 des paramètres ajustables (voir les courbes des figures 2.7 et 2.8 qui sont des ajustements TVF des mesures). Bien qu'elle soit empirique et n'apporte pas de réelle information quant à la thermodynamique ou la structure du réseau, le paramètre T_1 est fortement sensible à la

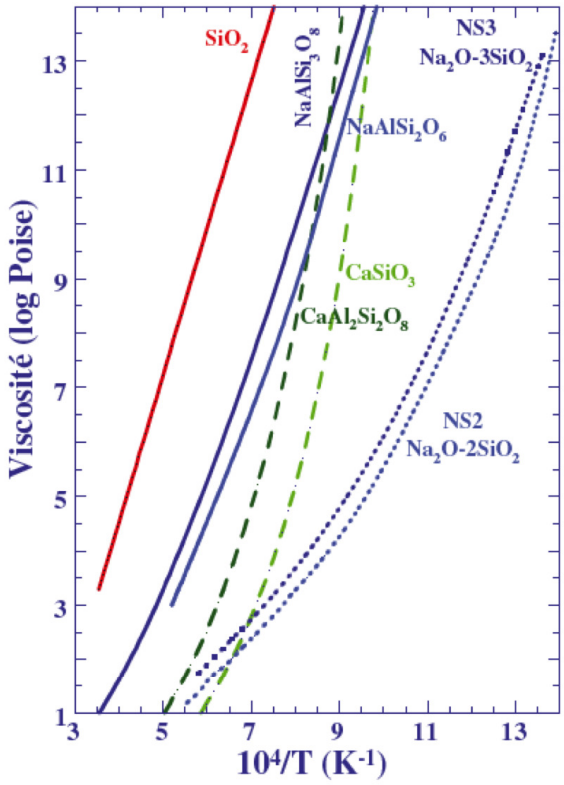


FIGURE 2.8: Log de la viscosité (en Poises, 10 Poises = 1 Pa.s) en fonction de la température réciproque (K^{-1}) de quelques liquides silicaté et aluminosilicatés. Neuville *et al.* (2010).

composition chimique. Il est similaire à la température de Kauzmann T_K où l'entropie configurationnelle d'un silicate fondu serait nulle (voir Sipp *et al.* , 2001 et références citées). L'équation TVF permet de très bien reproduire les variations de viscosité des silicates et aluminosilicates fondus sur l'intervalle $\sim$ 0 - $\sim$ 13 log Pa.s. À des viscosités plus élevées ou plus basses, elle ne permet cependant pas de reproduire les données (Doremus, 2002).

L'évolution de la viscosité des silicates fondus en fonction de leur composition chimique est correlée avec l'évolution de la distribution des espèces Q^n, comme présentée sur la figure 2.6. De plus, pour une composition chimique constante, cette distribution est fonction de la température. On observe une dissociation des espèces Q^n lorsque la température augmente d'après la relation (Stebbins, 1988; Mysen, 1990; McMillan *et al.* , 1992) :

$$2Q^n \Longleftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}. \tag{2.7}$$

Une localisation des NBO et des BO semble donc favorisée par la température. Il faut toutefois prendre garde à ce formalisme. Il donne une vision relativement statique des phénomènes d'échanges de NBO et de liaisons Si-O-Si permettant le mouvement visqueux (Bockris *et al.* , 1955; Farnan & Stebbins, 1990; Doremus, 2002), or la durée de vie d'une espèce tétraédrique est de quelques microsecondes à haute température (Farnan & Stebbins, 1990). De plus, l'observation de $Si^{[5]}$ et $Al^{[5]}$ à haute température (Stebbins, 1991; Florian *et al.* , 2007; Neuville *et al.* , 2008b) indiquerait que ces espèces intermédiaires interviennent aussi dans le mouvement visqueux du réseau, favorisant les échanges de

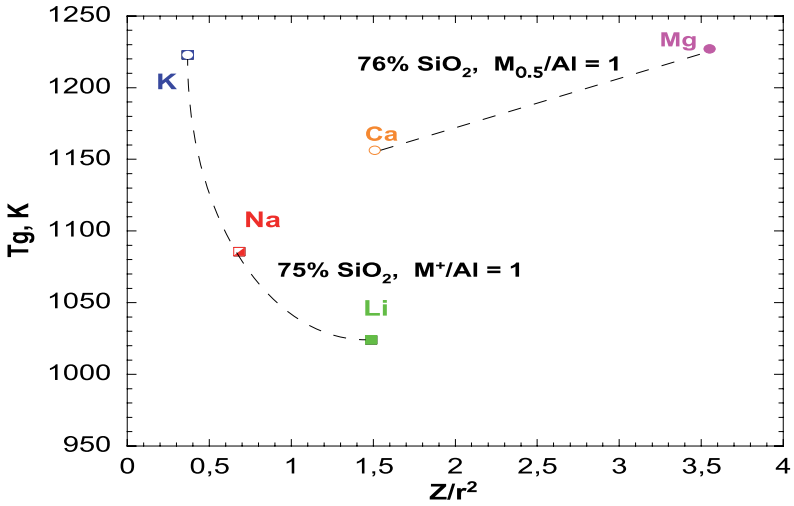


FIGURE 2.9: Température de transition vitreuse (K), mesurée à partir des données de viscosité de tectosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux (M^+/Al et $M^{2+}/2Al = 1$) contenant 75 à 76 mol% SiO_2, reportée en fonction de leur force de champ ionique Z/r^2 ($Å^{-2}$). Ce dernier a été déterminé à partir des rayons ioniques de Whittaker & Muntus (1970) pour des coordinences CN de : K^+ = 9-10, Na^+ = 7, Li^+ = 6, Ca^{2+} = 7 et Mg^+ = 6 (valeurs de CN de Neuville *et al.* , 2004c; Cormier & Neuville, 2004; Brown Jr *et al.* , 1995).

liaisons T-O-T. La présence de ces espèces serait importante surtout pour des compositions très polymérisées comme la silice ou l'albite [5] $NaAlSi_3O_8$ fondue par exemple. L'observation d'un minimum de viscosité de $Ca_3Al_2Si_6O_{18}$ fondu à environ 4 GPa, correlé avec une concentration maximale d'espèces $Al^{[5]}$ (Allwardt *et al.* , 2007) semble confirmer le comportement d'espèces transitoires des $Al^{[5]}$. La formation de complexes intermédiaires, de plus ou moins grandes tailles selon la température et la composition chimique, serait alors un mécanisme permettant l'échange de liaisons et le mouvement visqueux du liquide (Farnan & Stebbins, 1990, voir aussi Richet, 2009a et références citées). D'après Neuville et al. (2008b), ce mécanisme serait particulièrement efficient dans les compositions très polymérisées (tectosilicates fondus), où l'$Al^{[5]}$ serait alors un élément clé du mouvement visqueux du réseau tétraédrique surcontraint.

On remarque sur la figure 2.9 que, à une teneur en silice constante, la Tg (et donc la viscosité de 10^{12} Pa.s) dépend fortement du cation modificateur de réseau. Le rapport Z/r^2 de ces cations influence leur interaction avec le réseau silicaté, comme observé auparavant pour la distribution des espèces Q^n (Fig. 2.6). La comparaison des viscosités des produits $NaAlSi_3O_8$ et Na_2O-$3SiO_2$ sur la figure 2.8 indique de plus que, à teneur en silice constante, la présence d'Al^{3+} va polymériser le réseau et augmenter la viscosité. Le changement de rôle du cation M (ici le Na^+) de modificateur à compensateur de charge de l'Al^{3+} ainsi que la formation de liaisons Si-O-Al explique cette augmentation de viscosité. La distribution des espèces Q^n va elle aussi être influencée par la présence d'Al^{3+} (Mysen & Frantz, 1994a; Mysen, 1995, 1999).

5. Dans la suite, le lecteur pourra lire « albite » écrit avec une majuscule lorsque nous parlerons du minéral, ou avec une minuscule lorsque nous parlerons de l'aluminosilicate fondu ou vitreux qui a la même composition chimique.

ii) Éléments volatils et pression

La présence d'éléments volatils comme l'eau ou le CO_2 dans un silicate fondu modifie sa structure et ses propriétés rhéologiques. Les éléments volatils ont un intérêt géologique fort. En effet, un magma ou une lave contient avant son dégazage des volatils majeurs tels que H_2O et CO_2 ou mineurs comme SO_2, H_2S, HF ou encore Cl. Or ces éléments volatils, et en particulier l'eau qui est présente en forte concentration dans les magmas, sont le moteur des éruptions volcaniques.

La présence d'eau influence très fortement la Tg et donc la viscosité des silicates fondus. L'ajout d'eau diminue celle-ci de plusieurs ordres de grandeur (Richet *et al.* , 1996; Whittington *et al.* , 2001, 2004, 2008, 2009). L'eau diminue de plus le volume molaire des verres, affectant ainsi leur densité (Richet *et al.* , 2000). Elle est présente dans les verres sous forme moléculaire (H_2O_{mol}) et de radicaux hydroxyls (OH) liés au réseau cationique du verre ou du silicate fondu (Stolper, 1982). L'ajout d'eau dans un silicate fondu va provoquer la rupture de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, dépolymérisant ainsi son réseau en formant des liaisons Si-OH ou Al-OH. On peut résumer son effet sur la silice avec la réaction qui suit (Moulson & Roberts, 1961) :

$$SiO_2 + H_2O \Longleftrightarrow Si - OH \cdots OH - Si, \tag{2.8}$$

avec $\cdots$ une liaison hydrogène et $-$ une liaison covalente. L'eau a donc un rôle de modificateur de réseau. Son effet est cependant complexe et fonction de la composition de base du silicate fondu : elle diminue beaucoup plus fortement la viscosité des compositions riches en silice (voir les Tg des granite et rhyolite de la figure 2.10) que celle des compositions plus pauvres en silice, et plus riches en alcalins/alcalino-terreux et alumine (andésite et basalte de la figure 2.10).

Son effet sur la viscosité est très fort lorsque sa concentration est inférieure à ∼1.5 pds%. Ceci se remarque sur la figure 2.10 où l'on observe une forte courbure des courbes de Tg en dessous de 1.5 pds% H_2O, puis pour les verres de basalte et d'andésite contenant jusqu'à 3.5 pds% d'eau on remarque que la pente de la courbe diminue au dessus de ∼1.5 pds% H_2O. À des concentrations supérieures à ∼1.5 pds%, l'eau influence moins fortement la viscosité. Ceci provient du fait que, à faibles concentrations, l'eau est majoritairement présente sous forme OH, alors qu'à fortes concentrations les espèces H_2O_{mol} sont majoritaires. Cette proportion change de plus avec la température : la présence d'OH est favorisée à haute température par rapport aux molécules H_2O_{mol} (Nowak & Behrens, 1995; Sowerby & Keppler, 1999).

Sur les silicates fondus de compositions complexes, contenant de l'alumine et des éléments alcalins/alcalinoterreux, l'effet de l'eau est plus complexe que le laisse entendre l'équation 2.8. Des résultats récents de RMN 1D et 2D des noyaux ^{1}H, ^{27}Al et ^{29}Si ont montré que les groupements OH peuvent s'associer aux éléments formateurs de réseau (Si,Al) et dépolymériser le réseau du silicate fondus, ou bien former des liaisons avec les cations modificateurs comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} (Xue & Kanzaki, 2004, 2007, 2008). Dans ce dernier cas, les OH ne joueraient plus un rôle de modificateur, et favoriseraient même la polymérisation du réseau en complexant les cations modificateurs de réseau.

Bien que complexe d'un point de vue structural, l'effet de l'eau sur la viscosité des silicates fondus commence à être bien contraint, grâce aux mesures effectuées sur une gamme étendue de compositions chimiques (voir par exemple Richet *et al.* , 1996; Holtz *et al.* , 1999; Whittington *et al.* , 2000, 2001;

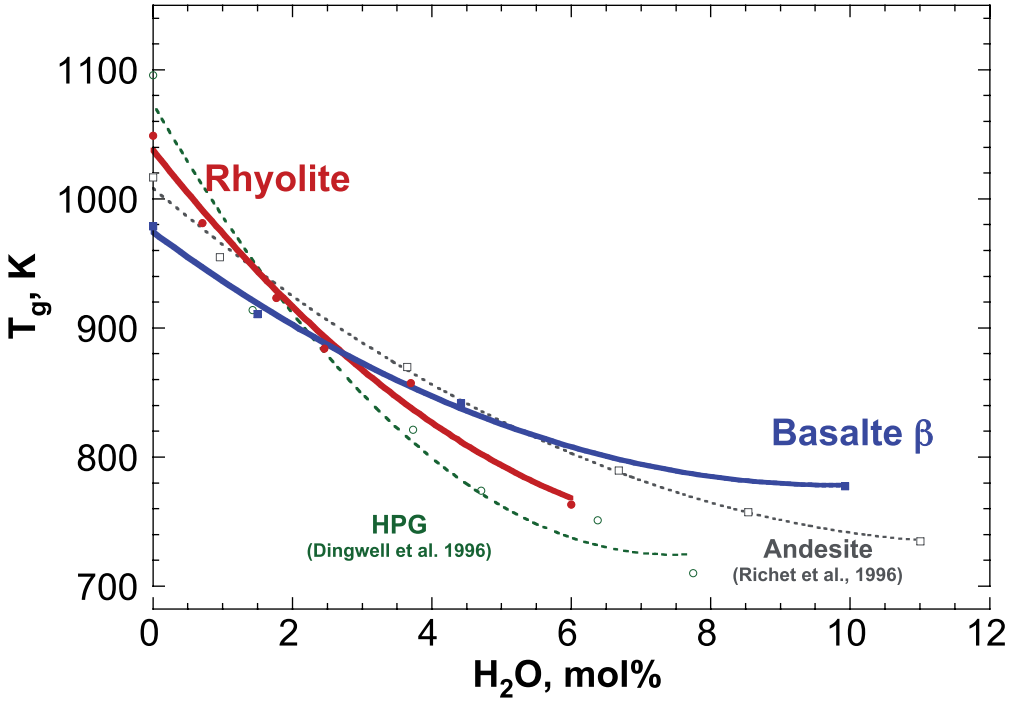
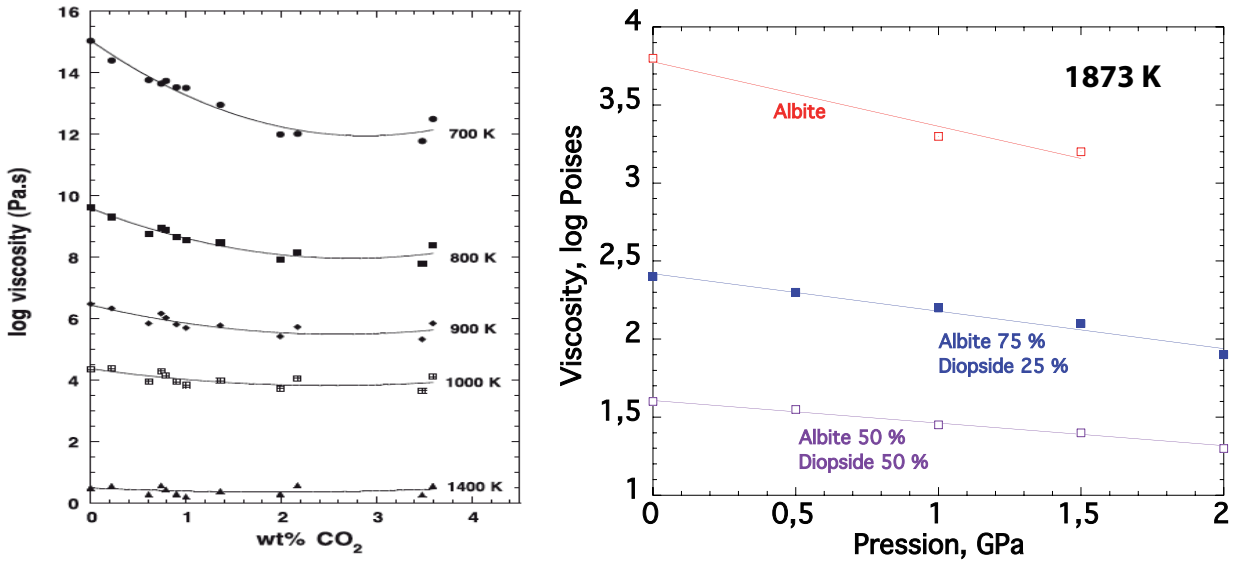


FIGURE 2.10: Tg de différents silicates fondus hydratés en fonction de leur teneur en eau. HPG : Haplogranite, Dingwell *et al.* (1996) ; Andesite, Richet *et al.* (1996) ; Rhyolite et Basalte, cette étude.

Romano *et al.* , 2003; Giordano *et al.* , 2004a,b; Whittington *et al.* , 2004; Misiti *et al.* , 2006; Poe *et al.* , 2006; Whittington *et al.* , 2008; Giordano *et al.* , 2009; Whittington *et al.* , 2009; Misiti *et al.* , 2011). On pourra, pour une composition proche, utiliser ces données expérimentales pour estimer l'effet de l'eau sur le silicate fondu étudié si aucune mesure n'est disponible. Il faut cependant prêter attention à la qualité des données proposées, particulièrement proche de T_g où l'effet de l'eau est très fort. Certaines études ne proposent que deux à trois données de viscosité proche de Tg mesurées par micropénétration, une technique donnant des erreurs plus fortes que l'écrasement utilisé à l'IPGP par exemple ($\sigma_{micropénétration} \geq 0.1$ log Pa.s $> \sigma_{fluage} = 0.03$ log Pa.s)(voir données de Misiti *et al.* , 2011 par exemple). On favorisera si possible l'utilisation de mesures couvrant 3 à 4 ordres de grandeurs, qui permettent d'obtenir une estimation précise des variations de la viscosité en fonction de la température et de la teneur en eau. En l'absence de mesures ou de données sur un silicate proche de la composition étudiée, les modèles de Hui et Zhang (2007) et Giordano et al. (2008) peuvent permettre de prendre en compte l'effet de l'eau. On pourra les utiliser en vérifiant au préalable, avec des données de la littérature par exemple, s'ils sont adéquats pour la gamme de composition étudiée.

L'effet du CO_2 a été moins étudié que celui de l'eau en raisons des difficultés expérimentales rencontrées pour synthétiser des échantillons ayant à la fois une taille suffisante (plusieurs centimètres) pour effectuer des mesures de viscosité et une teneur en CO_2 homogène. Les quelques données existantes concernent des liquides d'albite, de sanidine et de mélilite sodique à haute pression et haute température (Brearley & Montana, 1989; White & Montana, 1990). Bourgue & Richet (2001) ont réussi à synthétiser des silicates de potassium contenant différentes proportions de CO_2 dissous en les chauffant à différentes températures, dans le but d'éviter la décarbonation totale des produits. Comme



(a) (b)

FIGURE 2.11: a) Viscosité d'un verre $KS_{1.3}$ (56.9 mol% SiO_2, 43.1 K_2O) en fonction de la teneur en CO_2 en poids% (Bourgue & Richet, 2001). b) Viscosité en log Poises en fonction de la pression en GPa de quelques aluminosilicates fondus. Données de Brearley *et al.* (1986).

pour l'eau, il est possible de mesurer leur viscosité proche de T_g sans exsolution du CO_2. Les données montrent une diminution de la viscosité lors de l'augmentation de la teneur en CO_2 (Fig. 2.11a). Cette effet est néanmoins beaucoup moins fort que celui de l'eau.

Il est nécessaire de considérer que les magmas contiennent généralement une proportion inférieure à 0.1 pds% de CO_2 dissous avant leur dégazage, alors qu'elles peuvent contenir jusqu'à 5 à 6 pds% d'eau. Celle-ci affecte beaucoup plus fortement les propriétés rhéologiques du magma. D'après Morizet et al. (2007), l'effet du CO_2 peut donc être négligé en première approximation dans l'estimation de la viscosité d'un aluminosilicate fondu.

Concernant les autres éléments volatils, peu de données expérimentales existent. Les études sur le fluor et le chlore montrent que leur impact sur la structure et la viscosité des silicates fondus est complexe et dépend de leur composition (Dingwell & Mysen, 1985; Giordano *et al.* , 2004a; Zimova & Webb, 2006, 2007). À l'heure actuelle, les données disponibles ne permettent pas encore de modéliser correctement leur influence sur les laves à l'heure actuelle. Ces éléments sont cependant présents en faibles proportions, sauf dans certains cas extrêmes (voir Giordano *et al.* , 2004a et références citées). On pourra donc, comme le CO_2, les négliger dans le calcul de la viscosité de la lave sans affecter les résultats finaux d'erreurs très importantes.

Un autre facteur particulièrement important dans un contexte géologique est la pression, qui va évoluer de la source des magma à la surface. Il est donc nécessaire d'envisager l'effet que peut avoir la pression sur ses propriétés rhéologiques dans le cadre de la modélisation de la viscosité. Les données expérimentales obtenus sur des silicates fondus de compositions simples montrent une diminution de la viscosité lors de l'augmentation de pression (Fig. 2.11b). Cet effet est dépendant de la composition chimique du silicate fondu (Fig. 2.11b). L'effet de la pression est cependant à pondérer, puisque n'in-

fluençant significativement la viscosité qu'à partir de pressions supérieures à 1 GPa. Ceci correspond à une profondeur dans la croûte terrestre de plus de 10 Km. Dans le cas d'applications volcanologiques, on pourra donc prendre ou non en compte la pression en fonction de la profondeur des réservoirs magmatiques. Pour des profondeurs inférieures ou égales à 10 km, on négligera l'effet de la pression sur la viscosité. Par contre, la pression va surtout influencer indirectement la viscosité dans les édifices volcaniques par le biais de son impact sur la solubilité des gaz dissous dans les magmas. Il faudra donc plutôt étudier les relations entre pression, solubilité et concentration en éléments volatils et notamment en eau dans les magmas, et prendre en compte tout changement de la teneur en volatils afin de modéliser correctement les variations de leurs propriétés rhéologiques entre le réservoir magmatique et la surface.

2.3.2 Propriétés thermodynamiques

En fonction de sa composition chimique, un silicate fondu ou vitreux présente des propriétés thermodynamiques différentes. Celles-ci dictent l'efficacité des transferts de chaleur et d'énergies, et reflètent macroscopiquement sa structure moléculaire. Leur étude a donc été un but important dans le domaine des verres et silicates fondus, mais aussi de la magmatologie. Les mesures calorimétriques sont par exemple la voie d'accès la plus directe aux propriétés que sont la capacité calorifique à pression constante et l'entropie d'un cristal, d'un verre ou d'un silicate fondu. La capacité calorifique à pression constante, C_p, est reliée à l'enthalpie H et l'entropie S par :

$$C_p = (\partial H/\partial T)_P, \tag{2.9}$$

et

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_P, \tag{2.10}$$

ou encore :

$$H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^{T} C_p dT, \tag{2.11}$$

et

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^{T} (C_P/T) dT. \tag{2.12}$$

À pression constante, les calorimètres mesurent lors des expériences une quantité de chaleur $H(T) - H(T_0)$ issue d'une variation de température $T - T_0$ de l'échantillon. Différents types de calorimètres existent (voir thèse de Richet [1982] pour une description des différents appareils cités ci-dessous). Les calorimètres adiabatiques permettent de connaître les Cp avec des erreurs inférieures à 0.1% de la très basse température (quelques K) à 300 K, en mesurant l'élévation de la température de l'échantillon, $T - T_0$, provoquée par l'apport d'une énergie connue, $H(T) - H(T_0)$. Le calorimètre est placé dans une enceinte, dont la température est modifiée en permanence pour être constamment égale à celle du calorimètre. Dans ces conditions, il n'y a donc pas d'échanges thermiques entre calorimètre et envi-

ronnement. Les calorimètres DSC (Differential Scanning Calorimetry) permettent d'avoir des mesures entre environ 300 et 1000 K, avec des erreurs inférieures à 1%, en effectuant une analyse thermique différentielle. Enfin, les calorimètres de chutes mesurent les Cp de l'ambiante à plus de 2200 K avec des erreurs inférieures à 0.1%. On chauffe l'échantillon à une température T voulue, que l'on peut mesurer précisément, et on le fait chuter dans le calorimètre auquel il cède de la chaleur, $H(T) - H(T_0)$, en s'équilibrant avec lui à la température T_0.

Ces différentes techniques présentent chacunes leurs propres avantages et inconvénients (rapidité d'acquisition, facilité de mise en oeuvre versus précision...). Elles sont complémentaires et permettent au final de mesurer les Cp des silicates cristallisés, vitreux et fondus. La détermination des enthalpies de fusion $\triangle S_f$ est nécessaire pour déterminer l'entropie de configuration d'un verre par exemple, à l'aide du cycle thermodynamique que nous verrons dans quelques lignes. Les $\triangle S_f$ sont déterminées à partir des enthalpies $\triangle H$ de solution des cristaux, mesurées dans un calorimètre de type Calvet par exemple (voir Richet *et al.* , 1990) permettant de connaître les variations de température d'un fluide causées par la dissolution de l'échantillon dans celui-ci.

Pour les verres, les Cp (notés Cp_g par la suite) sont en général des fonctions additives de la composition chimique de la forme (Stebbins *et al.* , 1984; Richet & Bottinga, 1986; Richet, 1987) :

$$Cp_g(T) = \sum_i x_i Cp_i(T), \tag{2.13}$$

où x_i et Cp_i sont respectivement les fractions molaires et capacités calorifiques partielles molaires des oxydes i. Les valeurs proposées dans Richet (1987) permettent en particulier de reproduire les expériences avec une erreur inférieure à $\sim \pm 1\%$. L'équation

$$Cp_i(T) = a_i + b_i T + \frac{c_i}{T^2} + \frac{d_i}{T^{1/2}}, \tag{2.14}$$

où a_i, b_i, c_i et d_i sont des valeurs partielles molaires pour les oxydes i permet de calculer les Cp partielles molaires et d'utiliser l'équation 2.13 pour calculer la capacité calorifique du verre à la température T. À Tg, les capacités calorifiques isochores (Cv) des silicates vitreux tendent toutes vers une même limite : la limite de Dulong-Petit égale à $3R/g-at.$ avec R la constante des gaz parfaits, soit 24.9 J.g-at.$^{-1}$ (Richet & Bottinga, 1986; Richet, 1987). Pour les silicates et aluminosilicates, $Cp \simeq Cv$, ce qui permet de calculer la Cp_g d'un verre à Tg à l'aide de cette limite avec une erreur de $\pm 3\%$ (Richet, 1987).

La capacité calorifique d'un verre est vibrationnelle, *id est* elle représente la capacité des atomes du verre à transformer un apport d'énergie thermique en énergie cinétique (mouvement de vibration). La limite de Dulong-Petit est une limite harmonique pour les solides cristallins ou amorphes présentant un réseau moléculaire fort. Lorsque l'on passe la Tg, cette limite harmonique est dépassée, et les atomes vont échantillonner d'autres configurations (voir figure 2.3, page 21). Il en résulte l'apparition d'un terme de configuration dans la Cp du liquide, engendrant un saut de Cp lors du passage du verre au silicate fondu à Tg (Fig. 2.25).

La capacité calorifique du liquide Cp_l est donc fonction des termes vibratoires et configurationnels Cp^{vib} et Cp^{conf} :

$$Cp_l(T) = Cp^{vib}(T) + Cp^{conf}(T). \tag{2.15}$$

Comme $Cp^{vib}(T) = Cp_g(T_g)$, $Cp^{conf}(T)$ est donc égal à la différence ΔCp entre le verre à Tg et le liquide à T (Richet, 1984; Richet & Bottinga, 1986) :

$$Cp^{conf}(T) = \Delta Cp = Cp_l(T) - Cp_g(Tg). \tag{2.16}$$

Ceci présuppose que le saut des capacités calorifiques observé à Tg entre le verre et le liquide ne provient que de l'apparition de Cp^{conf}. Goldstein (1976) a proposé que le saut de Cp observé pouvait aussi contenir des contributions provenant de : -i) changements des fréquences de vibration, -ii) de changements de l'anharmonicité des vibrations, et -iii) du nombre de degrés de liberté de relaxation secondaire. Ces contributions devraient se refléter dans la dépendance de Cp_l^{vib} en fonction de la température, et donc de Cp_g pour des verres ayant la même composition chimique mais des histoires thermiques différentes. Ceci n'est cependant pas expérimentalement observé. En effet, Richet et al. (1986) n'ont observé aucune différence de Cp_g pour des verres de diopside, de composition $(CaMg)SiO_3$, ayant des températures fictives différentes, sauf à des températures inférieures à 40K où est observé le pic de Boson. Dans leur revue des propriétés thermodynamiques des silicates vitreux et fondus, Richet & Bottinga (1986) indiquent ainsi que des silicates vitreux de même composition mais ayant des Tg différantes de plus de 100K (vitesses de trempes différentes) présentent des enthalpies mesurées égales à 1 ‰ près, soit dans la barre d'erreurs des mesures. Les Cp_g sont donc égaux pour des verres ayant des températures fictives différentes d'une centaine de degrés. Ceci semble impliquer que la Cp_l^{vib} est constante et égale à $Cp_g(T_g)$, bien que l'intervalle de températures fictives étudié par Richet & Bottinga (1986) soit restreint. Cp^{conf} peut donc être estimée à partir de l'équation 2.16.

Les variations de Cp_l, et donc de Cp^{conf}, peuvent dépendre linéairement [6] de la composition chimique et être indépendantes de la température, comme observé pour les silicates de Li, Na, Ca, Mg et Sr par exemple (Richet & Bottinga, 1985). Les déviations à l'additité des Cp_l sont cependant observées en présence d'aluminium, mais aussi dans le cas des silicates de potassium (voir Richet & Bottinga, 1985; 1986). De plus, les Cp_l des tectosilicates d'alcalins dépendent de la température (Richet & Bottinga, 1984; 1985). Les variations de Cp_l peuvent donc être complexes en fonction de la composition chimique du liquide. Nous discuterons plus en détails dans la section 2.5 les Cp_g et les Cp_l des aluminosilicates d'alcalins.

À l'aide des mesures (ou d'un modèle) des Cp d' un verre, d' un liquide et d'un cristal de même composition, il est possible de connaitre l'entropie de configuration $S^{conf}(T_g)$ du liquide, égale à l'entropie résiduelle du verre $S_g(0)$ à 0K, à l'aide de la relation suivante (Richet, 1984) :

$$S^{conf}(T_g) = S_g(0) = \int_0^{T_f} Cp_c(T)dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_g} Cp_l(T)dT + \int_{T_g}^{0} Cp_g(T)dT, \tag{2.17}$$

avec $Cp_c(T)$ la capacité calorifique de la phase cristalline à la température T, T_f sa température de fusion et ΔS_f son entropie de fusion. La connaissance de l'entropie de configuration à T_g permet de

6. On entend ici que la Cp_l du liquide est une fonction additive de sa composition chimique, comme supposé dans le modèle de Richet & Bottinga (1985).

calculer l'entropie de configuration du liquide à T :

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT, \tag{2.18}$$

en calculant ΔC_p à l'aide de l'équation 2.16. L'entropie de configuration d'un silicate vitreux va varier fortement en fonction de sa composition chimique, et reflète le « désordre » structural dans le verre : distribution des angles de liaisons et des distances interatomiques, mélange d'éléments chimiques différents, etc. En augmentant la température, elle va augmenter plus ou moins fortement, toujours en fonction de la composition chimique. La détermination de cette entropie de configuration nécessite donc de prime abord l'étude d'un cristal à fusion congruente. Une autre méthode est d'utiliser les mesures de viscosité et de capacité calorifique des verres et liquides pour estimer S_c (Richet & Bottinga, 1983; Richet, 1984).

2.3.3 Théorie d'Adam et Gibbs des processus de relaxation

Adam & Gibbs (1965) ont proposé une théorie basée sur la cinétique moléculaire pour rendre compte des processus de relaxation dans les liquides. Cette théorie couple l'entropie d'un système et le temps, deux concepts fondamentaux en physique (Dyre *et al.* , 2009). Elle permet de relier directement viscosité et entropie des silicates fondus et vitreux (Richet, 1984). Considérons une petite région, un sous-système, dans un liquide de taille z (i.e. le nombre d'atomes ou molécules qu'elle contient). La théorie d'Adam & Gibbs (1965) est basée sur le calcul de la probabilité de réarrangement de ce sous-système en fonction de z et de la température T. Considérons N^+, le nombre de sous-systèmes de taille z dans un état permettant leur réarrangement, N^- ceux ne le pouvant pas, et N_t le nombre total de sous-systèmes dans le liquide (volume ou masse considéré). La probabilité W_T qu'un réarrangement coopératif du liquide s'effectue est proportionnelle à N^+/N_t, et égale à :

$$W_T = A \exp[\frac{-z\triangle\mu}{k_B T}], \tag{2.19}$$

avec A une constante pré-exponentielle, k_B la constante de Boltzmann, T la température et $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre les particules dans les sous-systèmes N^+ pouvant se réarranger et celles dans les sous-systèmes N^- ne le pouvant pas. Physiquement, $\Delta\mu$ est la barrière de potentiel chimique s'opposant au réarrangement atomique. Adam et Gibbs ont ainsi considéré une population N^+ de sous-systèmes ayant des tailles z différentes. Numériquement, ceux appartenant à la population présentant la taille la plus petite z^* seront prédominants. La probabilité moyenne $\overline{W_T}$ de réarrangement est alors :

$$\overline{W_T} = \sum_{z=z^*}^{\infty} A[\exp(\frac{-\Delta\mu}{k_B T})]. \tag{2.20}$$

Numériquement, les valeurs associées à z^* seront prédominantes, ce qui nous permet de simplifier l'expression précédente en :

$$\overline{W_T} = A \exp(\frac{-z^*\Delta\mu}{k_B T}). \tag{2.21}$$

Le réarrangement du liquide est donc essentiellement contrôlé par les régions présentant la plus petite taille critique z^*. L'entropie de configuration S_c de notre système global, composé de N_t sous-systèmes, est alors égale à :

$$S_c = N_t s_c, \tag{2.22}$$

où s_c est l'entropie de configuration des sous-systèmes. Elle est égale au logarithme du nombre moyen de configurations disponibles W_c^{1/N_t} du système ayant une énergie interne moyenne donnée :

$$s_c = k_B \ln(W_c^{1/N_t}). \tag{2.23}$$

Si l'on considère une mole de liquide, on a alors la relation suivante :

$$s_c = k_B \ln(W_c^{z/N_A}), \tag{2.24}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro. L'équation 2.21 présuppose que les sous-systèmes de taille critique z^* gouvernent le réarrangement moléculaire. Ces sous-systèmes possèdent une entropie de configuration dite critique s_c^*. Elle est égale à :

$$s_c^* = k_B \ln(W_c^{z^*/N_A}), \tag{2.25}$$

que l'on peut réécrire comme

$$s_c^* = k_B (\frac{z^*}{N_A}) \ln(W_c). \tag{2.26}$$

Cette équation implique qu'à température et pression constantes (i.e. pour W_c fixé), l'entropie de configuration s_c^* d'un sous-système croit directement en fonction de sa taille. On remarque aussi que plus la température diminue, plus W_c décroit et donc s_c^* aussi. Conjointement, z^* augmente. Théoriquement, si $W_c \to 1$, alors $s_c^* \to 0$ et $z^* \to N_A$. Le système possède alors un seul sous-système, et l'on a alors $N_t \to 1$. Dans cette configuration, aucun mouvement n'est alors possible et l'entropie de configuration macroscopique S_c est alors nulle (Bottinga & Richet, 1996). Adam et Gibbs arrivent ainsi finalement à formuler l'expression de l'entropie de configuration macroscopique d'une mole de liquide comme étant égale à :

$$S^{conf} = \frac{N_A}{z^*} s_c^*. \tag{2.27}$$

S^{conf} est donc dirigée par les entropie et taille critiques des sous-systèmes s_c^* et z^*. On peut exprimer cette taille critique en manipulant l'équation précédente pour obtenir :

$$z^* = \frac{N_A}{S_c} s_c^*. \tag{2.28}$$

En injectant ceci dans l'équation 2.21, on peut alors écrire :

$$\tau = A \exp(\frac{-N_A s_c^* \Delta\mu}{k_B T\, S^{conf}(T)}), \tag{2.29}$$

avec τ le temps de relaxation [7]. En posant $\triangle\mu$ comme étant maintenant la différence de potentiel chimique par mole et non plus par atome, on peut simplifier la précédente équation comme suit :

$$\tau = A_\tau \exp[\frac{B_e}{T\, S^{conf}(T)}], \tag{2.30}$$

avec $B_e = \frac{\triangle\mu.s_c^*}{k_B}$. Or, d'après la théorie de Maxwell (1867), la viscosité est liée au temps de relaxation par le biais du module de cisaillement à fréquence infinie G_∞ :

$$\eta = G_\infty\, \tau. \tag{2.31}$$

En posant $A_e = G_\infty A_\tau$ on peut donc utiliser l'équation [8] 2.30 pour exprimer la viscosité (Richet, 1984) :

$$\eta = A_e \exp(\frac{B_e}{T\, S^{conf}(T)}). \tag{2.32}$$

Le développement précédent illustre le lien entre propriétés de configuration d'un liquide et viscosité. Pour calculer la viscosité d'un silicate fondu, nous aurons donc besoin de connaitre par la suite les termes A_e, B_e et S_c. Dans l'équation 2.32, A_e représente la viscosité à température infinie du liquide. Considérons une réaction chimique activée thermiquement, comme par exemple l'échange d'une liaison entre des tétraèdres ou la formation d'un complexe transitoire lors du mouvement visqueux d'un silicate fondu. Cette réaction chimique a des entropie et enthalpie d'activation ΔS_a et ΔH_a. D'après Toplis (1998), on peut écrire A_e comme étant une fonction de G_∞ et ΔS_a :

$$A_e = \log G_\infty - \log \nu - \frac{\Delta S_a}{2.303R}, \tag{2.33}$$

avec ν la fréquence à laquelle les atomes participent à la réaction. G_∞ peut être considéré comme indépendant de la composition chimique d'un silicate fondu (il en est de même pour ν), et égal à $10^{10\pm0.5}$ GPa (Dingwell & Webb, 1989, 1990; Toplis, 1998). De plus, ΔS_a a une valeur proche de 2.303R dans un silicate fondu (Toplis, 1998). A_e doit donc faiblement varier en fonction de la composition chimique (±2 d'après Toplis, 1998). Ceci est en accord avec les données de viscosité de silicates fondus ayant différentes compositions chimiques, qui semblent montrer que, à haute température, leurs viscosités tendent vers une valeur commune : -4.5 log Pa.s (Persikov, 1991; Giordano *et al.* , 2008).

B_e dans l'équation 2.32 est relié à la barrière d'énergie potentielle s'opposant au réarrangement des atomes :

$$Be = \Delta\mu\, s_c^*/k_B. \tag{2.34}$$

Pour une composition chimique donnée, B_e est indépendant de la température (Richet, 1984). Ceci implique que $\Delta\mu$ et s_c^* sont indépendants de la température. Les sous-systèmes permettant le mouvement visqueux d'un silicate fondu ont donc une entropie s_c^* constante et indépendante de la température. De plus, la barrière de potentiel chimique s'opposant au mouvement de ces sous-systèmes est elle

7. C'est le temps nécessaire au système pour revenir à l'équilibre après une perturbation.
8. Cette équation sera nommée par la suite équation AG.

aussi indépendante de la température. Le mécanisme permettant le mouvement visqueux d'un silicate fondu a donc des propriétés relativement constantes. Seule la taille des sous-systèmes z^* dépend fortement de la température, influençant l'entropie de configuration d'après l'équation 2.27. Nous écrirons donc par la suite z^* comme une fonction de la température : $z^*(T)$. La composition chimique du silicate fondu va influencer fortement B_e, et donc $\Delta\mu$ et s_c^*. Toplis (1998) émet l'hypothèse que $\Delta\mu$ peut être considéré comme une fonction additive de la composition chimique, alors que s_c^* ne doit surement pas suivre une loi linéaire. Peu de réelles modélisations de B_e ont été menées à ce jour, et aucun modèle ne permet de connaitre ses variations en fonction de la composition chimique.

En couplant les équations 2.32 et 2.18, on peut écrire la viscosité en fonction des capacités calorifiques des silicates fondus et vitreux et de l'entropie de configuration à Tg :

$$\log_{10}(\eta) = A_e + \frac{B_e}{T\,(\,S^{conf}(Tg) + \int_{Tg}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT\,)}. \tag{2.35}$$

Il est possible en utilisant les données de viscosité d'un silicate fondu de calculer A_e, B_e et $S^{conf}(Tg)$, qui sont alors considérés comme des paramètres ajustables. Ce calcul implique d'avoir des données de C_p pour le verre et le liquide, ou bien d'utiliser un modèle pour estimer les Cp_g et Cp_l. Les déterminations de l'entropie de configuration à Tg d'un verre par le biais des données de viscosité et de l'équation 2.35 ou par le biais des mesures thermodynamiques et de l'utilisation du cycle thermodynamique (eq. 2.17) donnent des résultats très similaires (Neuville & Richet, 1991; Téqui *et al.* , 1991; Neuville, 1992; Bottinga *et al.* , 1995).

2.3.4 Entropie de configuration et autres théories des processus visqueux

La théorie d'Adam et Gibbs présuppose que -i) l'énergie d'activation du mouvement visqueux est proportionnelle à z^*, -ii) une région a au minimum deux configurations et son entropie est plus grande que $k_B \ln 2$, et -iii) les sous-systèmes sont indépendants et équivalents. Dyre et al. (**?**) ont critiqué ces points, et proposent qu'un modèle plus avancé est nécessaire pour résoudre certains problèmes posés par la théorie d'Adam et Gibbs. L'existence d'une entropie résiduelle dans les verres à 0 K peut aussi être remise en question, du fait de la violation apparente du troisième principe de la thermodynamique. Gupta et Mauro (2009) ont proposé que l'entropie de configuration des verres diminuait et devenait nulle à l'approche de 0 K. Il n'existe cependant pas de preuve de cette perte. D'après plusieurs études récentes (Gutzow & Schmelzer, 2009; Johari, 2010; Goldstein, 2011), l'existence d'une entropie résiduelle à 0 K dans les verres ne viole pas en sois le troisième principe de la thermodynamique mais le respecte d'une certaine manière, et de plus, cette entropie résiduelle est nécessaire pour expliquer les données thermodynamiques. La revue des données thermodynamiques et de viscosité effectuée par Richet (2009a) supporte l'existence de l'entropie résiduelle des verres, ainsi que la validité de la théorie d'Adam et Gibbs.

Outre la théorie d'Adam et Gibbs, d'autres approchent ont été proposées pour expliquer le mouvement visqueux des silicates fondus, comme par exemple la théorie du volume libre (Cohen & Turnbull, 1959) et la théorie des modes couplés (MCT pour Mode Coupling Theory ; Gotze & Sjogren, 1992). La première est basée sur l'idée qu'un atome est confiné dans une cage définie par ses premiers voisins.

Ces cages, ou cellules, sont considérées comme liquides ou solides, en fonction du paramètre de volume critique V_c. V_c est généralement approximé comme étant égal au volume atomique V_m. Le volume excédentaire par rapport à V_c est le volume libre, V_f. Lors d'un écoulement visqueux, l'échange de volume libre entre cellules liquides donne lieu à des fluctuations de volume cellulaire. Lorsque ces fluctuations sont plus grande que V_c, les atomes peuvent alors diffuser.

La théorie MCT couple fluctuation de densité et relaxation (Gotze & Sjogren, 1992; Gotze, 2009). Le nombre densité des atomes ou molécules augmente avec la température. Lorsqu'il atteint une valeur critique, les atomes sont alors confinés dans leur cage de coordinence et ne peuvent plus diffusé. La transition vitreuse a lieu à ce moment là.

Bottinga et al. (1995) ont revu les données de viscosité existantes à l'aide de ces trois théories, et concluent qu'il existe trois différents régimes de viscosité. Lorsque la viscosité est inférieure à 1 Pa.s, elle obéit à une loi puissance en accord avec les prédictions de la théorie MCT. Entre 1 et 10^{12} Pa.s, la théorie d'Adam et Gibbs reproduit le mieux les données, que ce soit en ajustant $S^{conf}(Tg)$ ou en entrant la valeur calculée avec le cycle thermodynamique. Il semblerait que la théorie d'Adam et Gibbs soit aussi adaptée pour décrire les variations de viscosité au dessus de 10^{12} Pa, bien que le mécanisme d'écoulement visqueux ne puisse plus être décrit par la théorie d'Adam et Gibbs à une certaine température T en dessous de Tg (Bottinga *et al.* , 1995).

2.3.5 Lien entre équations TVF, AG, fragilité des liquides et capacité calorifique de configuration

L'équation TVF (eq. 2.6) peut être dérivée de l'équation d'Adam et Gibbs en posant l'hypothèse que Cp^{conf} est égal à a/T, avec a une constante (Neuville & Richet, 1990). Cette hypothèse est cependant invalide pour les silicates et aluminosilicates. En effet, les Cp^{conf} ne varient pas en fonction de la température dans les silicates de Na, Ca, Mg ou Sr par exemple (Richet & Bottinga, 1985). Angell (1991) a proposé une forme modifiée de l'équation TVF, égale à :

$$\eta = \eta_o \exp(\frac{DT_1}{T - T_1}), \tag{2.36}$$

où η_o, D et T_1 sont des constantes. Cette équation a l'avantage de forcer les viscosités de différents liquides à partager un point commun à basse température (à Tg en réalité, voir Angell, 1991). Le coefficient D est en réalité relié à la fragilité du liquide, qui est la tangente de la courbe de viscosité à Tg dans la représentation réduite des viscosité en fonction de Tg/T. Angell (1991; 1995) a ainsi reporté la viscosité de différents liquides dans cette représentation réduite, et a alors observé que les viscosités varient d'une manière particulière en fonction de la fragilité m du liquide.

Plus celle-ci est élevée, plus les variations de la viscosité du liquide en fonction de la température sont non-arrhéniennes (Fig. 2.12). On distingue ainsi des liquides « fragiles » (glycerol, chlorobenzene...) et « forts » (SiO_2, GeO_2). De plus, on remarque sur la figure 2.12 que les viscosités de tous les liquides convergent vers une valeur commune aux alentours de -4 log Poises (-3 log Pa.s). D'après Ojovan (2008), ceci provient du fait qu'à des températures extrêmes la viscosité de tous les liquides devient constante et elle serait alors typique de systèmes composés presque exclusivement de particules « libres ».

La fragilité m des liquides peut être reliée à l'équation TVF d'après (voir Toplis *et al.* , 1997b et

références citées) :

$$m = \frac{B}{Tg(1 - T_1/Tg)^2}\,, \tag{2.37}$$

ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques intervenant dans l'équation AG à partir de :

$$m = \frac{B_e}{S^{conf}(Tg) \times Tg}[1 + \frac{Cp^{conf}(Tg)}{S^{conf}(Tg)}]\,. \tag{2.38}$$

En générale, plus le saut de Cp lors de la transition vitreuse est élevé, plus la fragilité des liquides est élevée.

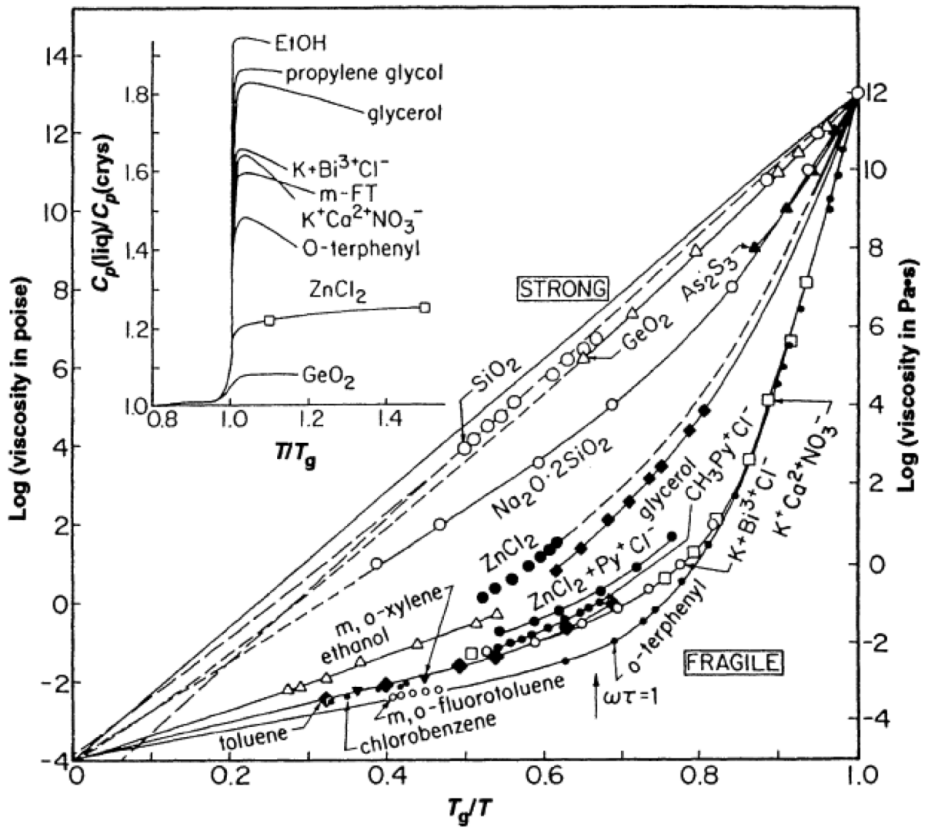


FIGURE 2.12: Diagramme représentant la viscosité en fonction de Tg/T de différents liquides (Angell, 1995). Dans cette représentation, plus la courbe de viscosité d'un liquide dévie de la droite, plus sa fragilité est élevée. L'encart en haut représente la différence de Cp entre les liquides et les cristaux.

2.3.6 Modélisation des viscosités

Les premiers modèles permettant de calculer la viscosité en fonction de la température et de la composition chimique d'un liquide silicaté contenant plusieurs oxydes ont été publiés par Bottinga & Weill (1972) et Shaw (1972). Le modèle de Bottinga & Weill (1972) part du principe que la viscosité d'un liquide qui varie de façon arrhénienne avec la température peut être calculée à l'aide de :

$$\ln \eta = \sum_i x_i D_i, \tag{2.39}$$

avec x_i la fraction molaire de l'espèce i et D_i une constante lui étant associée. Il permet de calculer des viscosités comprises entre 1 et 10^6 Pa.s à des températures allant de 1200 à 1800°C, avec une erreur de ± 0.75 log Pa.s (3σ). Le modèle de Shaw est relativement similaire au modèle de Bottinga et Weill. Il présuppose aussi que les variations de viscosité sont arrhéniennes, et varient linéairement en fonction de la composition chimique. La formulation du problème est cependant différente, puisque liée au calcul de l'énergie d'activation de la loi d'Arrhénius (voir équation 2.5). De plus, le modèle de Shaw prend en compte de l'effet de l'eau sur la viscosité des silicates fondus contrairement au modèle de Bottinga et Weill. Néanmoins, les résultats obtenus sont moins précis. Dans la continuité de ces deux modèles, on peut citer le travail plus récent de Persikov (1991). Son modèle propose de calculer la viscosité en fonction de l'énergie d'activation (variant en fonction de la composition chimique), de la température et de la pression. Il permet de prendre en compte l'effet de l'eau, sous sa forme moléculaire ou groupements hydroxyls.

Ces modèles permettent de calculer la viscosité de silicates fondus à hautes températures, où les variations de viscosité sont généralement arrhéniennes (voir par exemple les données de Urbain *et al.* , 1982; Bockris *et al.* , 1955; Riebling, 1966). Leur relativement bon accord avec les expériences provient du fait que les effets compositionnels sont globalement linéaire à haute température sur de petits intervalles de variations chimiques, comme souligné par Bottinga et Weill (1972). Sur une gamme s'étendant de 10^{12} à 1 Pa.s, la viscosité d'un silicate fondu, outre l'exception discutée de la silice pure, ne suit cependant pas une loi arrhénienne. De plus, les effets de composition chimique deviennent fortement non-linéaires et complexes proche de la Tg. Les modèles de Shaw (1972) ou de Bottinga et Weill (1972) ne sont donc pas adaptés pour décrire l'évolution de la viscosité sur des gammes étendues de températures et de composition chimique.

En développant un modèle paramétrique des variations des paramètres B et T_1 de l'équation TVF, Giordano et al. (2008) ont proposé un nouveau modèle de viscosité permettant de prendre en compte la composition chimique des silicates fondus et le caractère non-arrhénien des variations de la viscosité en fonction de la température. À haute température, ce modèle donne une bonne approximation des viscosités pour des liquides de composition complexe (Fig. 2.13). L'erreur 2σ attendue sur les prédictions est de ± 0.70 log Pa.s.

À basses températures, proche de la Tg, les déviations du modèle aux mesures peuvent cependant être plus élevées (Fig. 2.13). Comme discuté auparavant, la non-linéarité des paramètres thermodynamiques et rhéologiques en fonction de la composition chimique proche de Tg explique l'inaptitude de ce modèle à reproduire fidèlement les données dans l'intervalle 10^8-10^{12} Pa.s. Mis à part le modèle de Giordano et al., on pourra citer le travail similaire de Hui & Zhang (2007), basé sur une modification de l'équation 2.6. Leur base de données contient 1451 mesures qu'ils reproduisent à l'aide de 37 paramètres. Celle de Giordano et al. contient plus de 1770 données, reproduites à l'aide de 17 paramètres. Le modèle de Hui & Zhang (2007) donnent de meilleurs résultats que celui de Giordano et al. (2008) sur les compositions qu'ils ont étudié, du fait d'un grand nombre de paramètres utilisés par leur modèle (Giordano *et al.* , 2008). L'erreur 2σ entre le jeu de données qu'ils ont ajusté et les prédictions de leur modèle est de

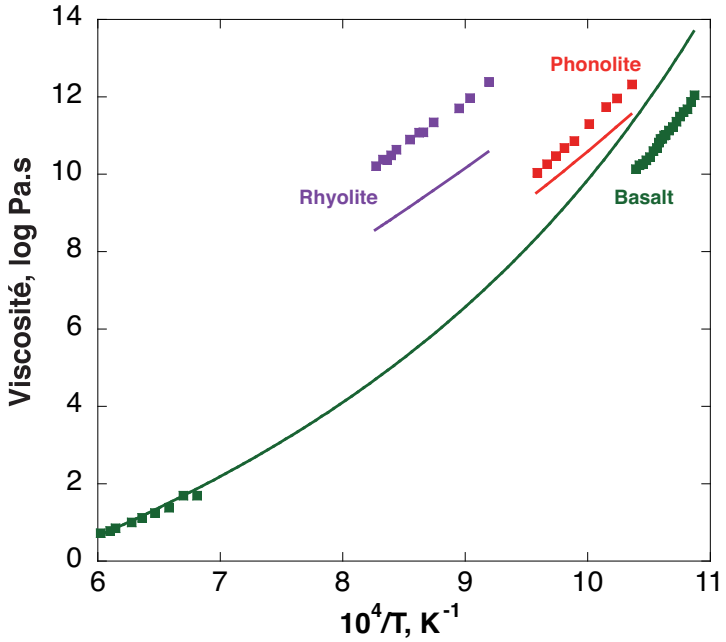


FIGURE 2.13: Viscosité en fonction de la température réciproque de trois silicates fondus différents. Rhyolite : Mt Dore ; Phonolite : Erebus et Basalte : Île de la Réunion (données de Villeneuve *et al.* , 2008). Les points sont des mesures effectuées à l'IPGP et les lignes pleines le modèle de Giordano et al. (2008).

0.61 log Pa.s, soit inférieure de 0.09 log Pa.s à celle du modèle de Giordano et al. (2008). Ces derniers ont cependant remarqué en comparant leur modèle et celui de Hui & Zhang (2007) que, sur un jeu de données plus étendues (plus de 1770 mesures, voir Giordano *et al.* , 2008), leur modèle donnait de meilleurs résultats. En effet, sur ce jeu de données, l'écart type σ entre les prédiction du modèle de Hui & Zhang (2007) et les mesures utilisées par Giordano et al. (2008) est de 0.52 log Pa.s, alors que celui du modèle de Giordano et al. (2008) est de 0.34. On préférera alors utiliser le modèle de Giordano et al. (2008), établis à partir d'un jeu de données plus important avec moins de paramètres. Ces deux modèles sont particulièrement adaptés au calcul des viscosités pour des silicates fondus d'intérêt géologique. Pour des compositions simples, à trois ou quatre oxydes, les résultats obtenus proches de la Tg sont cependant affectés de plusieurs ordres de grandeur d'erreurs par rapport aux mesures expérimentales. Ceci montre que les modèles globaux ne peuvent reproduire les particularités des silicates fondus ayant des compositions chimiques simples, où de faibles changements de la chimie peuvent induire des déviations importantes de leurs propriétés rhéologiques.

D'autres modèles ont été construits sur le principe de l'équation TVF (voir par exemple Fluegel, 2007) ou d'équations paramétriques similaires comme le modèle d'Avramov (2007; 2011 et références citées) par exemple. Bien que parfois présentés comme informatifs à propos de la structure des silicates fondus, ces modèles n'ont cependant aucun intérêt thermodynamique et ne relient que des variables à des paramètres de compositions chimiques. Un modèle de viscosité ayant une base physique se doit de relier les variations de viscosité des liquides à leurs paramètres thermodynamiques mesurés, comme les capacités calorifiques par exemple. La théorie d'Adam et Gibbs permet ceci, en reliant les variations d'entropie de configuration à T aux viscosités des liquides. Elle permet de relier viscosité et thermo-

dynamique du système, temps et entropie. De plus, elle permet aussi de relier structure et propriétés rhéologiques, comme le montre l'étude de Toplis (2001b) qui a relié les variations des viscosités des silicates de sodium fondus aux variations de la taille z^* et de la barrière d'énergie $\Delta\mu$ des sous-systèmes permettant le réarrangement visqueux en fonction de la température et de la composition chimique respectivement. Ceci est possible car la théorie d'Adam et Gibbs est duale. En effet, elle permet d'expliquer les variations de viscosité d'un liquide d'une manière macroscopique, de par les variations d'entropie et de capacité calorifique de configuration du liquide, ou d'une façon microscopique, via le réarrangement de sous-systèmes dans le liquide, séparés par des barrières de potentiels. En caractérisant mieux la structure et les propriétés (taille, barrière énergétique) des sous-systèmes permettant le réarrangement visqueux des silicates fondus, il semble donc possible de modéliser leur viscosité en fonction de leur structure et de leurs propriétés thermodynamique à partir de la théorie d'Adam et Gibbs.

2.4 Du silicate fondu simple au magma

La viscosité apparente d'un magma va être fonction de la viscosité du silicate fondu intersticiel qu'il contient, et des effets des bulles et des cristaux sur cette dernière. De plus, la présence d'inclusions solides ou gazeuses en forte proportion peut induire un comportement non newtonien de la viscosité, qui va alors dépendre de la contrainte appliquée. On peut résumer ceci à l'aide de l'équation suivante :

$$\eta_r = \eta_0(T, X, P) + K_{bulles} + K_{cristaux} + K_\sigma, \tag{2.40}$$

avec η_r la viscosité « apparente » du magma ; $\eta_0(T, X, P)$ la viscosité du silicate fondu interstitiel en fonction de la température T, de sa composition chimique X (incluant la teneur en éléments volatils) et de la pression P ; K_{bulles} l'effet des bulles ; $K_{cristaux}$ l'effet des cristaux et K_σ l'effet de la pression. Nous avons vu dans la partie précédente qu'avec des mesures de viscosité, ou à défaut avec un modèle global comme celui de Giordano et al. (2008), nous pouvons connaitre η_0.

Les cristaux et bulles présents dans un magma sont à traiter comme des inclusions solides s'opposant ou facilitant le mouvement du fluide. Ces inclusions influente indirectement la viscosité du silicate fondu, donnant lieu à une viscosité observée « apparente » comme décrite par l'équation 2.40. Leur effet va être décrit brièvement dans la partie suivante.

La présence de cristaux induit à toute température une augmentation de la viscosité apparente du silicate fondu (Fig. 2.14), qui est fonction de la quantité d'inclusions ajoutées. Les mesures effectuées sur des inclusions de forme sphérique ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) ou éllispsoïdale ($Li_2Si_2O_5$) ne montrent pas une forte dépendance de la viscosité à la forme des inclusions d'après les mesures en compression de Lejeune (1994, Fig. 2.14). Cependant, les données récentes de Carrichi et al. (2007) acquises sur un haplogranite contenant des cristaux de quartz de tailles et de formes différentes (tabulaire, triangulaire, carré...) montrent que la forme des cristaux influence la façon dont varie la viscosité en fonction de la quantité d'inclusions ajoutées (voir aussi l'étude comparative de Costa *et al.* , 2009).

L'effet de la présence des cristaux sur la viscosité apparente d'un magma peut être prise en compte à l'aide de l'équation d'Einstein-Roscoe :

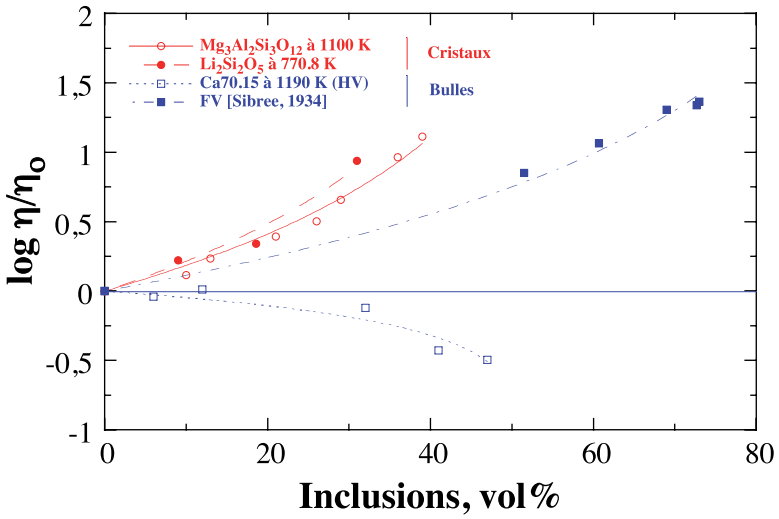


FIGURE 2.14: Viscosité relative (η/η_0, avec η_0 la viscosité du silicate fondu sans inclusions) en fonction de la proportion d'inclusions critallines ou gazeuses présente dans différents silicates fondus et fluides. Ca70.15 : $CaAl_2Si_2O_8$; FV : émulsion à base de fongicide. η_o pour le Ca70.15 de $\sim 10^{11}$ Pa.s et pour le FV de $\sim 10^{-3}$ Pa.s. Les données reportées proviennent de Sibree (1934); Lejeune (1994); Lejeune & Richet (1995); Lejeune *et al.* (1999).

$$\eta_r = \eta_0(1 - R\phi)^{-n}, \tag{2.41}$$

avec η_r et η_0 les viscosités apparentes et du silicate fondu homogène initial, R une constante correspondant à l'empilement compact maximum des solides, ϕ la fraction volumique solide et n une constante empirique égale à 2.5 dans le cas de sphères indéformables (Roscoe, 1952) . Les études sur les suspensions cristallines ont montré qu'à des teneurs inférieures à ∼30-40 vol% de cristaux, l'équation 2.41 permet d'estimer la viscosité relative du silicate fondu, qui est newtonienne (Pinkerton & Stevenson, 1992; Lejeune, 1994; Lejeune & Richet, 1995; Costa *et al.* , 2009). On pourra alors prendre $\phi = 0.6$ et $n = 2.5$ comme valeurs à utiliser pour cette équation (Lejeune & Richet, 1995). La taille et la forme des particules peuvent cependant influencer le facteur ϕ, qui est de plus corrélé au facteur n (Lejeune & Richet, 1995; Caricchi *et al.* , 2007; Costa *et al.* , 2009). Lorsque l'on excède ∼30-40% de cristaux, les particules forment un réseau 3D interconnecté. Deux phénomènes semblent apparaître alors. Le premier intervient pour des contraintes très faibles, auxquelles la déformation serait nulle. Le magma possèderait alors un seuil de plasticité (Ryerson *et al.* , 1988; Nguyen & Boger, 1992; Pinkerton & Stevenson, 1992). L'existence d'un tel seuil peut cependant être discuté car il pourrait provenir d'un manque de sensibilité des appareils de mesures (Lejeune, 1994). Le deuxième effet est un fort accroissement de la viscosité qui n'est alors plus newtonienne (Lejeune & Richet, 1995; Caricchi *et al.* , 2007; Champallier *et al.* , 2008). Elle va dépendre de la contrainte appliquée de façon complexe (voir discussion de Costa *et al.* , 2009), et il est alors difficile de prédire la viscosité d'une suspension magmatique (Champallier *et al.* , 2008). De plus, la viscosité peut être dépendante d'une orientation préférentielle des cristaux (Champallier *et al.* , 2008).

À des teneurs supérieurs à 50-60 vol%, les cristaux isolent progressivement des parties encore liquides, et forment une charpente cristalline continue. L'échantillon adopte alors un comportement semblable à

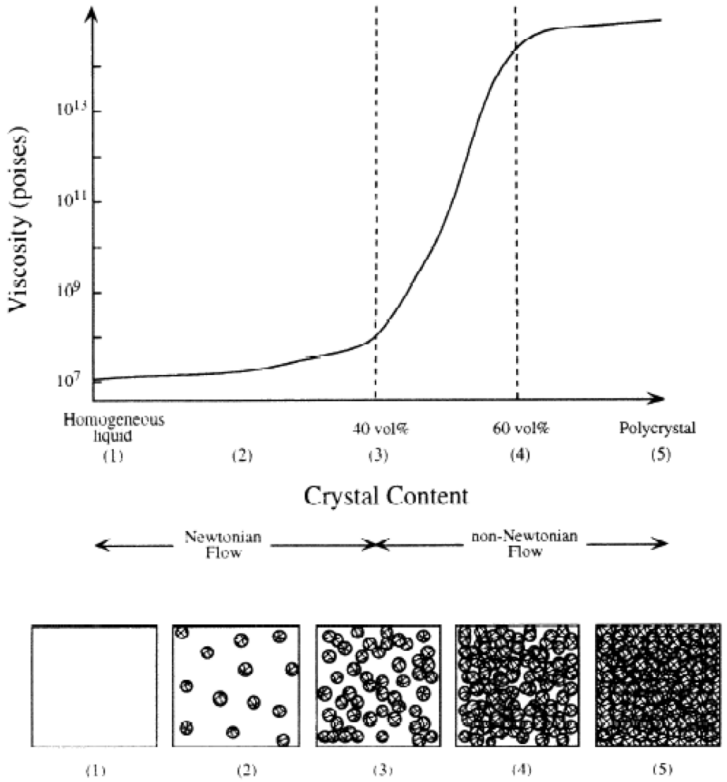


FIGURE 2.15: Viscosité en log Poises d'un silicate fondu en fonction de la teneur en cristaux. De (1) à (3), les cristaux sont minoritaires et la viscosité est Newtonienne. Entre (3) et (4), les cristaux interagissent entre eux, formant un réseau tridimensionnel s'opposant au mouvement visqueux. Une forte augmentation de la viscosité est observé, celle-ci devenant de plus fonction de la contrainte appliquée. De (4) à (5), l'échantillon est majoritairement constitué de cristaux, quelques poches de liquides subsistent. Il semble alors se comporter comme un solide polycristallin. Lejeune & Richet (1995).

celui d'un solide polycristallin, pouvant aller jusqu'à la rupture fragile (Lejeune, 1994). On peut donc distinguer trois domaines en fonction de la teneur en cristaux, comme présenté dans la figure 2.15.

La présence de bulles créées pendant le dégazage d'un magma semble jouer de façon complexe sur sa viscosité. En effet, les bulles jouent un rôle différent à haute ou basse température. On observe sur la figure 2.14 que lorsque la viscosité du liquide est basse, la viscosité apparente de l'émulsion (liquide et bulles) augmente en fonction de la fraction de bulles (composition FV). À hautes viscosités, proche de la Tg, les données de Lejeune et al. (1999) sur un aluminosilicate de calcium montrent que la viscosité apparente diminue lorsqu'on augmente la teneur en bulles dans le liquide. L'effet des bulles sur la viscosité d'un fluide dépend du nombre capillaire Ca, défini comme le rapport des forces tendant à déformer les bulles (forces appliquées sur l'échantillon) aux forces qui tendent à maintenir leur sphéricité (tensions de surface) :

$$Ca = \dot{\varepsilon}\eta R/\alpha, \tag{2.42}$$

avec $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation, α la tension à l'interface liquide-vapeur, R le rayon de la bulle et

η la viscosité du liquide homogène (Spera *et al.* , 1988; Lejeune, 1994). Lorsque $Ca > 1$, les forces de déformation visqueuse l'emportent sur la tension de surface et on observe alors une diminution de la viscosité (Manga *et al.* , 1998; Lejeune *et al.* , 1999; Manga & Loewenberg, 2001). Expérimentalement, ceci correspond au domaine des hautes viscosités 10^8-10^{12} Pa.s (Lejeune *et al.* , 1999). Les mesures effectuées à haute température dans l'intervalle 10-10^6 Pa.s confirment qu'à faibles viscosités, lorsque $Ca < 1$, les forces de surfaces s'opposent à la déformation des bulles et provoquent une augmentation de la viscosité de la suspension (voir par exemple Sibree, 1934; Bagdassarov & Dingwell, 1992; Stein & Spera, 1992). Toutefois, l'effet des bulles que ce soit à haute ou basse viscosité n'affecte que très peu la viscosité de la mousse magmatique : de l'ordre de 0.5 à 1 log Pa.s pour 50 vol% de bulles (Fig. 2.14 ; Lejeune *et al.* , 1999; Manga & Loewenberg, 2001). Il est donc négligeable à la vue des très fortes variations induites par la température, la composition chimique ou encore la fraction cristalline. Toutefois, la présence de bulles dans un magma implique plusieurs phénomènes affectant sa viscosité et sa mobilité qu'il faut prendre en compte :

- le dégazage des éléments volatils, formant les bulles, mène à des variations de plusieurs ordres de grandeurs de la viscosité. Par exemple, la diminution de la concentration de volatile de 1.5 à 1% dans une rhyolite augmente sa viscosité d'environ 3 à 4 ordres de grandeurs (Dingwell *et al.* , 1996, voir aussi section 9.1) ;
- la présence de bulles dans un magma cause une diminution de sa densité et de sa résistance mécanique de la mousse magmatique (Manga & Loewenberg, 2001) ;
- les volatils présents dans les bulles peuvent excercer une surpression diminuant la résistance mécanique de la mousse magmatique.

Ces phénomènes peuvent favoriser la fragmentation d'une colonne magmatique dans un conduit volcanique en diminuant sa résistance mécanique, et la présence de bulles peut ainsi jouer un rôle clé lors des éruptions pliniennes par exemple (Zhang, 1999; Papale, 1999).

Pour résumer les points développés ci-dessus, nous pouvons dire que pour prendre en compte l'effet des cristaux et des bulles nous pourrons utiliser l'équation 2.41 avec des coefficients adaptés : -i) en fonction de la température et donc de l'effet variable des bulles ; et -ii) pour des teneurs en cristaux inférieures à environ 40 vol%. Il faudra de plus prendre en compte les changements de la composition chimique du silicate fondu résiduel induit par le phénomène de cristallisation fractionné. En effet, le liquide résiduel a tendance à s'enrichir en silice et en éléments alcalins. Comme nous le verrons au cours de cette thèse, ceci peut dans certains cas conduire à une augmentation non négligeable de sa viscosité (voir aussi Marsh, 2006). Si l'on associe à ce phénomène l'effet du dégazage des volatils, jusqu'à environ 10 ordres de grandeurs de viscosité à une température équivalente peuvent séparer le silicate fondu homogène initial de la lave cristallisée et éruptée.

2.5 État de l'art sur les aluminosilicates d'alcalins vitreux et fondus

Au cours de cette thèse nous nous sommes principalement focalisés sur les propriétés structurales et rhéologiques des aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux. Ceux-ci présentent un intérêt très important pour l'industrie, qui les utilisent notamment comme base de fabrication des céramiques et vitrocéramiques (aluminosilicate de lithium), mais aussi pour les sciences de la terre. Nous présenterons dans cette partie tout d'abord leur intérêt pour les sciences de la terre, puis nous décrirons les connaissances actuelles que nous avons sur leur propriétés.

2.5.1 Importance volcanologique

L'utilisation traditionnelle du diagramme de Harker (1909) (ou diagramme TAS, Total Alkali-Silica), où la proportion d'éléments alcalins Na_2O + K_2O est représentée en fonction de la teneur en silice SiO_2, montre que, lors de la cristallisation fractionnée, les magmas s'appauvrissent en éléments alcalino-terreux et fer et s'enrichissent en éléments alcalins et en silice. La figure 2.16 montre un exemple de ce diagramme, établi pour la série magmatique du volcan Erebus (Antarctique). On observe très bien sur cette figure l'enrichissement en silice et en éléments alcalins ayant lieu lors de la différenciation magmatique.

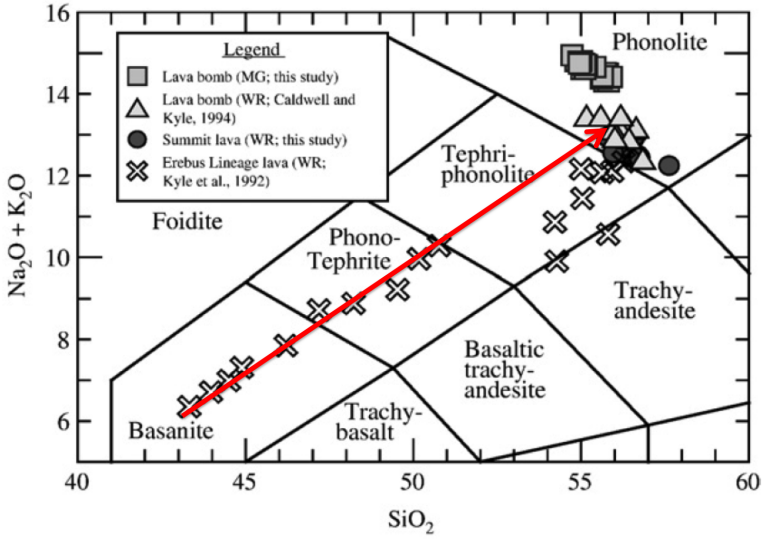


FIGURE 2.16: Diagramme de Harker (1909, aussi appelé diagramme TAS) représentant la teneur en alcalins (Na_2O+K_2O) en fonction de la silice (SiO_2) de la série magmatique du volcan Erebus, Antarctique. La flèche rouge montre l'évolution du magma de sa source à son extrusion dans le lac de lave. D'après Kelly *et al.* (2008a).

Ceci peut conduire dans des cas extrêmes à des magmas contenant presque exclusivement SiO_2, Al_2O_3, Na_2O et K_2O. On aura alors des rhyolites alcalines ou des granites alcalins, très riches en silice, visqueux, et potentiellement très dangereux si le magma contient une proportion non négligeable de gaz. Ce scénario a donné lieu à l'éruption de 3.1 Ma B.P. du Mont-Dore (France). Celle-ci a émise une ignimbrite très riche en silice et éléments alcalins (tableau 2.1). Lors de cet évènement qui a formé une caldeira de 5 km de diamètre, un volume de 5 à 7 km^3 de ponces rhyolitiques a été émis, couvrant une

Élément	Vésuve	Tambora	Krakatau	Pinatubo	MtDore	Toba
%pds	AD 79	1815	1883	1991	3.1 Ma B.P.	74 ka B.P.
SiO_2	54.49(40)	57.63(97)	68.87(66)	75.38(1.50)	76.74(20)	78.12
Al_2O_3	19.31(25)	19.62(36)	13.17(29)	12.68(45)	13.03(04)	12.04
Na_2O	4.44(23)	6.49(1.05)	5.03(44)	3.97(28)	3.43(04)	2.79
K_2O	8.55(16)	6.36(33)	2.37(11)	3.01(16)	5.36(03)	5.26
CaO	5.19(25)	3.12(30)	1.68(06)	1.54(45)	0.41(01)	0.62
MgO	1.75(09)	1.29(13)	0.56(02)	0.49(37)	0.05(04)	0.15
FeO	4.07(12)	4.47(32)	2.31(13)	1.26(43)	0.89(07)	0.92
TiO_2	0.54(10)	0.53(07)	0.48(03)	0.11(08)	0.15(10)	0.04
MnO	0.12(06)	0.16(11)	0.13(04)	n.a.	n.a.	0.06
GeO_2	0.01(02)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
SrO	0.06(09)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
P_2O_5	n.a.	0.10(14)	n.a.	n.a.	0.03(00)	0.01
ZnO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.09(11)	n.a.
Total	98.55(51)	99.78(n.d.)	94.59(1.1)	98.44(1.08)	100.18(06)	100

TABLE 2.1: Compositions chimiques des verres de quelques ponces volcaniques. Vésuve AD79 : composition de la roche totale des ponces grises, cette étude ; Tambora (Indonésie) : verre volcanique dans les dépôts pliniens de l'éruption de 1815, données de Sigurdsson & Carey (1989) ; Krakatau (Indonésie) : analyse d'une inclusion vitreuse dans les produits de l'éruption de 1883, données de Mandeville *et al.* (1996) ; Pinatubo (Indonésie) : analyse du verre d'un produit de l'éruption de 1991, donnée tirée de Pallister *et al.* (1996). MtDore (France) : verre des ponces de la Grande Nappe du Mont-Dore. Toba : analyse du verre des ponces rhyolitiques de l'éruption de 74 ka du Toba (Indonésie), donnée de Chesner (1998) (barres d'erreurs non fournies dans cet article).

surface estimée de 100 km^2 (Brousse & Lefèvre, 1966; Pastre & Cantagrel, 2001). D'autres cas plus ou moins récents d'éruptions explosives sont associés à l'émission de produits très différenciés comme la célèbre éruption plinienne de 79 AD du Vésuve (Carey & Sigurdsson, 1987; Santacroce *et al.* , 2008), les éruptions pliniennes de 1883 et 1815 du Krakatau et du Tambora (Indonésie, Sigurdsson & Carey, 1989; Mandeville *et al.* , 1996), l'éruption daté de 74 ka du super-volcan Toba, ou plus récemment l'éruption plinienne du Pinatubo (Indonésie) de 1991 dont les parties vitreuses, représentatives du liquide résiduel et donc de la chimie du silicate fondu interstitiel, présentent des taux élevés d'éléments alcalins et de silice (Tableau 2.1).

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, la composition chimique d'un silicate fondu affecte fortement ses propriétés rhéologiques. Celle d'un magma va donc fortement affecter sa mobilité, et de ce fait l'intensité éruptive I_e. Celle-ci représente la quantité de matière (en kg) expulsée au travers d'un conduit volcanique par seconde. Elle est proportionnelle à :

$$I_e \propto \frac{g\pi\rho_m\Delta\rho r^4}{8\eta}, \tag{2.43}$$

avec g l'accélération de la gravité, ρ_m la densité du magma, $\Delta\rho$ la différence de densité entre le magma et les roches encaissantes, r le rayon du conduit et η la viscosité du magma (Wilson *et al.* , 1980). Cette formule n'est valide qu'en-dessous du niveau d'exsolution des gaz et donc de fragmentation pour une éruption plinienne, et ne prend de plus pas en compte le gradient de pression (voir Jaupart &

Allègre, 1991 par exemple pour un développement plus complet à ce sujet). Elle permet cependant de comprendre le lien entre I_e et η (Wilson *et al.* , 1980; Carey & Sigurdsson, 1989). Une augmentation de la viscosité va diminuer l'intensité éruptive, or celle-ci influence la hauteur des colonnes pliniennes par exemple (Sparks, 1986). Cette influence provient des phénomènes de coalescences, d'expansion et de dégazage des fragments solides intervenant dans la colonne plinienne et qui contrôlent en partie la quantité de gaz présent dans le panache.

Pour mieux illustrer notre propos, prenons l'exemple d'un magma aphyrique contenant 5 wt% d'eau dans un réservoir magmatique, et commençant sa remontée dans le conduit vers la surface. Celui-ci va dégazer ses volatils de par la diminution de pression induite par sa remontée. Admettons qu'à la profondeur critique z_c il contient encore 1 wt% d'eau et environ 60 vol% de bulles. Si la viscosité du silicate fondu interstitiel est inférieure à 5 log Pa.s, la coalescence des bulles est possible (Gardner *et al.* , 1996). Le magma est alors perméable, et les gaz peuvent s'échapper de la phase liquide. Ceci est le cas des éruptions effusives à stromboliennes, où le magma déjà dégazé forme coulées et fontaines de lave en arrivant à la surface. Maintenant, considérons que ce magma a une viscosité de 8 log Pa.s. D'après Gardner et al. (1996), pour une viscosité comprise en 5 et 9 log Pa.s, la coalescence des bulles est inhibée. Le magma est alors imperméable. Lors de sa remontée, l'expansion des bulles se produit sans perte des gaz qu'elles contiennent. La fragmentation du magma intervient lorsque les contraintes exercées par les gaz contenus dans les bulles sur le silicate fondu excèdent sa résistance, ou/et lorsque les contraintes de cisaillement générées par la remontée du magma excèdent sa résistance (Gardner *et al.* , 1996; Papale, 1999; Zhang, 1999). Elle va donner lieu à l'expansion brutale des gaz, et à la formation d'une colonne plinienne qui sera expulsée par la bouche volcanique. D'après l'équation 2.43, l'intensité éruptive sera alors en partie fonction de la viscosité initiale du magma, qui peut donc influencer indirectement la hauteur du panache plinien formé (Sparks, 1986). Si après la fragmentation la viscosité des ponces est toujours inférieure à 9 log Pa.s, l'exsolution des gaz qu'elles renferment ainsi que la diminution de la pression pourra mener à leur expansion, voir à autoentretenir la teneur en gaz du panache. Toutefois si leur viscosité devient supérieure à 9 log Pa.s, leur expansion ne sera plus possible (Gardner *et al.* , 1996). De plus, l'exsolution des volatils est alors inhibée du fait de leurs coefficients de diffusivité devenant alors très faibles (Richet *et al.* , 1996).

Dans le cas des éruptions pliniennes, la quantité de gaz contenue dans le panache par rapport à la fraction solide va influencer leur devenir : formation et entretien d'un panache soutenu par l'initiation d'une convection thermique à partir d'une altitude critique, ou effondrement du panache et formations d'écoulements gravitaires pyroclastiques (Sparks, 1978). La quantité de gaz dans le panache peut être influencée par une diminution de la teneur en eau du magma à la source (réservoir), ou par l'efficacité de la fragmentation initiale du magma. De plus, la quantité de gaz dans le panache peut être influencer par le phénomène de refragmentation des ponces dans le conduit volcanique. Ce phénomène se produit lors des chocs entre les ponces dans l'écoulement turbulent dans la partie haute du conduit, et favorise leur fracturation en morceaux plus petits et la libération des gaz qu'elles contenaient initialement dans leurs bulles (Jaupart & Kaminsky, 2006). Nous pouvons envisager que la Tg du silicate fondu des ponces affecte ce dernier processus. En effet, plus la Tg sera élevée (et donc plus le silicate fondu sera visqueux), plus elle sera rapidement atteinte après la fragmentation du magma, permettant alors aux fragments pyroclastiques d'adopter un comportement fragile favorisant leur refragmentation dans le

conduit.

Bien que relativement simple, la précédente discussion illustre le rôle de la viscosité sur l'occurrence de la fragmentation d'une colonne magmatique et sur son efficacité, et sur l'intensité éruptive. Nous verrons notamment au chapitre 9 que les liens entre viscosité et intensité éruptive pourraient potentiellement expliquer lors des éruptions pliniennes l'occurence d'un panache plinien soutenu et la transition vers son effondrement et la formation de coulées pyroclastiques.

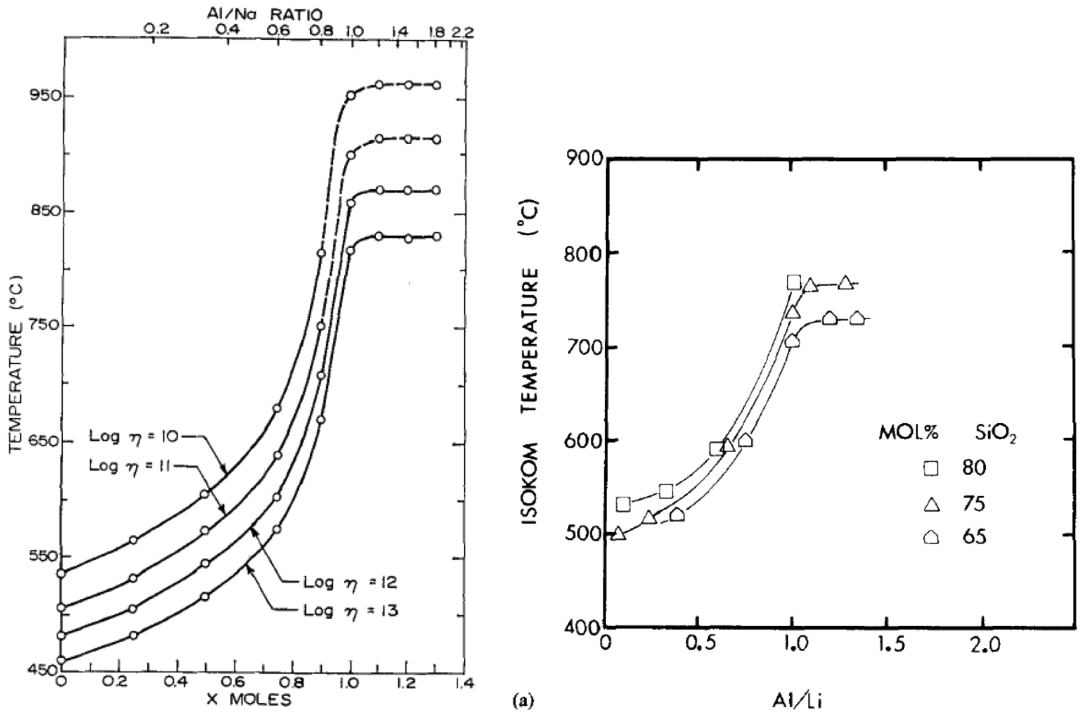
On considère généralement que les teneurs en silice et volatils sont les paramètres les plus importants contrôlant la viscosité des silicates fondus. Les mesures de viscosité de Taylor et Rindone (1970) ou de Shelby (1978) ont cependant montré qu'entre un aluminosilicate fondu peralcalin et un tectosilicate fondu, la viscosité varie très fortement. Les modèles actuels prennent globalement en compte la proportion de sodium et potassium (voir Hui & Zhang, 2007), mais très peu de données existent sur les effets de mélange sodium-potassium dans les aluminosilicates fondus. Or, les magmas alcalins peuvent contenir jusqu'à 15 à 20 wt% de ces éléments (voir tableau 2.1 par exemple). De plus, très peu de données de viscosité sur des aluminosilicates fondus potassiques existent, ce qui ne permet pas de bien contraindre les modèles pour des compositions comme celle du Mont-Dore par exemple (voir figure 2.13 page 46). Une meilleure connaissance des aluminosilicates d'alcalins et de comportement rhéologique, notamment lors du mélange entre K et Na, peut permettre une amélioration des modèles éruptifs prenant en compte la viscosité des magmas et laves, et apporter quelques éléments de réponses à certaines questions succitées par l'observation des différents mécanismes éruptifs mettant en jeu des magmas alcalins.

2.5.2 Propriétés et structure des aluminosilicates d'alcalins

Les propriétés thermodynamiques et rhéologiques diffèrent fortement entre les aluminosilicates d'alcalinoterreux et d'alcalins. Cette différence semble provenir d'un couplage $M^{+,2+}$-Al^{3+} dans les aluminosilicates qui change selon la nature du cation M (M=Na^+, K^+, $Ca^{2+}_{0.5}$, $Mg^{2+}_{0.5}$...) (Romano *et al.* , 2001). Les précédentes études d'aluminosilicates d'alcalins vitreux et fondus ont porté principalement sur les aluminosilicates de sodium qui sont faciles à synthétiser, contrairement aux aluminosilicates de potassium présentant des liquidus très élevés (Schairer & Bowen, 1955, 1956). En effet, concernant ces compositions potassiques peu de données structurales, rhéologiques et thermodynamiques existent. Dans cette partie une revue synthétique des principales connaissances de ces systèmes va être effectuée. Les détails seront abordés plus tard au moment opportun, lors de la présentation des résultats.

i) Les aluminosilicates de sodium

Les données de Taylor et Rindone (1970) montrent qu'en substituant Na_2O par Al_2O_3 dans un silicate de sodium, la viscosité proche du Tg augmente tout d'abord doucement, puis très fortement jusqu'à atteindre un maximum pour un rapport $Al/(Al + Na) = 0.5$ (Al/Na=1 sur la figure). La viscosité augmente ensuite doucement dans le domaine peralumineux, où $Al/(Al + Na) > 0.5$ (Fig. 2.17). On observe un comportement similaire dans les aluminosilicates de lithium (Fig. 2.17). La viscosité d'un aluminosilicate d'alcalin semble donc très fortement dépendante du rapport $Al/(Al + M)$, avec M l'élément alcalin considéré.



(a) (b)

FIGURE 2.17: a) Température (°C) correspondant à différentes viscosités (Poises, indiquées sur les courbes) en fonction du rapport Al/Na pour des aluminosilicates de sodium et de lithium contenant 75 mol% SiO_2 (Taylor & Rindone, 1970) ; b) Température de transition vitreuse (°C) en fonction du rapport Al/Li à différentes teneurs en silice (mol%) (Shelby, 1978).

À haute température et faible viscosité, les mesures montrent un maximum de la viscosité des aluminosilicates de sodium lorsque $Al/(Al + Na) = 0.5$ (Fig. 2.18, Riebling, 1966; Toplis *et al.* , 1997a). Dans le domaine peralcalin ($Al/(Al + Na) < 0.5$), les études de spectroscopie Raman ont montré que lors de l'ajout d'Al_2O_3 dans un silicate de sodium les Q^3 se transforment en Q^2 et Q^4 (Mysen, 1990; Mysen *et al.* , 2003; Mysen & Toplis, 2007). La RMN de l'^{17}O montre une diminution du nombre de liaisons Na-NBO et une augmentation du nombre de liaisons Na-BO (Lee & Stebbins, 2009). L'augmentation de la viscosité observée dans les figures 2.17 et 2.18 semble donc provenir d'une augmentation de la polymérisation du réseau.

Dans le domaine peralcalin ($Al/(Al + Na) < 0.5$), les études de spectroscopie Raman ont montré que lors de l'ajout d'Al_2O_3 dans un silicate de sodium les Q^3 se transforment en Q^2 et Q^4 (Mysen, 1990; Mysen *et al.* , 2003; Mysen & Toplis, 2007). La RMN de l'^{17}O montre une diminution du nombre de liaisons Na-NBO et une augmentation du nombre de liaisons Na-BO (Lee & Stebbins, 2009). La croissance de la viscosité observée dans les figures 2.17 et 2.18 semble donc provenir d'une augmentation de la polymérisation du réseau.

Les éléments alcalins dans les silicates fondus et vitreux agissent comme modificateurs de réseau, venant intéragir avec les BO et formant des NBO. En présence d'aluminium, nous avons vu que ces éléments vont aussi jouer un rôle de compensateur de charge. Dans le domaine peralcalin, une partie des

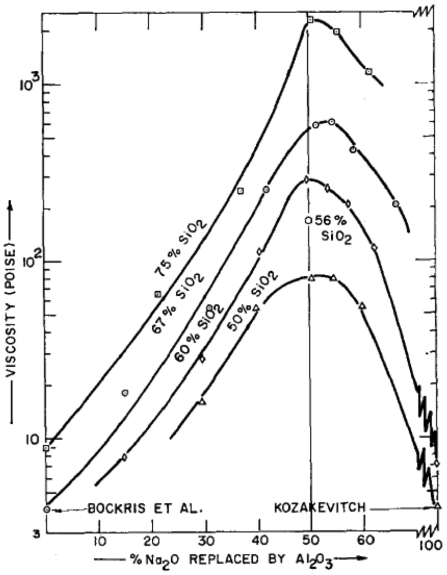


FIGURE 2.18: Viscosité (Poise) à 1700°C en fonction du rapport $Al/(Al + Na)$ (mol%) à teneur en silice constante (indiquée sur les courbes). Riebling (1966).

éléments M (avec M un alcalin, Na, K, Li...) va compenser le déficit de charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$. L'excédent de cations M va interagir avec les liaisons Si-O-Si et former des liaisons Si-(NBO)-M. Les données de RMN de l'^{17}O de Lee et Stebbins (2009) confirment cette vision. Elles montrent que, dans le diagramme NAS, le Na interagit fortement avec les BO et les NBO, assurant ainsi un double rôle de compensateur de charge de l'Al et de modificateur de réseau. De plus, l'étude de Lee & Stebbins (2003a) de la RMN du ^{23}Na indique que la distance Na-NBO est plus courte que la distance Na-BO. Elle est en accord avec les autres données de volume molaire (Riebling, 1966), de XANES au seuil K du Na (Neuville *et al.* , 2004c) ou de RMN du ^{23}Na (George & Stebbins, 1996), qui montrent toutes un changement de coordinence du Na de 5-6 lorsqu'il est modificateur (Na-NBO) à 7-8 lorsqu'il est compensateur de charge de l'Al (Na-BO). Parallèlement à ceci, on observe la formation de liaisons Si-O-Al d'après la RMN de l'^{17}O (Lee & Stebbins, 2009). L'ajout d'aluminium dans un silicate de sodium provoque donc un changement de rôle du Na associé à une polymérisation du réseau, ceci conduisant à une augmentation des viscosités (Figs. 2.17 et 2.18). Cette idée semble pouvoir être aussi transposé aux aluminosilicates de lithium, puisqu'une même augmentation des viscosités est observée en fonction du rapport Al/Li à teneur en silice constante (Fig. 2.17). Bien que Shelby (1978) avait attribué ces variations à l'apparition d'aluminium en tant que modificateur de réseau dans le domaine peralcalin, les observations des Tg sur les aluminosilicates de Li sont similaires à celles effectuées sur les aluminosilicates de Na. L'étude de la structure des aluminosilicates d'alcalin à l'aide de la spectroscopie Raman effectuée par Mysen (1990) montre que plus la teneur en Al_2O_3 des silicates d'alcalin est élevée, plus la polymérisation du réseau augmente. D'après son étude, l'Al est un formateur de réseau dans les aluminosilicates de lithium contenant plus de 50 mol% SiO_2. Les données structurales (Mysen, 1990) et rhéologiques (Shelby, 1978) montrent un changement de rôle du lithium en fonction du rapport $Al/(Al + Li)$. Il est modificateur dans les silicates et compensateur de charge de l'aluminium dans les tectosilicates lorsque $Al/(Al + Li) = 0.5$.

Dans le domaine peralcalin des aluminosilicates de sodium, l'aluminium est principalement présent en coordinence 4, sous forme de tétraèdre AlO_4 ($Al^{[4]}$, Day & Rindone, 1962c; Riebling, 1966; Taylor & Rindone, 1970; McKeown *et al.* , 1984). Day et Rindone (1962c) ont proposé que sur le joint tectosilicate, tous les atomes d'aluminium sont en coordinence 4, alors qu'au-delà dans le domaine peralumineux une partie de l'aluminium irait dans un site présentant une plus grande coordinence, probablement 6 (octaèdre AlO_6). Cette idée a été en partie confirmée par Riebling (1966) et Taylor et Rindone (1970), la formation d'Al en coordinence 5 ou 6 dans le domaine peralumineux étant en accord avec leurs observations. Lacy (1963) a proposé un autre modèle pour rendre compte des changements observés dans le domaine peralumineux. Il proposa que, lorsque $Al/(Al+Na) > 0.5$, tous les ions Al^{3+} sont en coordinence 4 et des oxygènes triclusters se forment. Ceux-ci sont des entités composés de deux tétraèdres SiO_4 et un AlO_4 reliés par un oxygène commun (Fig. 2.19).

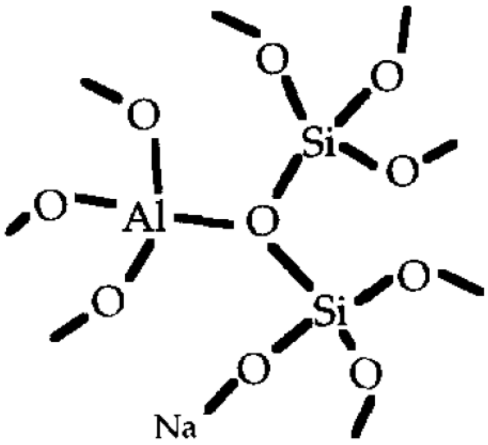


FIGURE 2.19: Schéma représentant un oxygène tricluster : deux tétraèdres SiO_4 et un tétraèdre AlO_4 reliés par un oxygène tri-coordonné. Toplis *et al.* (1997a).

Plus récemment, Toplis et al. (1997a) ont étudié la viscosité d'aluminosilicate de sodium de part et d'autre du joint tectosilicate, confirmant le léger décalage du maximum de viscosité à haute température que l'on peut observer sur les données de Riebling (1966)(Fig. 2.18). En effet, il semble qu'à haute température, le maximum de viscosité ne soit pas observé exactement sur le joint tectosilicate où $Al/(Al + Na) = 0.5$, mais légèrement décalé dans le domaine peralumineux. Toplis et al. (1997a) ont proposé que ce léger décalage serait dû à la présence d'oxygènes triclusters dans les tectosilicates fondus. Ces structures favoriseraient l'échange d'atomes oxygène entre les tétraèdres et ainsi le processus d'échange de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al lors du mouvement visqueux du liquide. D'après Toplis et al. (1997a), la potentielle présence de triclusters serait en accord avec l'observation en faible proportion de NBO (∼5 mol%) dans les tectosilicates de calcium observée à l'aide de la RMN de l'^{17}O par Stebbins et Xu (1997).

Toutefois cette hypothèse des triclusters est difficile à vérifier expérimentalement. L'existence d'atomes d'oxygène triclusters n'a pas pu être mise en évidence sauf pour les aluminates de calcium grâce à la RMN (Iuga *et al.* , 2005). Une autre espèce pourrait aussi jouer un rôle d'espèce intermédiaire permettant le mouvement visqueux des compositions polymérisées : l'aluminium en coordinence 5 ($Al^{[5]}$).

Celui-ci a été mit en évidence expérimentalement dans le cas des aluminosilicates de calcium, de Lanthane ou encore d'Yttrium (Neuville *et al.* , 2004a,b, 2006, 2007; Florian *et al.* , 2007; Neuville *et al.* , 2008a, 2010).

D'après Neuville et al. (2007), la présence d'$Al^{[5]}$ expliquerait les observations de viscosité sans avoir le besoin d'impliquer l'existence de triclusters, ces $Al^{[5]}$ jouant un rôle d'espèces transitoires permettant l'échange dynamique d'oxygènes et de liaisons Si-O-Al et favorisant ainsi le mouvement visqueux de réseaux très fortement polymérisés, comme ceux des compositions le long du joint tectosilicate SiO_2-$NaAlO_2$ par exemple. Ces compositions sont constituées presque exclusivement d'espèces Q^4 interconnectées (Riebling, 1966; Taylor & Brown, 1979b; Mysen *et al.* , 1980b, 1982; Seifert *et al.* , 1982; McMillan *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996; Lee & Stebbins, 2000, 2009), dans lesquelles se mélangent les atomes de Si et Al (Taylor & Brown, 1979b; Seifert *et al.* , 1982; Roy & Navrotsky, 1984; Neuville & Mysen, 1996). La spectroscopie Raman suggère l'existence de deux environnements d'espèces Q^4 où s'effectuerait le mélange Si/Al (Seifert *et al.* , 1982; Mysen *et al.* , 1982). Ces deux environnements diffèreraient par leur angle moyen T-O-T, l'un étant plus petit d'environ 5° par rapport à l'autre (Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996). L'aluminium irait préférentiellement dans le site à petit angle, ceci pointant vers une distribution relativement ordonnée de Si et Al (Neuville & Mysen, 1996). Ce mélange Si-Al ordonné suggéré par la spectroscopie Raman est confirmé par les données de RMN du ^{29}Si de Lee et Stebbins (1999). Celles-ci montrent que la fraction de liaisons Al-O-Al le long du joint SiO_2-$NaAlO_2$ est très faible, impliquant une organisation élevée de la distribution du Si et de l'Al dans le réseau. Les variations des entropies de configuration à Tg entre les verres $NaAlSiO_4$ et SiO_2 montrent une courbe en cloche (Fig. 2.20) suggérant qu'un mélange particulier a lieu entre les deux pôles extrêmes. Toplis et al. (1997b) ont observé à partir de mesures de viscosité à hautes et basses températures de compositions entre SiO_2 et $NaAlSiO_4$ que les viscosités varient de façon non linéaires proche de Tg et linéairement à haute température (voir aussi les données de Riebling [1966]). Leurs données, associées aux mesures de Cp_l de Richet et Bottinga (1984), leurs ont permis de calculer des entropies de configuration montrant un comportement comparable à celles présentées sur la figure 2.20. D'après Toplis et al. (1997b), ces variations proviennent de contributions chimiques provenant du mélanges de différentes espèces tétraédriques, et topologiques provenant de l'arrangement du réseau d'oxygène.

Le mélange topologique d'oxygènes liés différemment à Si et Al ou à deux atomes de Si (*id est* dans des liaisons Si-O-Al ou Si-O-Si) semble aussi suggéré d'après le modèle de Lee et Stebbins (1999). D'après ces auteurs, les variations d'entropies observées peuvent en effet être reproduites à l'aide d'un mélange idéal des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Les données Raman de Neuville et Mysen (1996), acquises entre SiO_2 et $NaAlSiO_4$, montrent que la courbe des proportions des deux sites Q^4 en fonction de la proportion de SiO_2 est similaire (courbe en cloche) à celle formée par les variations d'entropie de configuration à Tg. D'après Neuville et Mysen (1996), ceci indique une influence de la répartion de différentes espèces Q^4 sur l'entropie de configuration à Tg des tectosilicates de sodium, comme suggéré par l'étude postérieure de Toplis et al. (1997b).

Les entropies de configuration à Tg de SiO_2 et $NaAlSiO_4$ sont de plus très proches (Fig. 2.20). Ces observations indiquent que, malgré la présence d'une faible proportion ($<0.1\%$) de liaisons Al-O-Al dans le verre de $NaAlSiO_4$ détectée à l'aide de la RMN de l'^{17}O (Lee & Stebbins, 2000, 2009), l'ordre

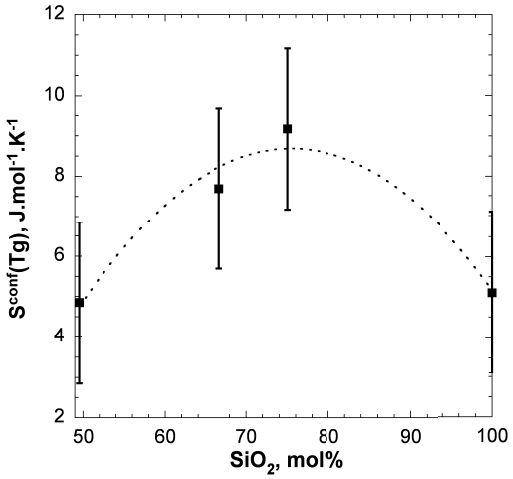


FIGURE 2.20: $S^{conf}(Tg)$ le long du joint SiO_2-$NaAlO_2$ (rapport $X_{Al/(Al+Na)} = 0.5$). Données de Richet (1984); Richet *et al.* (1990).

entre Si et Al est très fort et les liaisons Al-O-Al sont fortement évitées. Les tectosilicates de sodium « respectent » ainsi la règle de Loewenstein (1954), stipulant que comme les liaisons Al-O-Al sont énergétiquement défavorables, elles sont évitées dans les réseaux aluminosilicatés.

D'après les données et interprétations présentées dans les paragraphes précédents, l'entropie de configuration à Tg des tectosilicates fondus semble controlée par le mélange d'oxygènes entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, et par le mélange d'espèces tétraédriques Q^4 SiO_4 et AlO_4. La dépendance de la capacité calorifique du liquide des tectosilicates fondus semble cependant indiquer que l'ordre Si-Al diminue avec la température (Richet *et al.* , 1990). La distribution des ions Al^{3+} dans le réseau de Q^4 semble donc être dépendante de la température. On notera de plus que l'étude de Lee et Stebbins (2009) de compositions silicatées et aluminosilicatées sodiques, effectuée à l'aide de la RMN de l'^{17}O, montre que la fraction de liaisons Al-O-Al est très faible dans le domaine peralcalins, où l'ordre Si-Al semble particulièrement élevé.

ii) Les aluminosilicates de potassium

Les aluminosilicates de potassium ont été peu étudiés comparativement aux compositions sodiques. Ceci provient de leurs liquidii élevés, particulièrement pour les tectosilicates, rendant difficile leur synthèse. L'Orthose $KAlSi_3O_8$, l'équivalent potassique de l'Albite, a une fusion incongruente à 1150°C donnant de la Leucite, $KAlSi_2O_6$ et du liquide de composition 57.8% Leucite et 42.2% Silice (Schairer & Bowen, 1955). Le liquidus de la Leucite est de 1686 ± 5 °C, ce qui est une limite haute des fours expérimentaux travaillant sous air (généralement 1700°C). Celui de la Kalsilite, $KAlSiO_4$, est de plus de 1740°C (Schairer & Bowen, 1955; Yazhenskikh *et al.* , 2011).

Les données existantes sont par exemple des mesures de C_p (Richet, 1982; Richet & Bottinga, 1984), de viscosité (Kani, 1935; Urbain *et al.* , 1982; Romano *et al.* , 2001), de Raman (McMillan *et al.* , 1982; Mysen, 1990), d'analyse de la distribution radiale des rayons X (Taylor & Brown, 1979a) et de coefficients d'activité (Rammensee & Fraser, 1982, 1987). Elles concernent principalement les compositions proche de l'Orthose, qui sont synthétisables relativement facilement. Ces données vont

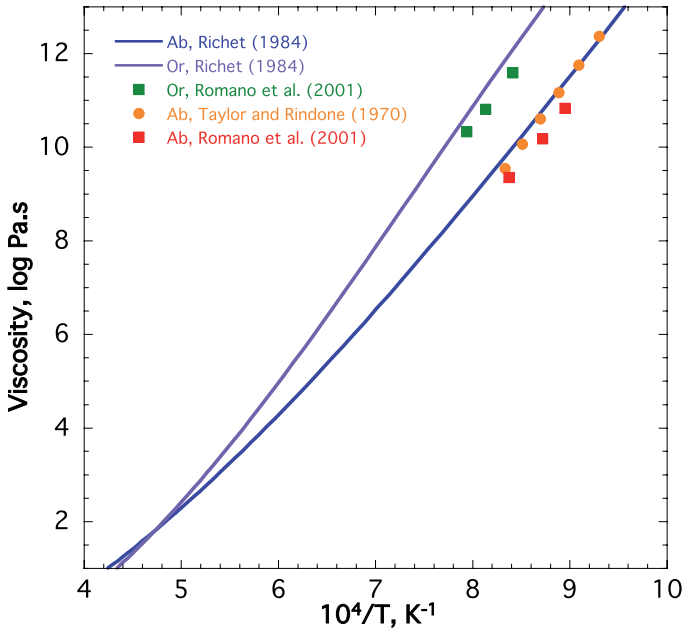


FIGURE 2.21: Viscosité (log Pa.s) en fonction de l'inverse de la température. Ab : albite fondue $NaAlSi_3O_8$; Or : orthose fondue $KAlSi_3O_8$. Les courbes pour l'albite et l'orthose fondu ont été calculées avec l'équation d'Adam et Gibbs à partir des paramètres fournis dans Richet (1984).

nous permettre d'avoir une première vision des propriétés et de la structure des aluminosilicates de potassium.

À haute température, les viscosités de l'orthose et de l'albite fondus sont proches et tendent vers les mêmes valeurs (Urbain *et al.* , 1982). À basse température, elles divergent (Fig. 2.21).

Les données de Romano et al. (2001) donnent des valeurs de 1175 et 1050 K pour les Tg respectives de $KAlSi_3O_8$ et $NaAlSi_3O_8$. Ces valeurs sont sous estimées de ∼25K par rapport aux valeurs de Tg de viscosité données par Richet (1984), ou encore pour le $NaAlSi_3O_8$ aux mesures de Taylor & Rindone (1970) (Fig. 2.21). Les mesures de Romano et al. (2001) sont donc affectées d'une erreur systématique à considérer lors de la comparaison de différents jeux de données. Romano et al. (2001) ont interprété les variations de viscosité des aluminosilicates de composition $XAlSi_3O_8$ (avec X = $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$, Li, Na, K) comme étant dues à un effet combiné du champ de force du cation X et de la distribution (Si,Al) dans le réseau aluminosilicaté. Les effets chimiques étant particulièrement forts proche de Tg, ceci expliquerait les entropies de configuration différentes des verres d'albite et d'orthose, respectivement égale à 9.1 ±2 et 7.1 ±2 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Les phénomènes de couplages Na-Al et K-Al différents, suggérés par les données de viscosité, peuvent induire une structure légèrement différente des aluminosilicates de sodium et potassium. Taylor & Brown (1979a) ont interprété les données de fonction de distribution radiale de rayons X, G(r), des verres $KAlSi_3O_8$ et $NaAlSi_3O_8$ sur la base d'une structure présentant un arrangement tétraédrique comme la tridymite. D'après leur analyse, il semble que les verres de tectosilicate de sodium et potassium soient constitués d'un arrangement de tétraèdres interconnectés formant des anneaux contenant majoritairement 6 tétraèdres (Taylor & Brown, 1979a). Cette structure est en accord avec les données

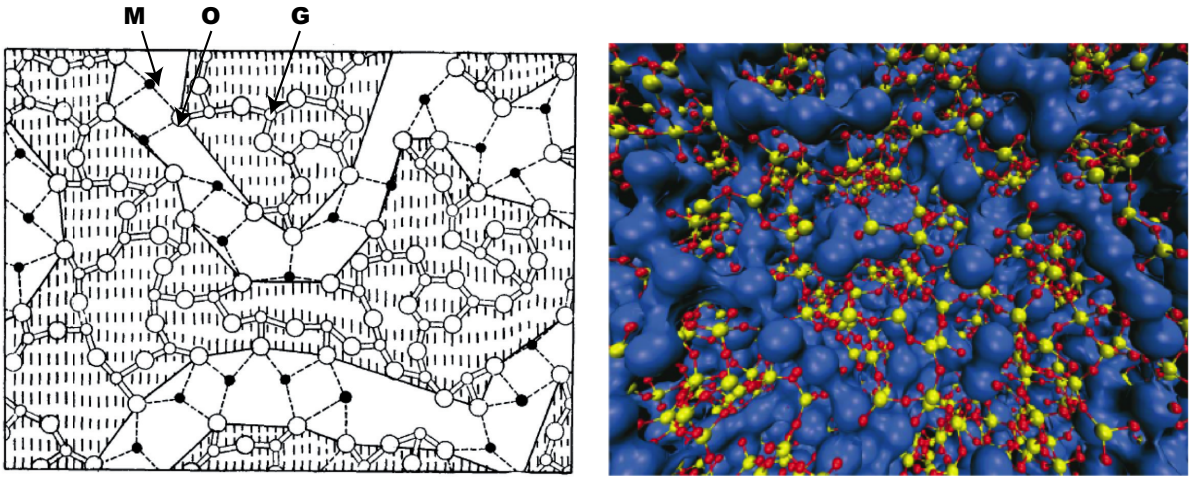
Raman (McMillan *et al.* , 1982; Seifert *et al.* , 1982; Sharma *et al.* , 1985) et calorimétrique (Navrotsky *et al.* , 1982). Cependant l'analyse de Taylor & Brown (1979a) ne montre pas de différences majeures entre les verres d'albite et d'orthose. En revanche, d'après Rammensee & Fraser (1982), l'étude des coefficients d'activité effectuée par spectrométrie de masse Knudsen semble montrer que l'orthose fondue soit composée de deux sous-réseaux : un ressemblant à celui de la silice et l'autre de la leucite. Ceci pourrait notamment expliquer la fusion incongruente de l'Orthose cristalline (voir aussi discussion de Mysen, 1988). En utilisant la spectrométrie Raman, McMillan et al. (1982) ont aussi observé des différences entre les aluminosilicates de sodium et potassium qu'ils attribuent à un couplage M-Al (avec M=Na,K) différent.

iii) Le modèle de Greaves : une piste pour la structure des aluminosilicates de potassium ?

Les idées développées dans le paragraphe précédent suggèrent que la distribution des cations K^+, Al^{3+} et Si^{4+} n'est pas aléatoire, et que le réseau se structure pour accomoder la présence du K^+. Cette hypothèse pointe vers les résultats de Greaves et al. (1981), qui ont montré à l'aide de l'EXAFS du Na et du Si que l'ordre à courte distance du Na^+ dans les verres silicatés était relativement bien établis, ceci impliquant une répartition non aléatoire des différents cations. Les études postérieures, spectroscopiques (EXAFS, RMN, diffraction des neutrons...) ou rhéologiques (viscosité et calorimétrie) ont montré que les distances cation-oxygène et la coordinence des cations sont bien définies (George & Stebbins, 1996, 1998; Cormier & Neuville, 2004; Cormier *et al.* , 2003; Neuville *et al.* , 2004c,a,b, 2006, 2007, 2008a; Neuville, 2006). D'autres travaux tendent de plus à pointer l'existence d'ordres à moyenne distance autour des cations modificateurs, impliquant une structuration du réseau silicaté ou aluminosilicaté des verres à moyenne distance (Greaves, 1985; Gaskell & Wallis, 1996; Meyer *et al.* , 2004; Kargl & Meyer, 2008; Frischat *et al.* , 2004; Greaves & Sen, 2007). D'après ces études, les cations ne sont pas distribués de façon aléatoire dans le réseau. Ceci implique une modification du modèle existant, afin de rendre compte des expériences menées. Greaves (1985), à l'aide de ses observations EXAFS effectuées sur différents verres silicatés contenant Na, Ca ou Mg mais aussi sur un verre de phosphate, a proposé ainsi le modèle du réseau aléatoire modifié (MRN, Modified Random Network).

Ce modèle considère une structuration du verre en domaines enrichis en cations modificateurs et enrichis en formateurs (Fig. 2.22). On distingue ainsi des chenaux de percolation contenant les cations modificateurs. L'existence de telles structurations des atomes a notamment été observée récemment par microscopie à force atomique dans des silicates de sodium (AFM, Frischat *et al.* , 2004). Les études de dynamique moléculaire *ab initio* sur des silicates de sodium et de potassium mettent elles aussi en évidence l'existence de telles structures à l'état liquide (Fig. 2.22, Meyer *et al.* , 2004; Kargl & Meyer, 2008). L'existence de chenaux de percolation permettrait notamment d'expliquer la diffusion rapide et découplée du réseau des éléments modificateurs dans les verres et liquides à des températures proches de la Tg (Greaves & Sen, 2007). De plus, elle est en accord avec l'observation de zones de démixtion le long des joints binaires MO-SiO_2 (avec M = Mg, Ca, Na), démixtion pouvant s'expliquer par l'immiscibilité entre les couples M-Q^3 et les espèces Q^4.

Le modèle MRN peut donc, s'il s'applique aux aluminosilicates, expliquer les observations effectuées sur les aluminosilicates de potassium. Il implique une répartition non aléatoire des différents cations



(a) (b)

FIGURE 2.22: (a) Réseau aléatoire modifiée d'un verre à « 2-dimensions ». Les liaisons covalentes sont en traits pleins et les liaisons ioniques en pointillés. M est un cation modificateur de réseau et G un formateur, dans un verre de formule $M_2O_3(G_2O_3)_2$. Greaves (1985). (b) Instantané provenant d'une modélisation *ab initio* effectuée par Meyer *et al.* (2004) d'un silicate de sodium liquide à 2000K. Bleue : Na^+ ; Jaune : Si^{4+} ; Rouge : O^{2-}.

formateurs et modificateurs de réseau. Greaves et Ngai (1995) ont proposé une version « modifiée » du modèle MRN pour les tectosilicates vitreux : le modèle CCRN (Compensated Continuous Random Network), ou modèle aléatoire continu compensé, prédit que les cations compensateurs de charge sont aussi présents dans des chenaux. Cette répartition organisée des différents cations pourrait expliquer les résultats de Rammensee & Fraser (1982) suggérant l'existance de deux sous-réseaux dans le verre d'orthose $KAlSi_3O_8$. D'après Rammensee & Fraser (1982) et Mysen (1988), ces deux sous-réseaux pourraient être comparables chimiquement à de la leucite et de la silice. Leurs existences semblent en accord avec les observations de Shintani et Tanaka (2006), qui suggèrent que des structures montrant un ordre quasi-cristallin existent dans le liquide surfondu proche de Tg et influencent fortement la dynamique et la thermodynamique du système.

iv) Le mélange Na-K dans les aluminosilicates

Le mélange entre Na et K dans les silicates fondus produit une diminution de leurs viscosités à des températures proches de leurs Tg d'après les données de Poole (1949). En règle générale, le mélange d'éléments alcalins dans des silicates fondus et vitreux produit des déviations importantes de la linéarité de leurs propriétés (voir les revues d'Isard [1969] et Day [1976] pour plus de détails). Cet effet est appelé l'effet alcalin mixte. Il affecte entre autre la conductivité électrique et les coefficients de diffusion des éléments alcalins dans les verres silicatés. Le mélange de Na et K dans un silicate vitreux produit un maximum de résistivité lorsque le ratio Na/(K+Na) est égale à 0.5 (Isard, 1969). Plus généralement, en notant M et M' deux éléments alcalins, lorsqu'ils sont mélangés et que M/(M+M') = 0.5 on observe dans les verres et liquides un extremum (maximum ou minimum) de leurs propriétés (Poole, 1949; Isard, 1969; Day, 1976; Richet, 1984).

L'effet alcalin mixte observé sur la viscosité des silicates de Na et K fondus par Poole (1949) a

été modélisé par Richet (1984) : le minimum de viscosité lorsque K/(K+Na) = 0.5 correspond à un maximum d'entropie de configuration. L'entropie de configuration à T_g des silicates de Na et K peut être modélisée comme étant égale à la somme des pôles purs et d'un mélange thermodynamique idéal :

$$S^{conf}(Tg) = \sum x_i S_i^{conf}(Tg) - nR(x_i ln x_i), \tag{2.44}$$

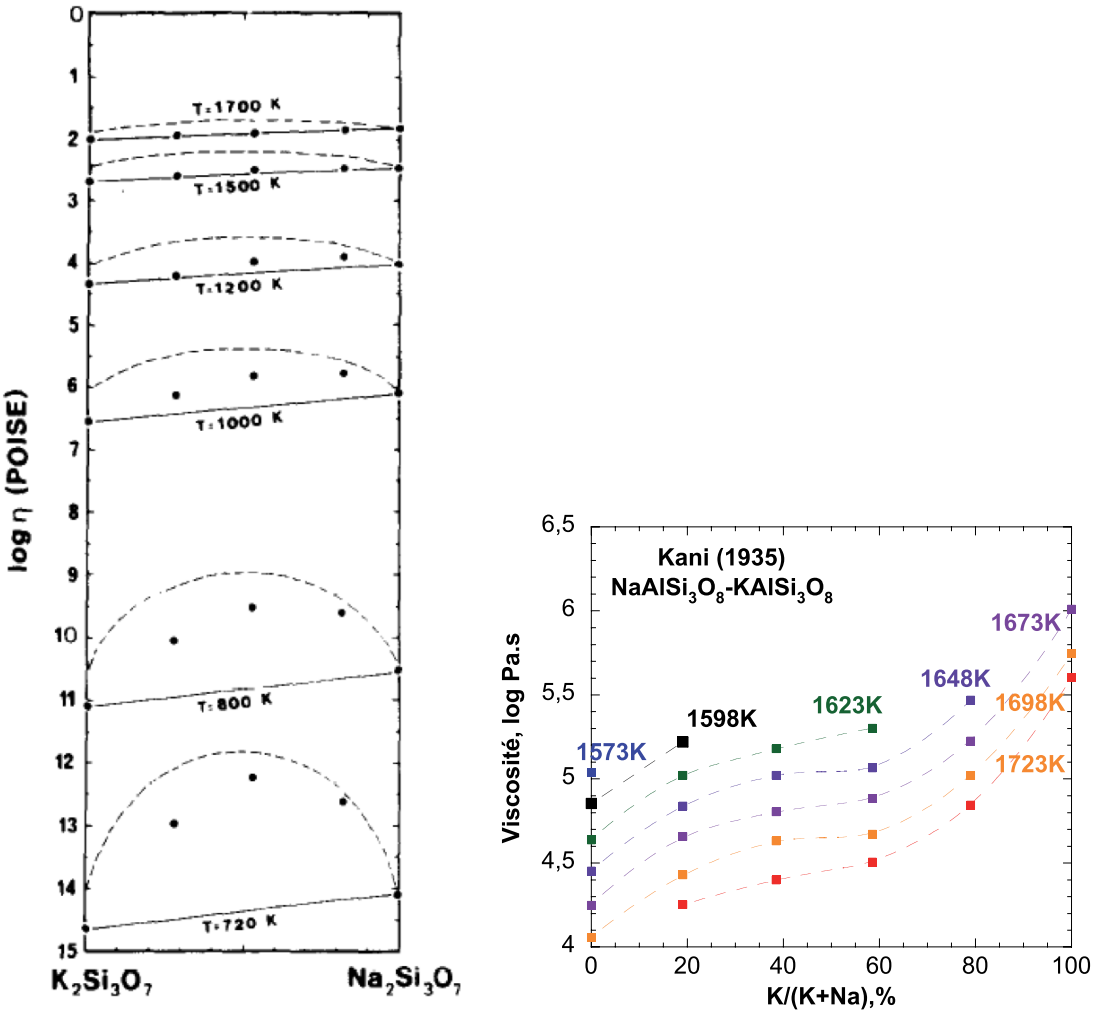
avec x_i la fraction molaire de K_2O et Na_2O, $S_i^{conf}(Tg)$ l'entropie de configuration des pôles purs, n le nombre d'atomes échangés (1 dans le cas des silicates de sodium et potassium) et R la constante des gaz parfaits. En injectant ce calcul dans l'équation 2.35, Richet (1984) a montré que l'on peut recalculer les viscosités des silicates fondus de Na et K (Fig. 2.23).

Cette modélisation implique un mélange aléatoire de paires de cations Na-K dans les silicates alcalins fondus (Richet, 1984). Elle a été appliquée aux silicates et aluminosilicates de Ca et Mg avec succès, montrant ainsi que d'un point de vue thermodynamique et rhéologique, le Ca et Mg se distribuent de façon aléatoire dans ces compositions (Neuville & Richet, 1991; Neuville, 1992). Elle ne permet cependant pas de reproduire les données de viscosité et d'entropies de configuration entre les silicates de Na et Sr, et Na et Ca (Neuville, 2005, 2006). Les données de la RMN de l'^{17}O de Lee et al. (2003) et Lee & Stebbins (2003b) montrent de plus que la répartition entre Na et Ca dans les silicates semble s'effectuer de manière non aléatoire. Sur la base de ces résultats, la répartition des différents cations métalliques mélangés dans des silicates vitreux semble plus complexe qu'un simple mélange aléatoire. Dans ce sens, les données de diffusion de neutrons acquises par Kargl & Meyer (Kargl & Meyer, 2008) sur des silicates de Na et K récentes suggèrent que les cations Na^+ et K^+ ne se distribuent pas totalement aléatoirement dans le réseau silicaté.

Dans les aluminosilicates de Na et K, le manque de données rhéologiques et structurales ne permet par de tirer de telles conclusions. Les données de Kani (1935) montrent une augmentation non linéaire entre $NaAlSi_3O_8$ et $KAlSi_3O_8$ des viscosités (Fig. 2.23b). Cette augmentation non linéaire des viscosités, ainsi que l'absence d'un minimum comme observé dans le cas des silicates (Fig. 2.23), tend à montrer une non idéalité du mélange K/Na dans les aluminosilicates.

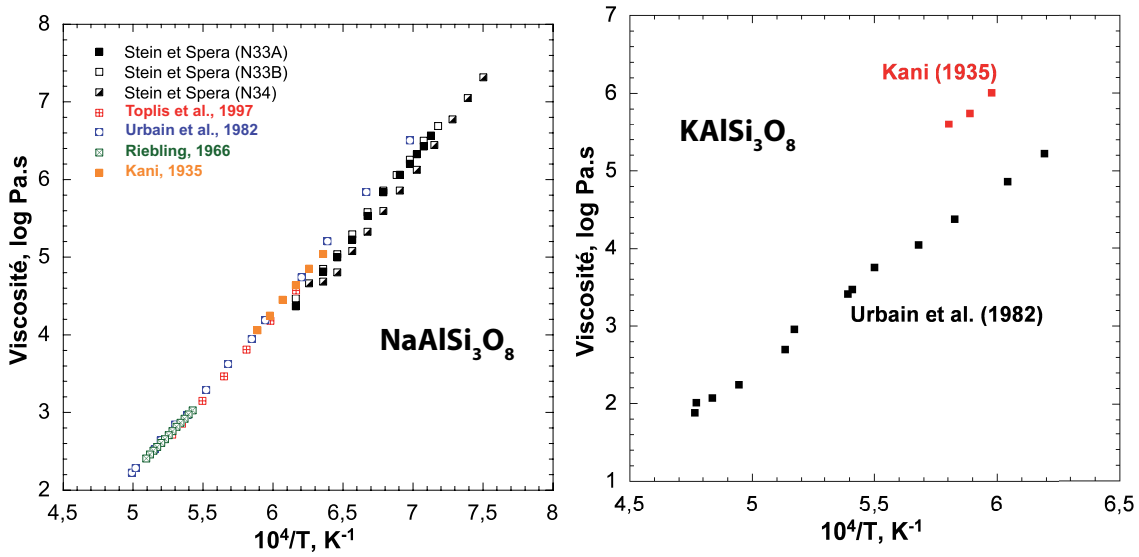
Les données de Kani (1935) sont cependant à considérer avec précaution : elles sont en très bon accord pour le $NaAlSi_3O_8$ avec les données de Riebling (1966), Urbain et al. (1982) ou encore Toplis et al. (1997b) mais en total désaccord avec les mesures de Urbain et al. (1982) sur le $KAlSi_3O_8$, or celles-ci sont réputées pour leurs précisions et validités (Fig. 2.24). On notera que d'après les données de la figure 2.24, nous préfererons utiliser les données provenant de Urbain et al. (1982), Riebling (1966) et Toplis et al. (1997b; 1997a) pour estimer la viscosité à haute température des aluminosilicates fondus.

L'idée d'un mélange non aléatoire de K et Na dans les aluminosilicates est aussi en accord avec les données de Rammensee et Fraser (1982) et avec le modèle de Greaves. En effet, une chenalisation différente du Na et du K pourrait mener à un mélange particulier de ces cations dans les aluminosilicates d'alcalins, où les couplages Na-Al et K-Al différents vont contrôler la répartition des éléments alcalins mélangés et ainsi jouer un rôle important sur la structure et les propriétés rhéologiques des aluminosilicates fondus (Romano *et al.* , 2001).



(a) (b)

FIGURE 2.23: a) Viscosité en log Poises (10 Poises = 1 Pa.s) en fonction de la proportion de $K_2Si_3O_7$ et $Na_2Si_3O_7$ à différentes températures. Les points sont les mesures expérimentales de Bockris *et al.* (1955) à hautes températures, et de Poole (1949) à basses températures, les droites une interpolation linéaire entre les pôles purs et les courbes en pointillés sont les viscosités recalculées à l'aide d'un modèle idéal. Richet (1984). b) Viscosité (log Pa.s) en fonction de la proportion pondérale Ab/Or ($NaAlSi_3O_8/KAlSi_3O_8$). Les différentes courbes représentent différentes températures. Les points sont des mesures, et les lignes des interpolations. D'après Kani (1935).



(a) (b)

FIGURE 2.24: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) de a) l'albite fondue $NaAlSi_3O_8$ et b) l'orthose fondue $KAlSi_3O_8$. Mesures de Kani (1935); Riebling (1966); Urbain *et al.* (1982); Stein & Spera (1992); Toplis *et al.* (1997b). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

v) À propos des capacités calorifiques des aluminosilicates de sodium et potassium

Nous avons jusqu'ici décrit principalement les variations des propriétés rhéologiques et structurales des aluminosilicates d'alcalins. Pour ajuster leur viscosité à l'aide de l'équation d'AG, et ainsi avoir une information sur leur entropie de configuration, nous aurons besoin par la suite de connaître les variations de Cp_g et de Cp_l en fonction de la composition chimique et de la température des verres et liquides. Ceci ne pose pas de problème concernant Cp_g, qui varie de façon linéaire avec la composition chimique (Richet, 1987). La capacité calorifique des liquides varie cependant de façon plus complexe (Richet & Bottinga, 1985, 1986). Tout d'abord, la Cp_l des silicates de sodium et de lithium varie de façon linéaire en fonction de la proportion de SiO_2, Na_2O et de Li_2O, et est indépendant de la température (Richet *et al.* , 1984; Richet & Bottinga, 1985). Ceci est aussi valide pour les aluminosilicates de sodium dans le domaine peralcalin (Richet, 1982; Tangemann & Lange, 1998). Tangemann & Lange (1998) ont ainsi proposé des Cp_l partielles molaires pour le SiO_2, le Na_2O et l'Al_2O_3 de respectivement 76.38 ±0.20, 112.35 ±0.42 et 153.16 ±0.42 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Ils permettent de recalculer la Cp_l d'un silicate ou d'un aluminosilicate d'alcalin pour un rapport $Al/(Al+Na) < 0.5$ avec une erreur inférieur à 2%. Ce modèle permet de bien reproduire les données de 50 à plus de 75 mol% SiO_2 de Richet(1982), Richet et al. (1984) et Tangemann & Lange (1998) .

La capacité calorifique des aluminosilicates de sodium de compositions tectosilicates ou peralumineuses ($Al/(Al+Na) \geq 0.5$) varie de façon plus complexe. Elle est dépendante de la température (Fig. 2.25 ; Richet, 1982; Richet & Bottinga, 1984). Cette dépendance semble provenir de l'aluminium, les données pouvant être modélisées en utilisant une Cp_l^i partielle molaire pour Al_2O_3 qui dépend de la température (Richet & Bottinga, 1985).

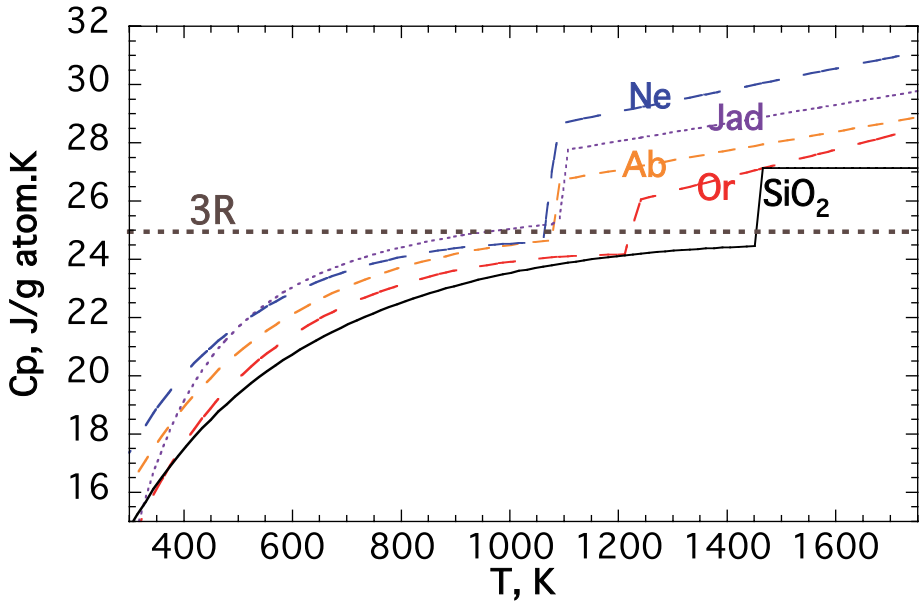


FIGURE 2.25: C_p (J/g atom.K) en fonction de la température (K) des compositions Ab : albite vitreuse et fondue ($NaAlSi_3O_8$), Or : orthose vitreuse et fondue ($KAlSi_3O_8$), Jad : jadéite vitreuse et fondue ($NaAlSi_2O_6$), Ne : néphéline vitreuse et fondue ($NaAlSiO_4$) et SiO_2 : silice vitreuse et fondue. Données de Richet & Bottinga (1984) et Richet et al. (1990).

Proche de Tg, les Cp_l varient presque linéairement de SiO_2 à $NaAlSiO_4$ (Fig. 2.20). À plus haute température, la Cp_l varie en fonction de la température, de manière globalement proportionnelle à la quantité d'aluminium. Cette dépendance à la température en fonction de la proportion d'alumine est cependant non linéaire. En effet, on observe sur la figure 2.26 que la Cp_l du liquide de néphéline ($NaAlSiO_4$, 50 mol% SiO_2) fondue a une dépendance plus forte que celle de l'albite fondue ($NaAlSi_3O_8$, 75 mol% SiO_2). Ceci serait facilement explicable de par sa plus forte concentration en alumine si les données de la jadéite fondue ($NaAlSi_2O_6$, 67 mol% SiO_2) montraient un comportement intermédiaire, ce qui n'est pas le cas (Fig. 2.26). En effet, la Cp_l de la jadéite fondue dépend plus faiblement de la température que les Cp_l des deux autres compositions. De plus, dans le domaine peralumineux, on observe que le NA75.15 (75 mol% SiO_2, 15 mol%Al_2O_3, 10 mol% Na_2O) dépend plus fortement de la température que la néphéline fondue, alors qu'il contient beaucoup moins d'aluminium. La capacité calorifique des aluminosilicates de sodium fondus varie donc de façon complexe pour les compositions tectosilicates et peralcalines ($Al/(Al + Na) \geq 0.5$).

Peu de données existent sur les aluminosilicates de potassium. Les données disponibles sur les silicates de potassium montrent que leur Cp_l dépendent de la température, et de plus ne varient pas linéairement en fonction de la teneur en silice (Richet & Bottinga, 1985). D'après Richet & Bottinga (1985), ceci pourrait provenir d'une dépendance de la Cp_l partielle molaire de K_2O à la température et d'une interaction non idéale entre SiO_2 et K_2O (voir aussi Richet & Bottinga, 1986). Concernant les aluminosilicates de potassium fondus, la Cp_l de l'orthose fondue $KAlSi_3O_8$ (Figs. 2.25 et 2.26), qui est dépendante de la température, tend à montrer que l'aluminium aurait aussi une Cp_l^i dépendante de la température. De plus, il n'est pas exclu que des phénomènes de mélanges non idéaux entre SiO_2 et K_2O affectent les Cp_l des aluminosilicates de potassium fondus.

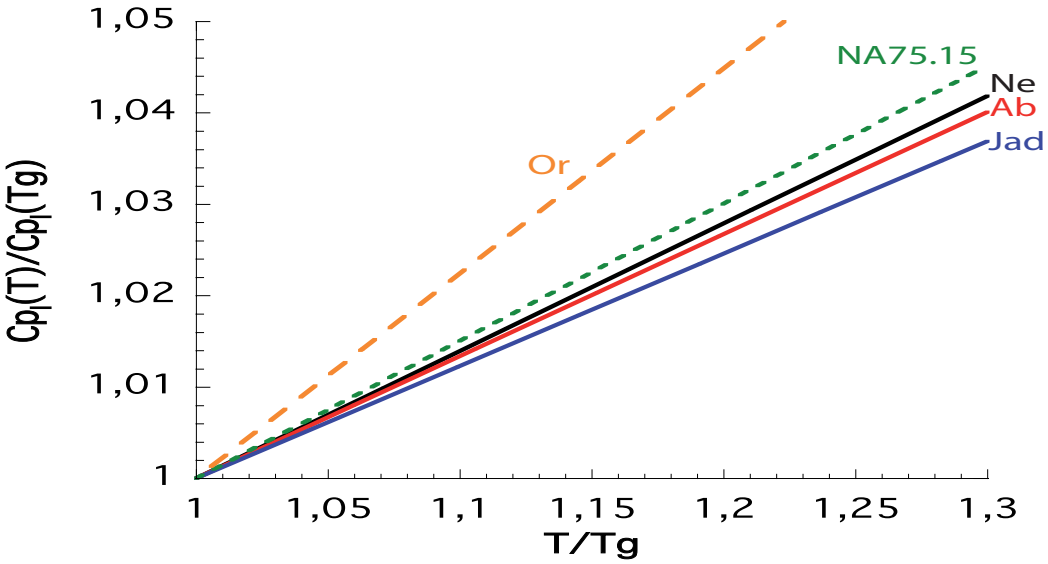


FIGURE 2.26: Rapport de la Cp_l à T sur la Cp_l à Tg en fonction de T/Tg. En bleu, Jad : $NaAlSi_2O_6$, 67 mol% SiO_2 ; En rouge, Ab : $NaAlSi_3O_8$, 75 mol% SiO_2 ; En noir, Ne : $NaAlSiO_4$, 50 mol% SiO_2 ; En pointillés verts, NA75.15 : 75 mol% SiO_2, 15 mol% Al_2O_3, 10 mol% Na_2O ; En pointillés orange, Or : $KAlSi_3O_8$, 75 mol% SiO_2. Données de Richet & Bottinga (1984) et Richet et al. (1990).

Toplis et al. (2001a) ont étudié les variations des Cp_l et Cp_g induitent par l'ajout d'éléments alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) et d'éléments alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) dans un haplogranite de composition initiale 78 pds% SiO_2, 12.5 pds% Al_2O_3, 4.6 pds% Na_2O et 4.2 pds% K_2O. Leurs données confirment les variations linéaires des Cp_g des aluminosilicates d'alcalins en fonction de la composition chimique, qui peuvent donc être calculées avec un modèle additif de la forme $Cp_g = \sum x_i Cp_g^i$. Le modèle de Richet (1987) est adéquat d'après eux pour calculer les Cp_g des aluminosilicates d'alcalins. Ils ont de plus déterminé la Cp_g^i de l'oxyde Li_2O comme étant égale à $63.5 + 0.00415/T - 1.97 \times 10^6/T^2$ (J/K gfw). Pour les liquides, ils ont remarqué une augmentation non linéaire de la Cp^{conf} [$= Cp_l(T) - Cp_g(Tg)$] en fonction de la proportion d'oxydes ajoutés dans l'haplogranite. Ces données suggèrent des variations non linéaires des Cp^{conf} en fonction de la composition chimique des aluminosilicates d'alcalins contenant quatre ou cinq oxydes.

Aucun modèle global n'existe donc à ce jour concernant le calcul des Cp_l des aluminosilicates de sodium et potassium. D'autres mesures de Cp_l semblent donc nécessaires concernant ces compositions. Les mesures de capacité calorifique récentes sont effectuées à l'aide de DSC et couvrent un très faible intervalle de température après la Tg. Elles présentent une précision inférieure (∼1%) aux mesures effectuées par calorimétrie de chutes (∼0.2‰, Richet, 1982; Richet *et al.* , 1984; Richet & Bottinga, 1985; Richet, 1987; Richet *et al.* , 1990). Les mesures obtenues par DSC disponibles dans la littérature permettent donc de déterminer la $C_p^{conf}(Tg)$ mais ne permettent pas de déterminer l'éventuelle dépendance de Cp_l, et donc de Cp^{conf}, à la température (voir par exemple les données et commentaires de Toplis, 2001a; Webb, 2008). D'après Toplis et al. (2001a), il faudrait en réalité chercher à modéliser les variations de Cp^{conf} en fonction de la composition chimique. Cela permettrait notamment d'utiliser les mesures de DSC, car l'erreur de détermination de Cp^{conf} est moindre (±0.3%) que celle de Cp_l

avec cette technique [9]. De plus, Toplis et al. (2001a) ont souligné le fait qu'il semble vain d'essayer d'attribuer des Cp_l^i partielles molaires à différents oxydes. En effet, pour des liquides de compositions différentes et donc présentant des Tg différents, les capacités partielles molaires des différents oxydes, $Cp_g^i(Tg)$, vont être différentes lors de la transition vitreuse. Or, en considérant ceci, il apparaît que à une température donnée, un oxyde peut présenter soit une capacité calorifique partielle molaire liquide indépendante de la composition chimique, ou alors une capacité calorifique de configuration partielle molaire constante, mais pas les deux à la fois. Il semble donc que, plutôt qu'essayer d'établir un modèle des Cp_l, il soit plus approprié d'essayer de modéliser les variations de Cp^{conf}, qui est un paramètre fondamental dans le calcul de l'équation AG.

2.6 Conclusion de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique que nous venons d'effectuer a souligné plusieurs points importants. La structure, les propriétés rhéologiques et thermodynamiques des silicates et aluminosilicates fondus sont très dépendantes de leur composition chimique. De cet état de l'art, nous pouvons retenir les points fondamentaux suivant :

- La proportion M/Al (avec M un élément alcalin comme Li, Na ou K) va déterminer la proportion d'alcalins en tant que modificateurs de réseau et de compensateurs de charges. Les données sur les aluminosilicates de Na et de Li indiquent que ces éléments jouent le double rôle de compensateur et de modificateur dans le domaine peralcalin, ou M/Al>1. Aucune donnée n'est encore disponible pour confirmer ce comportement dans les aluminosilicates de K, mais il semble à priori correct de lui attribuer aussi un double rôle de modificateur de réseau et de compensateur de charge. Les variations de la proportion M/Al induisent des changements des propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalins, ainsi que de leurs propriétés thermodynamiques.
- Bien que peu de données existent, il semble que les aluminosilicates de potassium présentent une structure globalement équivalente aux compositions sodiques. Les tectosilicates d'alcalins seraient composés d'un arrangement tétraédrique tridimensionnel en anneaux. Il semble cependant exister des petites différences entre les compositions sodiques et potassiques. Celles-ci pourraient s'expliquer par des regroupements des atomes en deux sous-réseaux dans les compositions riches en potassium, l'un riche en K et Al et l'autre en Si. Ceci expliquerait la fusion incongruente de l'Orthose cristalline (Mysen, 1988), et impliquerait une structure des verres potassiques concordante avec le modèle de réseau aléatoire modifié de Greaves (Greaves *et al.* , 1981; Greaves, 1985).
- Le mélange entre le Na et le K entre $NaAlSi_3O_8$ et $KAlSi_3O_8$ semble dévier de l'idéalité d'après les données de viscosité de Kani (1935) et de coefficients d'activité de Rammensee & Fraser (1982). Le manque de données ne permet cependant pas de bien connaître le comportement de Na et K lors du mélange, et ce particulièrement proche de la Tg. Les propriétés rhéologiques des deux aluminosilicates fondus sodiques et potassiques semblent toutefois très différentes, et une substitution du sodium par le potassium induit une augmentation forte et non-linéaire de la viscosité d'après les données de Kani (1935). Si de tels variations sont confirmées, elles doivent être prises

9. Ceci s'explique par le fait que le calcul de la Cp^{conf} à partir des Cp_g et Cp_l déterminées par DSC n'est pas affecté par l'erreur systématique de mesure, contrairement aux Cp_l.

en compte pour la modélisation des viscosités des magmas alcalins.

Le manque de données rhéologiques, thermodynamiques et structurales sur les aluminosilicates de potassium, et de lithium, est cependant actuellement un obstacle à une meilleure compréhension des propriétés rhéologiques et thermodynamiques des aluminosilicates d'alcalins. Or, ces éléments sont très importants pour les compositions magmatiques évoluées, comme les phonolites par exemple où leur proportion peut atteindre une quinzaine de pourcents, ou encore dans les granites et les rhyolites où ils sont les principaux éléments modificateurs de réseau / compensateurs de charge.

Nous avons de plus vu que la présence d'eau dans les magmas affecte fortement leur mobilité de plusieurs manières :

- dissoute, elle favorise la dépolymérisation du réseau d'un aluminosilicate fondu en cassant les liaison Si-O-Si, et diminue ainsi fortement la viscosité.
- son exsolution induit une forte augmentation de la viscosité, et cause de plus la formation de bulles qui affectent elles-aussi les propriétés rhéologiques et mécaniques des magmas.

Il est donc fondamental de connaître à la fois la teneur en eau des magmas, de par l'analyse des inclusions vitreuses remontées à la surface dans les cristaux par exemple, mais aussi sa spéciation pour bien prendre en compte son rôle sur la mobilité des magmas. Or, à l'heure actuelle nous n'avons que peu d'informations quant aux relations entre l'eau et le réseau ionique d'un aluminosilicate fondu. Des variations des coefficients de diffusivité des éléments halogènes F et Cl en fonction du rapport K/Na ont déjà été mis en évidence par Balcone-Boissard et al. (2009) par exemple. On peut donc se poser la question de l'effet des éléments alcalins sur la solubilité et la spéciation de l'eau. Le rôle de l'eau est aussi important sur le dégazage des autres éléments volatils. En effet, sa présence dans le réseau d'un aluminosilicate fondu favorise la diffusion de certains autres éléments volatils, comme le F, le Cl, le CO_2, mais ralentit par exemple la diffusion du souffre (Baker *et al.* , 2005; Baker & Balcone-Boissard, 2009). La présence de l'eau dans les magmas a donc un effet sur le dégazage des autres éléments volatils, qui sont notamment utilisés comme traceurs des évolutions P/T/X dans les inclusions vitreuses (souffre, CO_2... voir Putirka & Tepley III, 2008) et du style de dégazage lors des éruptions volcaniques (voir Villemant & Boudon, 1998; Balcone-Boissard *et al.* , 2008).

À la vue de ces éléments, cette thèse a été focalisée sur trois grandes problématiques : -i) les propriétés rhéologiques et structurales des aluminosilicates d'alcalins ; -ii) la quantification de la concentration et de la spéciation de l'eau dans les aluminosilicates vitreux et fondus ; et -iii) la modélisation des viscosités des magmas dans des cas précis.

3 Méthodes expérimentales

3.1 Stratégie expérimentale

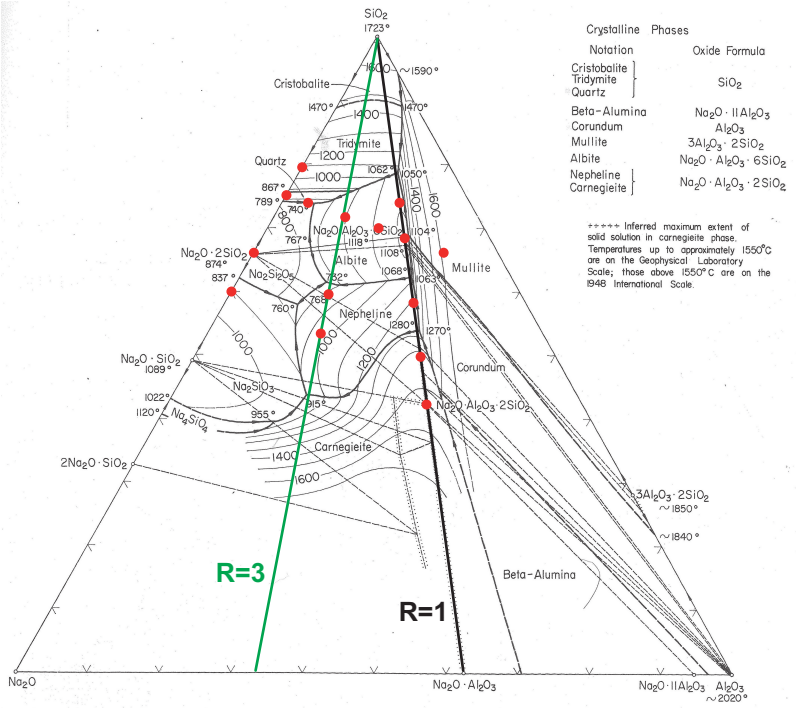
3.1.1 Choix des compositions étudiées

Au cours de cette thèse, nous avons effectué une étude structurale et rhéologique systématique des deux diagrammes [1] Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 et K_2O-Al_2O_3-SiO_2, ainsi que du mélange entre le K et le Na dans les aluminosilicates. La figure 3.1 illustre les deux diagrammes Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 et K_2O-Al_2O_3-SiO_2 avec les compositions étudiées, et la figure 3.2 les différents verres mélangeant le sodium et le potassium à teneur constante en SiO_2 et Al_2O_3. Nous avons de plus étudié quelques compositions dans le diagramme Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (Fig. 3.3). Nos compositions vont des silicates purs aux aluminosilicates avec différentes proportions d'aluminium, et ce, à différentes teneurs en silice (de 50 à 90 mol % Figs. 3.1 et 3.3).

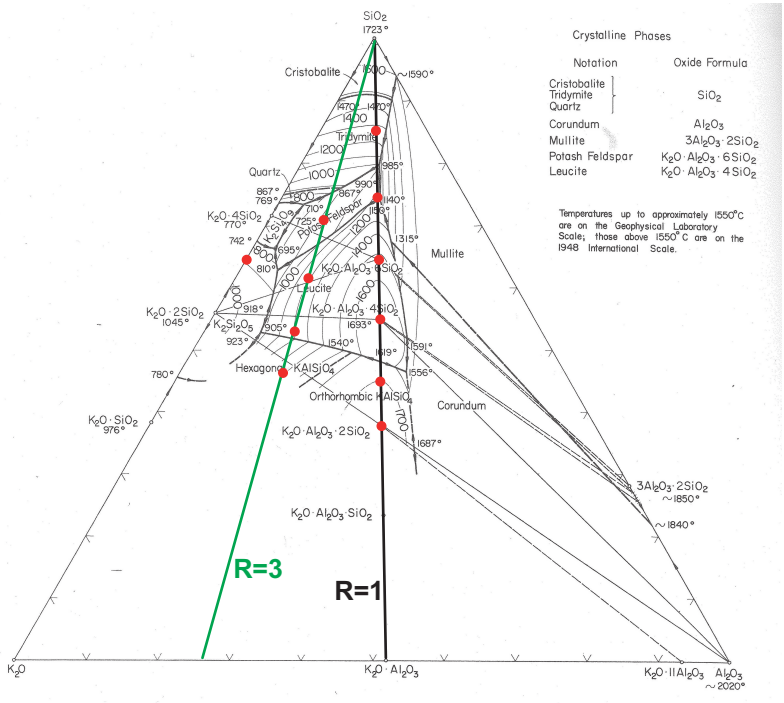
Le système Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (NKAS) constitue la base des magmas haplo-andésitiques et haplo-granitiques. Les relations liquide-minéraux, d'un intérêt géologique crucial, ont été très étudié (voir par exemple les études de Schairer, 1950; Schairer & Bowen, 1955, 1956; Schairer & Yoder, 1960). Les liquidus des produits sont maintenant connus, bien que certaines compositions « extrêmes » posent des problèmes expérimentaux, comme par exemple la Kalsilite ($KAlSiO_4$) ayant un point de fusion supérieur estimé proche de 1750°C (Fig. 3.1, Schairer & Bowen, 1955).

Les compositions feldspatiques (Orthose/Albite) ont un rapport M/Al de 1 (avec M un élément alcalin). Ce sont des compositions sur les joints tectosilicates des diagrammes NAS et KAS. De par leur importance géologique, nous avons choisi d'étudier différentes compositions le long de ce joint tectosilicate sur les deux diagrammes, et d'effectuer les mélanges Na-K dans des compositions tectosilicatées. De faibles déviations du joint tectosilicate (*id est* du rapport M/Al = 1) peuvent produire des variations importantes de viscosité des aluminosilicates fondus (Riebling, 1966; Taylor & Rindone, 1970; Toplis *et al.* , 1997b,a). Nous avons donc synthétisé des produits le long du joint 3 (M/Al=3) des deux diagrammes, ainsi que des compositions à 75 mol% SiO_2 présentant différents rapports Na/Al dans le diagramme NAS. Des données de viscosité, calorimétrie et spectroscopiques sont déjà disponibles pour les silicates d'alcalins (voir par exemple Poole, 1949; Bockris *et al.* , 1955; Richet *et al.* , 1984; Richet & Bottinga, 1985; Richet, 1987; Murdoch *et al.* , 1985; Maekawa *et al.* , 1991a,b; Mysen & Frantz, 1992, 1993a, 1994b; Neuville, 2006). Les compositions présentées dans les figures 3.1 et 5.2 couvrent l'essentiel du domaine vitrifiable des diagrammes NAS et KAS. Les données acquises sur ces produits vont nous permettre de mieux comprendre les effets des rapports Al/Si et M/Al sur les propriétés des aluminosilicates fondus peralcalins, peralumineux et tectosilicatés. Les mesures effectuées sur les mé-

1. Nous nommerons par la suite les diagrammes Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 , K_2O-Al_2O_3-SiO_2 et Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 respectivement diagrammes NAS, KAS et LAS.



(a)



(b)

FIGURE 3.1: Diagrammes de phase des systèmes a) Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 (NAS) et b) K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (KAS) en fractions pondérales (Levin *et al.* , 1964). Les isocourbes représentent les températures de liquidus des phases minérales. R = M/Al, avec M = K ou Na. R = 3 : joint 3. R = 1 : joint 1, ou encore joint tectosilicate. Les compositions étudiées sont les points rouges.

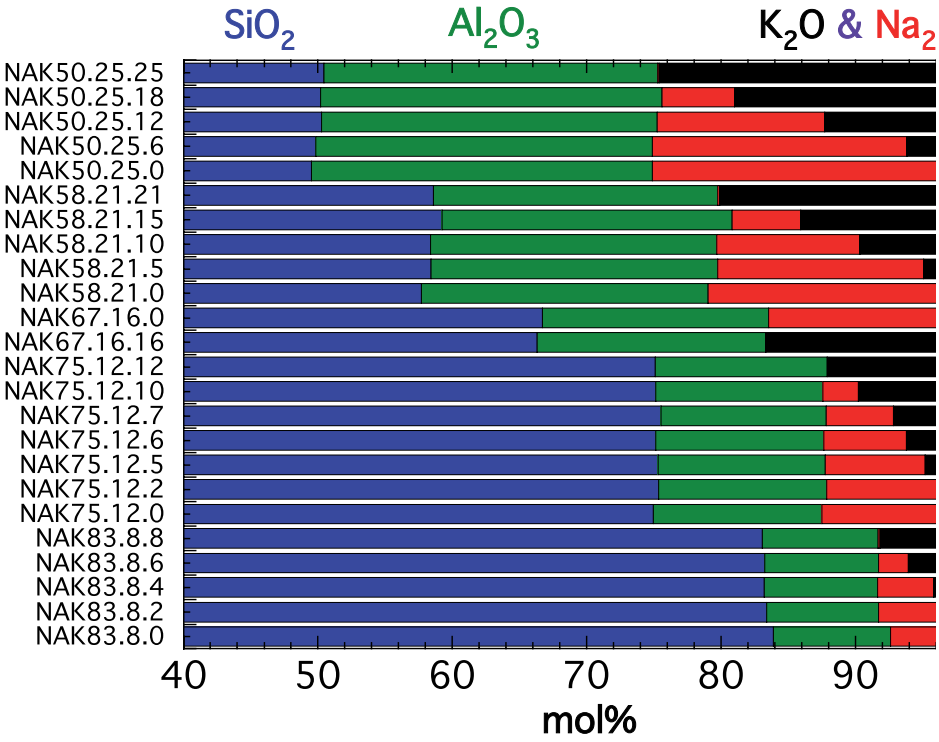


FIGURE 3.2: Mélanges Na_2O-K_2O dans les compositions tectosilicatées étudiées.

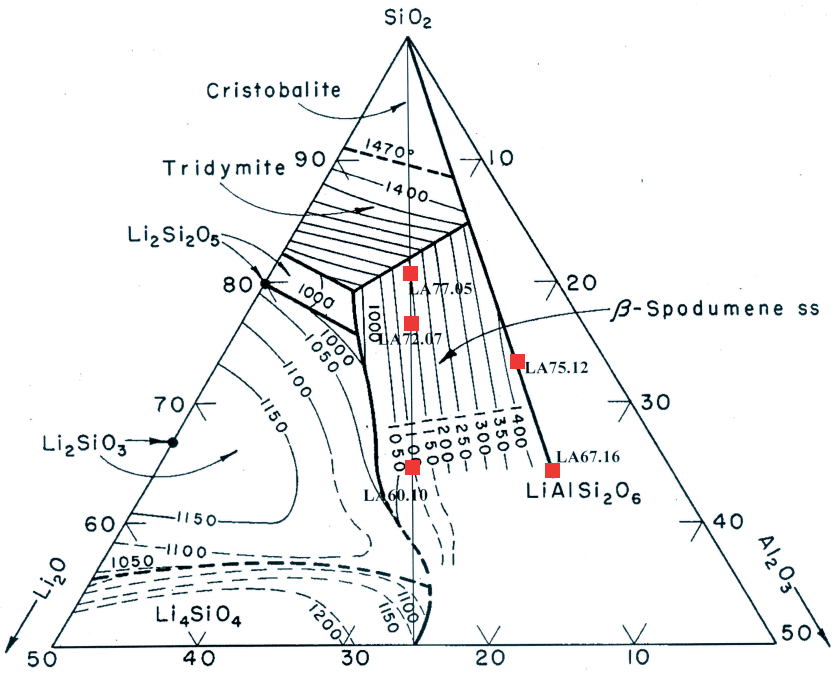


FIGURE 3.3: Diagramme de phase Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 en fractions pondérales (Eppler, 1963). Les verres étudiés sont les carrés rouges. Les isocourbes représentent les températures de liquidus des phases minérales.

langes Na-K à différentes teneurs en silice dans des compositions tectosilicatés nous apporteront quant à elles certains éléments de réponses concernant l'effet alcalin mixte dans les aluminosilicates d'alcalins et la nature du mélange Na-K. En complément des données sur les diagrammes KAS et NAS, ainsi que sur les mélanges NKAS, nous avons étudié des verres dans le diagramme LAS le long des joints Li/Al = 1 et Li/Al = 3 (Fig. 3.3). Les premiers résultats obtenus nous permettront d'avoir une perspective plus globale sur l'impact de la taille du cation alcalin sur les propriétés structurales et rhéologiques des aluminosilicates vitreux et fondus.

Pour faire le lien entre ces compositions ternaires/quaternaires et les magmas naturelles, nous avons choisi certaines compositions naturelles riches en éléments alcalins. Comme nous l'avons vu lors de l'état de l'art, les laves de l'Erebus (Antarctique), du Vésuve (Italie) et du Mont Dore (France) sont très riches en sodium et potassium, et présentent chacunes des intérêts différents et pertinents. Nous avons donc choisis d'étudier ces produits à l'aide des méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés des composition synthétiques. L'ensemble des résultats obtenus nous permettra de proposer une approche de l'étude rhéologique des laves permettant d'apporter des résultats quantitatifs à des fins d'applications directes, comme par exemple la modélisation des écoulements visqueux.

3.1.2 Choix des techniques analytiques utilisées

Les techniques utilisées pour caractériser les propriétés des aluminosilicates fondus et vitreux doivent nous permettre d'avoir une approche à la fois structurale, rhéologique et thermodynamique. Nous avons donc choisi d'utiliser la viscosimétrie comme outil de caractérisation des propriétés rhéologiques proches de la Tg, celle-ci permettant de plus une caractérisation des propriétés thermodynamiques par le biais de la théorie d'Adam et Gibbs (1965). Le lien entre structure et rhéologie des aluminosilicates fondus nous a conduit à utiliser principalement deux types d'outils structuraux : les spectroscopies Raman et RMN.

La spectroscopie Raman est non-sélective et donne une vision globale du paysage moléculaire des verres et silicates fondus à courte et moyenne distance. Elle permet de connaître le type de liaisons, les espèces Q^n ainsi que les différents anneaux de tétraèdres présents dans le verre étudié , la présence et la proportion d'anneaux de tétraèdres (Bell *et al.* , 1968, 1971; Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979; Mysen *et al.* , 1980b; Sharma *et al.* , 1981; Galeener, 1982a,b; Seifert *et al.* , 1982; Galeener *et al.* , 1984; McKeown *et al.* , 1984; McMillan & Piriou, 1982; McMillan *et al.* , 1982; Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984; Phillips, 1984; Sharma *et al.* , 1985; Mysen, 1990; McMillan *et al.* , 1992, 1994; Pasquarello & Car, 1998). Il est à noter que la spectroscopie Raman, outre son aspect qualitatif certain, est aussi un outil quantitatif qui permet l'étude et la quantification de l'état RedOx du fer dans les verres par exemple (Magnien *et al.* , 2006, 2008), ou encore l'étude des éléments volatils tels que l'eau que nous présenterons plus tard.

La spectroscopie RMN est une sonde spécifique permettant d'étudier l'environnement à courte distance d'un atome en particulier, apportant ainsi des informations sur sa coordinence et ses interactions avec ses proches voisins. Cet outil a apporté de nombreuses réponses concernant la coordinence de l'aluminium et du sodium dans le diagramme NAS en fonction de la composition chimique par exemple (George & Stebbins, 1996; Lee & Stebbins, 2000, 2003a, 2009). Elle permet de quantifier la proportion

d'espèces Q^n dans les silicates d'alcalins (Murdoch *et al.* , 1985; Maekawa *et al.* , 1991a; Stebbins *et al.* , 1992) mais aussi d'observer les différentes interactions entre les éléments grâce à des techniques de spectroscopie 2D (voir la revue de Massiot *et al.* , 2008 et références citées).

L'étude des produits naturelles a également été réalisée à l'aide de mesures de viscosité et de la spectroscopie Raman. Nous avons caractérisé les compositions chimiques des verres des ponces, puis refondu celles-ci afin d'obtenir un silicate fondu ayant une composition proche de celle du magma parental à l'exception bien sûr de la teneur en volatils. Cette approche nous permet de quantifier les viscosités des différentes laves, et couplée à une modélisation des effets des cristaux, des bulles et des volatils, de proposer un modèle *ad hoc* de viscosité pour les volcans étudiés. Dans le cas du volcan Erebus, l'étude conjointe des informations apportées par les inclusions vitreuses et des relations entre les états RedOX du fer et du soufre dans les magmas permet d'apporter des informations quant aux conditions $P/T/fO_2$ que le magma a rencontré (voir Oppenheimer *et al.* , 2011 et références citées). Dans le cadre d'une collaboration avec Clive Oppenheimer de l'université de Cambridge, nous avons effectué de la spectroscopie XANES au seuil K du fer *in situ* sur des phonolites de l'Erebus fondues à haute température. Nous présenterons aussi ces résultats dans cette thèse, qui mettront en avant l'intérêt des données expérimentales dans le cadre de la compréhension d'un édifice volcanique.

3.2 Synthèse des verres

3.2.1 Verres simples

Les verres synthétiques ont été préparés à partir de poudres d'oxydes SiO_2, Al_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 ultra-pures selon le protocole décrit dans Schairer & Bowen (1955; 1956) . Les poudres, hygroscopiques, ont été séchées préalablement durant une nuit à 1100°C pour l'Al_2O_3 et le SiO_2 ; et à 350°C pour le Na_2CO_3 et le K_2CO_3. Après un refroidissement dans un dessiccateur, les poudres ont été pesées dans les proportions voulues dans un creuset en platine, sur une balance Sartorius de précision 0.1 mg. Les produits ont ensuite été mélangés une première fois dans un mortier mécanique en agate pendant une heure, dans de l'éthanol. Ensuite, après séchage des poudres, une première fusion lente a été effectuée afin de décarbonater les poudres de carbonates de sodium et potassium et de lier les alcalins à la silice et l'alumine pour éviter leur volatilisation précoce (Schairer & Bowen, 1955, 1956). Cette étape a été effectuée en montant la température de 500 à 1200 °C en 24 à 72 heures, la durée dépendant de la chimie (quantité de carbonates et viscosité) du produit. Ensuite, les produits ont été portés jusqu'à fusion complète, au dessus de leur température de liquidus. Ceci a notamment impliqué des températures de plus de 1693°C pour le verre de Leucite et de plus de 1720°C pour le verre de Kalsilite (Schairer & Bowen, 1955). Après la trempe du creuset dans de l'eau, les variations de poids ont été suivies par pesée, afin de déterminer si la décarbonatation était complète et si aucune perte d'alcalins ne s'est produite. Puis, le verre a été broyé à l'aide d'un mortier-pillon albich en acier. D'éventuelles limailles de fer, provenant du mortier-pillon albich, peuvent se trouver dans les fragments de quelques millimètres de verre après ce premier broyage. Un aimant a donc été passé dans ces fragments afin de retirer toute limaille et d'éviter la contamination du produit. Ensuite, les fragments de verre ont été placés dans le mortier en agate mécanique pendant une heure. La poudre obtenue a été refondue. Cette étape a été

répétée trois fois (quatre cycles broyages-fusion en tout), ceci afin d'assurer une homogénéité maximale de ces verres, qui à la vue de leur forte viscosité à haute température ne peuvent être homogénéisés par brassage à l'état liquide. Finalement, les verres ont été trempés de la haute température à une température environ 50° plus basse que leur Tg, où ils ont été recuits pendant 24 heures. Le recuit permet de relaxer les contraintes accumulées dans le verre pendant la trempe, et ainsi de le carotter pour obtenir les cylindres servant à effectuer les mesures de viscosité. Le tableau 3.1 référence la composition chimique et les noms des différents produits synthétisés et étudiés.

TABLE 3.1: Noms, compositions chimiques nominales (no) et analysées (an) et densité des produits synthétisés. Les concentrations en Li_2O ont été déterminées à partir de la différence à 100 (voir texte). *v* : volatilisation lors des analyses à la microsonde. n.a. : non analysé. Voir sous-section 3.3.1 pour les conditions de mesures à la microsonde de la composition des verres.

Produit		$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	$\%K_2O$	$\%Na_2O$	$\%Li_2O$	densité
NAK83.8.0	no mol%	83.00	8.50	0.00	8.50	0.00	
	no pds%	78.16	13.58	0.00	8.26	0.00	
	an pds%	78.91 (29)	13.96(19)	0.00(3)	7.13(18)	n.a.	2.317(5)
NAK83.8.2	no mol%	83.00	8.50	2.12	6.38	0.00	
	no pds%	77.33	13.44	3.10	6.13	0.00	
	an pds%	77.82(58)	13.19(12)	3.01(12)	5.98(16)	n.a.	2.318(7)
NAK83.8.4	no mol%	83.00	8.50	4.25	4.25	0.00	
	no pds%	76.52	13.30	6.14	4.04	0.00	
	an pds%	76.81(19)	13.19(26)	5.99(15)	4.01(17)	n.a.	2.317(4)
NAK83.8.6	no mol%	83.00	8.50	6.38	2.12	0.00	
	no pds%	75.72	13.16	9.13	2.00	0.00	
	an pds%	76.10(21)	13.15(13)	8.68(9)	2.06(11)	n.a.	2.323(6)
NAK83.8.8	no mol%	83.00	8.50	8.50	0.00	0.00	
	no pds%	74.94	13.02	12.03	0.00	0.00	
	an pds%	75.11(68)	13.19(18)	11.59(17)	0.11(3)	n.a.	2.313(7)
KA75.00	no mol%	75.00	0.00	25.00	0.00	0.00	
	no pds%	65.68	0.00	34.32	0.00	0.00	
	an pds%	*v*	-	-	*v*	-	2.426(5)
NA75.00	no mol%	75.00	0.00	0.00	25.00	0.00	
	no pds%	74.41	0.00	0.00	25.59	0.00	
	an pds%	*v*	-	-	*v*	-	2.430(4)
NA75.02	no mol%	75.00	2.00	0.00	23.00	0.00	
	no pds%	73.44	3.32	0.00	23.23	0.00	
	an pds%	74.92(51)	3.43(8)	0.04(4)	21.59(52)	n.a.	2.416(8)

Suite à la prochaine page

Suite du Tableau 3.1 : Compositions étudiées

Produit		$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	$\%K_2O$	$\%Na_2O$	$\%Li_2O$	densité
NA75.06	no mol%	75.00	6.00	0.00	19.00	0.00	
	no pds%	71.58	9.72	0.00	18.70	0.00	
	an pds%	71.19(54)	10.29(32)	0.07(5)	17.94	n.a.	2.402(1)
NA75.09	no mol%	75.00	9.00	0.00	16.00	0.00	
	no pds%	70.24	14.30	0.00	15.46	0.00	
	an pds%	70.13(51)	14.63(10)	0.07(2)	15.16(33)	n.a.	2.393(3)
NAK75.12.0	no mol%	75.00	12.50	0.00	12.50	0.00	
(NA75.12)	no pds%	68.74	19.44	0.00	11.82	0.00	
$NaAlSi_3O_8$	an pds%	68.71(46)	19.49(23)	0.00(1)	11.81(20)	n.a.	2.369(1)
NAK75.12.2	no mol%	75.00	12.50	2.38	10.10	0.00	
	no pds%	67.94	19.22	3.38	9.45	0.00	
	an pds%	68.28(61)	19.23(30)	3.37(11)	9.11(28)	n.a.	2.374(3)
NAK75.12.5	no mol%	75.00	12.50	4.82	7.68	0.00	
	no pds%	67.15	18.99	6.77	7.09	0.00	
	an pds%	67.48(57)	18.91(12)	6.73(27)	6.87(8)	n.a.	2.368(3)
NAK75.12.6	no mol%	75.00	12.50	6.25	6.25	0.00	
	no pds%	66.69	18.86	8.71	5.73	0.00	
	an pds%	65.77(62)	18.57(47)	8.50(38)	5.55(29)	n.a.	2.371(3)
NAK75.12.7	no mol%	75.00	12.50	7.32	5.18	0.00	
	no pds%	66.35	18.77	10.15	4.73	0.00	
	an pds%	65.67(80)	18.15(61)	9.75(47)	4.50(13)	n.a.	2.372(1)
NAK75.12.10	no mol%	75.00	12.50	9.88	2.62	0.00	
	no pds%	65.56	18.54	13.54	2.36	0.00	
	an pds%	64.75(61)	18.17(30)	13.19(11)	2.37(28)	n.a.	2.370(4)
NAK75.12.12	no mol%	75.00	12.50	12.50	0.00	0.00	
$KAlSi_3O_8$	no pds%	63.73	18.37	16.11	0.00	0.00	
	an pds%	64.84(66)	18.69(40)	16.39(48)	0.08(4)	n.a.	2.357(4)
NA75.16	no mol%	75.00	16.00	0.00	9.00	0.00	
	no pds%	67.30	24.37	0.00	8.33	0.00	
	an pds%	67.38(52)	24.47(54)	0.04(2)	8.10(20)	n.a.	2.375(4)
NAK67.16.0	no mol%	66.67	16.67	0.00	16.67	0.00	
$NaAlSi_2O_6$	no pds%	59.45	25.22	0.00	15.33	0.00	
	an pds%	59.41(45)	25.46(31)	0.02(2)	15.11(45)	n.a.	2.422(6)
NAK67.16.16	no mol%	66.67	16.67	16.67	0.00	0.00	
$KAlSi_2O_6$	no pds%	55.06	23.36	21.58	0.00	0.00	
	an pds%	54.21(38)	23.62(18)	21.08(15)	0.10(2)	n.a.	2.401(5)

Suite à la prochaine page

Suite du Tableau 3.1 : Compositions étudiées

Produit		$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	$\%K_2O$	$\%Na_2O$	$\%Li_2O$	densité
NAK58.21.0	no mol%	58.00	21.00	0.00	21.00	0.00	
	no pds%	50.30	30.91	0.00	18.79	0.00	
	an pds%	49.96(93)	31.40(52)	0.00(2)	18.71(37)	n.a.	2.465(1)
NAK58.21.5	no mol%	58.00	21.00	5.25	15.8	0.00	
	no pds%	49.08	30.16	6.97	13.79	0.00	
	an pds%	49.24(26)	30.49(22)	6.25(5)	13.33(10)	n.a.	2.462(3)
NAK58.21.10	no mol%	58.00	21.00	10.50	10.50	0.00	
	no pds%	47.96	29.47	13.61	8.96	0.00	
	an pds%	48.13(46)	29.82(15)	12.33(12)	9.05(19)	n.a.	2.460(4)
NAK58.21.15	no mol%	58.00	21.00	15.80	5.25	0.00	
	no pds%	46.87	28.80	19.96	0.00	0.00	
	an pds%	47.87(41)	29.64(23)	17.71(13)	4.23(8)	n.a.	2.452(2)
NAK58.21.21	no mol%	58.00	21.00	21.00	0.00	0.00	
	no pds%	45.84	28.16	26.01	0.00	0.00	
	an pds%	46.41(54)	28.40(41)	24.94(52)	0.13(4)	n.a.	2.442(1)
NAK50.25.0	no mol%	50.00	25.00	0.00	25.00	0.00	
$NaAlSiO_4$	no pds%	42.30	35.89	0.00	21.82	0.00	
	an pds%	41.59(40)	36.12(55)	0.04(4)	21.75(46)	n.a.	2.494(2)
NAK50.25.6	no mol%	50.00	25.00	6.25	18.80	0.00	
	no pds%	41.13	34.90	8.06	15.91	0.00	
	an pds%	40.46(40)	34.55(33)	7.84(26)	15.86(28)	n.a.	2.499(5)
NAK50.25.12	no mol%	50.00	25.00	12.50	12.50	0.00	
	no pds%	40.03	33.96	15.69	10.32	0.00	
	an pds%	40.29(20)	33.97(35)	15.45(29)	10.28(25)	n.a.	2.494(4)
NAK50.25.18	no mol%	50.00	25.00	18.80	6.25	0.00	
	no pds%	38.96	33.05	22.97	5.02	0.00	
	an pds%	38.80(36)	33.33(26)	22.99(22)	4.32(11)	n.a.	2.452(2)
NAK50.25.25	no mol%	50.00	25.00	25.00	0.00	0.00	
$KAlSiO_4$	no pds%	37.99	32.23	29.78	0.00	0.00	
	an pds%	38.51(55)	32.20(43)	29.40(34)	0.10(5)	n.a.	2.463(6)
NA65.09	no mol%	65.00	8.75	0.00	26.25	0.00	
	no pds%	60.79	13.89	0.00	25.32	0.00	
	an pds%	61.75(45)	13.67(24)	0.03(2)	24.56(73)	n.a.	2.472(4)
NA58.10	no mol%	58.00	10.50	0.00	31.50	0.00	
	no pds%	53.55	16.45	0.00	30.00	0.00	
	an pds%	54.61(28)	16.42(18)	0.05(2)	28.92(37)	n.a.	2.502(5)

Suite à la prochaine page

Suite du Tableau 3.1 : Compositions étudiées

Produit		$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	$\%K_2O$	$\%Na_2O$	$\%Li_2O$	densité
KA90.05	no mol%	90.00	5.00	5.00	0.00	0.00	
	no pds%	84.60	8.00	7.40	0.00	0.00	
	an pds%	83.74(24)	7.90(15)	7.26(13)	0.00(3)	n.a.	n.a.
KA80.05	no mol%	80.00	5.00	15.00	0.00	0.00	
	no pds%	71.4	7.60	21.00	0.00	0.00	
	an pds%	74.85(44)	7.56(14)	15.12(22)	0.00(4)	n.a.	2.320
KA72.07	no mol%	72.00	7.00	21.00	0.00	0.00	
	no pds%	61.60	10.20	28.20	0.00	0.00	
	an pds%	61.41(28)	10.17(24)	27.42(33)	0.00(2)	n.a.	2.408
KA65.09	no mol%	65.00	8.75	26.25	0.00	0.00	
	no pds%	53.70	12.30	34.00	0.00	0.00	
	an pds%	53.32(55)	12.49(43)	31.68(28)	0.00(3)	n.a.	2.451
LA77.05	no mol%	77.00	5.75	0.00	0.00	17.25	
	no pds%	80.80	10.20	0.00	0.00	9.00	
	an pds%	82.17	10.68	0.00	0.00	7.15	2.319
LA75.12	no mol%	75.00	12.50	0.00	0.00	12.50	
$LiAlSi_3O_8$	no pds%	73.20	20.70	0.00	0.00	6.10	
	an pds%	74.50	20.74	0.00	0.00	5.77	2.344
LA72.07	no mol%	72.00	7.00	0.00	0.00	21.00	
	no pds%	76.30	12.60	0.00	0.00	11.10	
	an pds%	78.14	13.23	0.00	0.00	8.63	2.348
LA67.16	no mol%	67.00	16.50	0.00	0.00	16.50	
$LiAlSi_2O_6$	no pds%	64.90	27.10	0.00	0.00	8.00	
	an pds%	66.88	27.48	0.00	0.00	5.64	2.369
LA60.10	no mol%	60.00	10.00	0.00	0.00	30.00	
	no pds%	65.30	18.50	0.00	0.00	16.20	
	an pds%	67.46	18.78	0.00	0.00	13.76	2.392
LA50.25	no mol%	50.00	25.00	0.00	0.00	25.00	
$LiAlSiO_4$	no pds%	47.70	40.40	0.00	0.00	11.90	
	an pds%	48.88	40.44	0.00	0.00	10.67	2.431

Fin du tableau

3.2.2 Verres naturels

La fusion totale des produits pyroclastiques (ponces et bombes volcniques) des dépôts des volcans étudiés nous a permis d'obtenir des verres naturels, dont la composition chimique a l'intérêt d'être représentative de celle du magma parental dépourvu de bulles, volatils et cristaux. Ces produits sont nécessaires pour les mesures de viscosité. Avant d'être fondues, les bombes volcaniques de l'Erebus ont été cassées, puis environ 100 grammes de fragments ont été placés dans un creuset en platine.

Élément	Vésuve GP79	Vésuve GP79 P	MtDore MD	MtDore P	Erebus Ref
SiO_2	54.49(40)	54.60(89)	76.74(20)	74.40(69)	57.43(46)
Al_2O_3	19.31(25)	20.52(37)	13.03(04)	12.22(19)	19.84(24)
Na_2O	4.44(23)	5.37(1.14)	3.43(04)	4.08(53)	7.03(35)
K_2O	8.55(16)	7.07(85)	5.36(03)	4.23(35)	4.63(16)
CaO	5.19(25)	4.38(1.05)	0.41(01)	0.35(1)	2.57(11)
MgO	1.75(09)	0.40(10)	0.05(04)	0.04(1)	0.89(5)
FeO	4.07(12)	3.32(58)	0.89(07)	0.68(0)	5.31(19)
TiO_2	0.54(10)	0.31(10)	0.15(10)	0.13(8)	0.96(13)
MnO	0.12(06)	0.11(3)	n.a.	n.a.	0.19(20)
GeO_2	0.01(02)	0.01(2)	n.a.	n.a.	0.01(1)
SrO	0.06(09)	0.10(10)	n.a.	n.a.	0.06(7)
P_2O_5	n.a.	n.a.	0.03(00)	0.02(0)	n.a.
ZnO	n.a.	n.a.	0.09(11)	0.00(0)	n.a.
Total	98.55(51)	96.20(2.73)	100.18(06)	96.16(76)	98.95(68)
densité	2.542(2)	-	2.328(5)	-	2.534(3)

TABLE 3.2: Compositions chimiques (en pds%) mesurées à la microsonde SX50 au service CAMPARIS Paris 6 des produits naturels étudiés. Vésuve GP79 : verre obtenu à partir de la fusion des ponces grises du niveau Euf3 de l'éruption AD79 du Vésuve (Italie). Vésuve GP79 P : analyse du verre des ponces grises du niveau Euf3 de l'éruption AD79 du Vésuve (Italie). MtDore ref : verre obtenu à partir de la fusion de ponces de la Grande Nappe, échantillonnées à Farges (France). MtDore P : analyse du verre des ponces du site de Farge de la Grande Nappe de ponces du Mont Dore. Erebus Ref : verre obtenu à partir de la fusion d'un morceau de bombe volcanique de l'Erebus (Antarctique), échantillonné par Clive Oppenheimer.

Concernant les ponces du Vésuve et du Mont Dore, elles ont au préalable été triées, afin de vérifié leur pureté (présence de terres, sable...) et de pouvoir les nettoyer. Après cette étape préliminaire, elles ont été placées dans un creuset en platine. Ensuite, afin de suivre la déshydratation de ces produits et d'avoir leur teneur en eau par perte au feu, un processus de fusion particulier a été adopté. Tout d'abord, les produits ont été portés à 200°C dans leur creuset de platine pendant une nuit, puis refroidis et pesés. Cette étape a été effectuée afin d'enlever l'eau adsorbée à la surface et dans la porosité ouverte des échantillons. Les produits ont ensuite été portés à 1200°C, puis trempés une première fois afin de mesurer leur perte de masse. Ils ont finalement été chauffés à 1550-1600°C pour obtenir un silicate fondu. L'adoption de températures élevées a été nécessaire pour fondre les oxydes de fer présents dans les ponces et laves. Le liquide silicaté obtenu a été trempé, et le verre en résultant pesé, pour déterminer la perte de masse entre 1200°C et la température de chauffe finale afin de vérifier si la déshydratation des produits était totale. Enfin, comme pour les verres de synthèse, nous avons effectué trois cycles de broyage-fusion pour obtenir des verres homogènes, avec une étape finale de recuit à $\sim$50° sous leur Tg estimée à partir de données de la littérature sur des compositions similaires. Les verres obtenus ont été analysés à la microsonde SX50 (voir sous-section 3.3.1), les résultats sont fournis dans le tableau 3.2.

3.3 Caractérisation usuelle des verres : microsonde électronique et densité

3.3.1 Microsonde électronique

Les analyses des compositions chimiques des verres ont été effectuées à l'aide de la microsonde électronique SX50 du service Camparis (Jussieu, UMPMC-Paris 6). La microsonde est un outil courant en Science de la Terre, où elle permet d'obtenir la composition chimique des phases minérales et amorphes constituant les roches (Reed, 2005). Celle-ci nous a servi pour notamment vérifier qu'aucun écart important entre composition nominale et analysée n'existait, ceci pouvant révéler un biais dans la préparation de l'échantillon. La microsonde électronique est basée sur un principe maintenant bien connu : si la matière est soumise à un bombardement d'électrons, celui-ci va interagir avec les couches électroniques des atomes la constituants. La désexcitation des couches électroniques des atomes va se faire par émission de rayons X secondaires, dont la longueur d'onde est typique d'un élément en particulier (Reed, 2005). En captant ces rayons X à l'aide de spectromètres, on obtient un spectre avec différentes raies caractéristiques des éléments chimiques analysés. Leurs intensités indiquent la concentration chimique en pds% des éléments chimiques présents. La mesure effectuée est relative, la microsonde étant étalonnée avant toute analyse sur des solides standards de compositions connues. La microsonde permet d'effectuer des analyses ponctuelles, avec une précision de l'ordre de quelques micromètres carrés. Sa précision sur les concentrations chimiques mesurées est de l'ordre du % (Reed, 2005). Elle permet de plus de connaître par différence à 100 la teneur en volatils d'un verre volcanique. Sa précision va varier en fonction des conditions expérimentales (tension d'accélération, courant électronique, temps de comptage, élément mesuré, raie analysée, qualité de surface de l'échantillon...).

Avant les analyses, nous avons préparé les échantillons en les moulant dans une bague de résine. Les verres sont ensuite portés à l'affleurement par abrasion et sont ensuite polis. Les bagues sont ensuite métallisées par un dépôt de graphite s'effectuant sous vide, afin de les rendre conductrice et d'éviter l'accumulation de charges dans les verres sous l'action du faisceau d'électrons. Lors des analyses, la composition chimique de chaque produit a été mesurée en 12 points au minimum sur plusieurs fragments de verre. Les compositions des verres synthétiques et naturels sont la moyenne de ces différentes mesures. Nous avons du porter une attention particulière pour les verres riches en sodium, celui-ci ayant la capacité de migrer sous le faisceau voir de se volatiliser. Pour contrer ce phénomène, nous avons essayé de défocaliser légèrement le faisceau, afin de réduire l'irradiation et l'échauffement de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées sur des zones propres, sans rayures apparentes, et ce même pour les produits naturels comme les ponces où la vésicularité et l'étroitesse des parois vitreuses peuvent poser problème. Le courant employé a aussi été faible, ceci afin d'éviter les pertes sous faisceau (typiquement, I= 30nA, U=15 kV, avec un diamètre de 30 µm).

Les proportions de Li_2O communiquées dans le tableau 3.1 ont été calculées à partir de la différence à 100 de l'analyse à la microsonde (aucune barre d'erreur n'est donc fournie). En effet, le Li est trop léger pour être détecté lors des mesures à la microsonde électronique. Nous n'avons de plus pas pu mesurer les compositions chimiques des verres NA75.00 et KA75.00. Pour le premier, nous avons observé une forte volatilisation du Na lors des tentatives de mesures. Le verre KA75.00 a, quant à lui, un comportement

fortement hygroscopique. Lors des analyses, ayant eu lieu environ 1 an après sa synthèse, et malgré la conservation de ce verre dans un dessicateur, nous avons observé la présence d'eau dans le verre qui avait de plus un état de surface (initialement polie sur la bague) très particulier. Les analyses obtenues n'ont pas donné de résultats concluant.

3.3.2 Densité

i) densité des verres

La densité des verres a été mesurée par la méthode d'Archimède en utilisant du toluène comme liquide d'immersion. Le toluène possède l'avantage d'être un solvant qui ne réagit pas avec les verres et de posséder un bon pouvoir mouillant. De plus, ses variations de densité avec la température sont connues et prises en compte dans le calcul des densités des verres. En effet, l'équation de dépendance de la densité du toluène ρ_t avec la température est la suivante :

$$\rho_t = 0.8845 - 0.9159.10^{-3}.T + 0.368.10^{-6}.T^2, \tag{3.1}$$

avec T en °C. En sachant que d'après le principe d'Archimède, pour un morceau de verre de densité ρ_v, ayant une masse m_a dans l'air, et une masse m_t lorsqu'il est totalement immergé dans le toluène, on a

$$\rho_v/\rho_t = ma/(ma - mt). \tag{3.2}$$

On peut donc calculer ρ_v avec :

$$\rho_v = \rho_t.m_a/(m_a - m_t). \tag{3.3}$$

Pour chaque composition, nous avons mesuré la masse d'une dizaine de fragments de verres à l'air libre et dans le toluène avec une balance de précision $1 \times 10^{-5}g$. Ceci nous a permis de calculer la densité avec l'équation 3.1. La mesure à chaque début d'expérience de la densité d'un saphir, dont la valeur est parfaitement connue et égale à 3.987, nous permet d'estimer l'erreur intrinsèque de cette méthode qui est de 0.001.

La densité d'un verre est fonction de sa composition chimique et de sa structure, mais aussi de son histoire thermique (vitesse de trempe). On peut, afin de s'affranchir des effets de masse, calculer le volume molaire d'un verre, V_M, en connaissant sa composition chimique et sa densité ρ :

$$V_M = \sum x_i M_i/(100.\rho) \tag{3.4}$$

avec x_i la fraction molaire de l'oxyde i, ayant une masse molaire M_i. Les propriétés de densité et volume molaire d'un verre reflètent les effets de rayon ionique et de masse des éléments constitutifs du réseau vitreux, mais elles peuvent aussi être affectées par la présence de fractures.

ii) Densité des produits volcaniques

Les mesures de densité sur des ponces permettent de déterminer le volume de bulles qu'elles contiennent. On peut donc, s'il n'y a pas eu coalescence, avoir une estimation de la proportion de bulles présentes dans le magma au moment de sa fragmentation dans le cas d'un panache plinien par exemple. La densité apparente d'une scorie volcanique (ponce, bombe volcanique, lapilli...) est fonction de plusieurs paramètres :

- volume de cristaux et leurs densités ;
- volume de verre et sa densité ;
- volume de bulles.

Ces mesures permettent d'estimer les fractions de porosités ouverte et fermée, et donc d'avoir accès à une information quant à la perméabilité d'un magma. Celle-ci représente la connectivité des bulles, et va donc influencer le dégazage en système ouvert ou fermé du magma (en plus bien sûr des propriétés de l'encaissant, comme sa fracturation et sa perméabilité). Elle est donc un paramètre clé, notamment pour les éruptions pliniennes par exemple où elle va jouer un rôle sur le phénomène de fragmentation du magma (Gardner *et al.* , 1996).

La mesure de la densité de fragment de ponces par immersion dans le toluène présente plusieurs spécificités. Tout d'abord, elle permet en effectuant des mesures dès l'immersion de celles-ci et ensuite au cours du temps de déterminer :

- la densité apparente des ponces (lorsque celle-ci est bien sûr supérieure à celle du toluène) ;
- la vitesse d'invasion de la porosité par le toluène ;
- et la densité finale de la ponce, lorsque le toluène a envahi la porosité ouverte (i.e. connectée) de la ponce.

Cette dernière valeur est fonction de la densité du verre, des minéraux éventuels et de la porosité fermée de la ponce. En combinant cette analyse avec des mesures de densité par pycnométrie effectuées sur des poudres (ponces broyées), ceci permet d'estimer les fractions de porosités ouvertes et fermées. Pour mesurer la densité des ponces dans le toluène, celles-ci ont été préalablement nettoyées à l'éthanol dans un bac à ultrason, et ensuite séchées. Dès leur introduction dans le toluène, une première mesure de leur masse est faite, permettant ainsi d'estimer la densité apparente. Puis, en laissant immerger les ponces durant quelques semaines dans le toluène, et en suivant l'évolution de leur densité au cours du temps, on observe qu'elle se stabilise, indiquant le remplissage total de la porosité ouverte par le toluène. On obtient ainsi la densité de la ponce avec sa porosité fermée. Pour avoir accès à la densité de la ponce sans la porosité, des mesures par pycnométrie ont été effectuées au laboratoire de Dynamique des Fluides Géologiques à St-Maur-des-Fossés. Les ponces ont été broyées et la poudre obtenue a été lavée à l'éthanol dans un bain à ultrason pour retirer toute trace de substance organique. 10 à 20 g de poudres ont été utilisés pour effectuer chaque mesure à l'aide d'un pycnomètre de volume connu, à une température de 23°C. La différence de masse entre le pycnomètre rempli d'eau (dont la densité est connue pour la température de 23°C), et du mélange eau/poudre nous permet d'estimer la densité de la poudre.

3.4 Viscosité

Les mesures de viscosité sur les liquides silicatés peuvent être effectuées par différentes méthodes selon le domaine de viscosité étudié (voir Neuville, 1992; Barton & Guillemet, 2005, pour plus de détails sur les techniques présentées ci-après). En effet, à basse viscosité (i.e. Pour $\eta < 10^5 - 10^6 Pa.s$), on peut mesurer la viscosité à l'aide de cylindres coaxiaux (principe de cisaillement de Couette), ou par chute d'une bille (formule de Stokes, utilisée à haute pression et haute température). À haute viscosité (i.e. $\eta > 10^6 Pa.s$), on pourra mesurer la viscosité par écrasement, par indentation, par étirement (vitesse d'allongement d'une baguette de verre) ou par flexion d'une barre prismatique. En général, la viscosité ne peut être mesurée de façon continue sur le domaine $10^0 - 10^{12} Pa.s$, et ceci à cause d'une part de changements sur une échelle logarithmique des vitesses de déformation imposant un changement de technique de mesure, et d'autre part d'une cristallisation du liquide intervenant dans le domaine $\eta = 10^6 - 10^9 Pa.s$, et ce pour la plupart des silicates fondus étudiés. Nous avons à notre disposition deux appareils permettant de mesurer les basses et hautes viscosités au laboratoire de Géochimie et Cosmochimie : la machine à fluage et le dispositif de Couette (Neuville & Richet, 1991; Neuville, 1992, 2006). La machine à fluage (Fig. 3.4 ; Gent, 1960; Neuville & Richet, 1991; Neuville, 1992) permet d'effectuer des mesures absolues de viscosité de 10^8 à 10^{15} Pa.s dans le domaine de température 300 – 1000°C. Les mesures sont effectuées sur des cylindres de verre de diamètre compris entre 3 et 11 mm et de longueur comprise entre 4 et 22 mm. Les cylindres sont obtenus par carottage des verres recuits et des ponces avec des forêts diamantés. Les deux extrémités des éprouvettes sont polies, de façon à obtenir deux faces parallèles à ± 2 µm.

Les éprouvettes sont placées entre deux pistons (Fig. 3.4b). Deux thermocouples Pt/Pt_{90}-Rh_{10} placés de part et d'autre de l'échantillon permettent de contrôler les gradients thermiques verticaux et horizontaux, devant être inférieurs à 0.5 K, soit une f.e.m. entre les deux thermocouples de moins de 3 µV. L'erreur intrinsèque de mesure des thermocouples est inférieure à 1 µV soit 0.1 K. Un barreau d'argent placé autour de l'échantillon peut être utilisé, permettant d'obtenir facilement un bon gradient thermique (inférieur à 0.2 K). Cependant l'utilisation de celui-ci est limitée par le liquidus de l'argent situé aux alentours de 962°C. Pour certains verres riches en silice que nous avons étudiés, nous avons travaillé sans barreau d'argent dans le domaine de température 870-1000°C. À ces températures, l'échantillon est chauffé principalement par radiation, et non par échange avec l'air dans le four comme c'est le cas à plus basses températures. Le gradient thermique est plus difficile à contrôler, du fait de sa très grande sensibilité à la position du four, mais un réglage fin de celle-ci nous permet d'assurer un gradient toujours inférieur à 0.5 K lors des mesures effectuées.

Lors d'une mesure à température constante, une contrainte σ est appliquée à l'échantillon et le capteur de position permet de suivre sa déformation au micromètre près. En mesurant le raccourcissement au cours du temps, on peut calculer la viscosité qui est égale à :

$$\eta = \sigma / 3\dot{\varepsilon} \,, \tag{3.5}$$

avec $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation et η la viscosité absolue en Pa.s ou en Poises, avec 1 Pa.s = 10 Poises. L'équation 3.5 est applicable pour un fluide newtonien se déformant de façon visqueuse. La relation entre la vitesse de déformation et la contrainte est alors linéaire. La machine de fluage sollicite

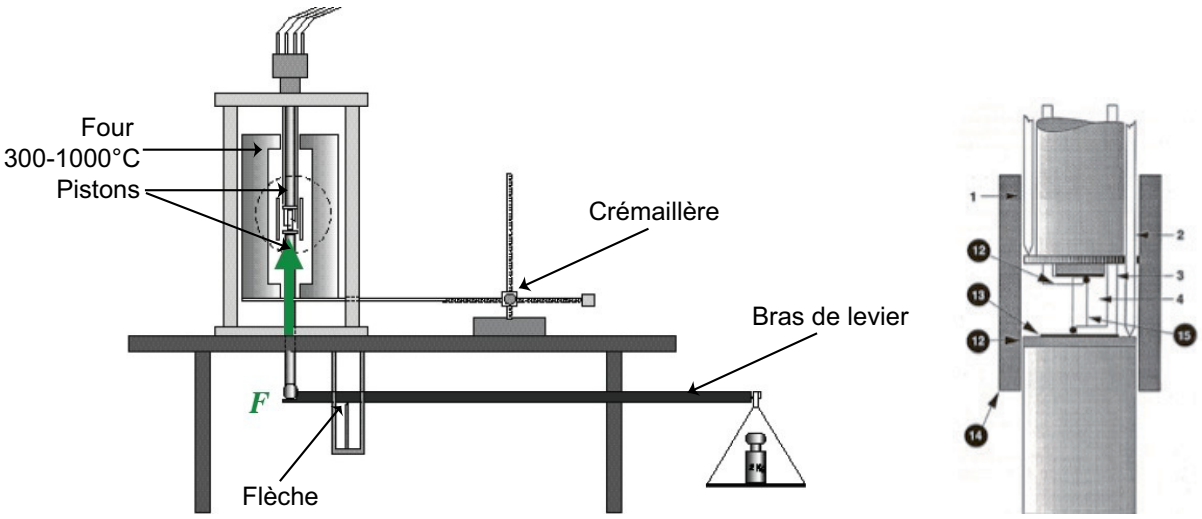


FIGURE 3.4: a) Schéma général de la machine de fluage et b) grossissement des deux pistons compressant l'éprouvette de verre dans la machine de fluage ; 1 et 2 : capteurs de position ; 3, 4 : thermocouples ; 12 : rondelle d'alumine ; 13 : feuille de platine ; 14 : barreau d'argent ; 15 : éprouvette. L'utilisateur fixe la température du four, puis applique une force F [flèche verte, figure a)] par l'intermédiaire des pistons en chargeant une masse définie sur la balance de droite. Celle-ci transmet la contrainte au piston du bas par l'intermédiaire du bras de levier, celui-ci étant monté sur une flèche. Une crémaillère permet de régler la hauteur et le centrage du four par rapport aux pistons. D'après Neuville (1992).

l'éprouvette en compression uniaxiale et non en cisaillement pur. La déformation s'effectuant à volume constant, le coefficient de poisson est égal à 0.5 (Poirier, 1976). Le module de cisaillement μ est alors égal à E/3, avec E le module d'Young, ce qui explique la présence du terme 1/3 dans l'équation 3.5 (Neuville, 1992). Celle-ci implique que le rapport largeur sur diamètre augmente de façon constante (l'échantillon garde une forme cylindrique), et donc que les surfaces de l'échantillon en contact avec les feuilles de platine (Fig. 3.4b) augmentent suivant le même taux. Or ceci n'est plus vrai après 45 % de déformation, où l'échantillon prend la forme d'un barillet (largeur L au centre plus importante qu'aux extrémités). L'équation 3.5 n'est donc plus valable après 45 % de déformation. C'est pourquoi toutes nos mesures ont été effectuées jusqu'à 45 % de déformation.

Pour obtenir une valeur de viscosité à une température donnée, nous avons effectué 6 à 9 mesures de la vitesse de déformation à 5 contraintes différentes, ceci afin de vérifier le caractère newtonien de la viscosité. Le calcul de la viscosité de l'éprouvette à une température T est une moyenne des 30 à 45 mesures effectuées. L'erreur de mesure est inférieure à 0.02 log, soit en température une erreur inférieure à 1 °C environ. La répétabilité de la mesure a pu être estimée à l'aide de mesures fréquentes effectuées sur un verre de référence : le NBS717. La figure 3.5 représente les mesures de viscosité effectuées sur ce verre au cours de cette thèse. Un très bon accord entre données de référence et mesures est observé ; de plus, aucune déviation n'a été observée au cours du temps. Ces mesures fréquentes du standard NBS717 permettent de s'assurer du bon fonctionnement du viscosimètre et de la chaîne de mesure de la température (thermocouples, soudure froide, voltmètres...). Un ajustement des données présentées

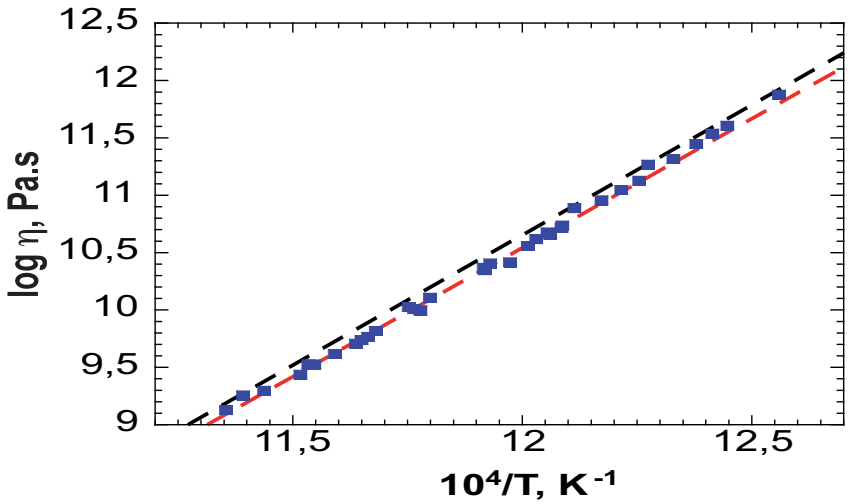


FIGURE 3.5: Viscosité du verre de référence NBS717 en fonction de la température. Les points bleus représentent les mesures effectuées au cours de cette thèse ; les courbes pointillées rouge et bleu sont deux courbes de références données par le National Bureau of Standard.

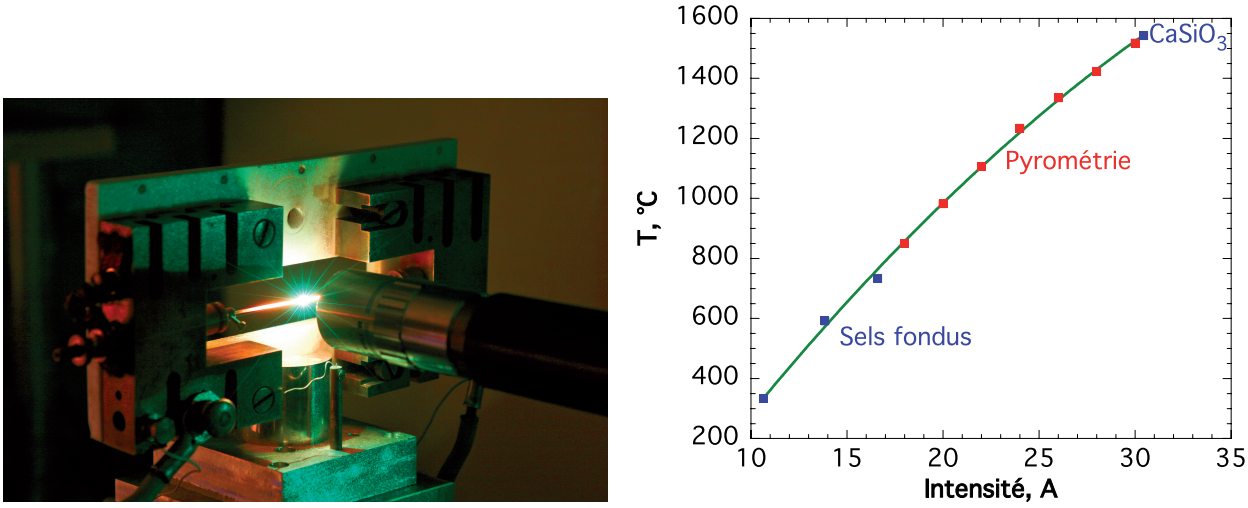
dans la figure 3.5 à l'aide de l'équation TVF nous a donné une erreur de reproductibilité de 0.02 log Pa.s. Ceci représente donc l'erreur totale (somme des erreurs point à point et systématique) effectuée sur les mesures de viscosité.

Après les mesures, nous avons vérifié qu'aucune cristallisation n'ait eue lieu lors des expériences en regardant les échantillons sous la loupe binoculaire et en effectuant des spectres Raman. Les premières mesures ont été effectuées à des viscosités d'environ 10.5 à 11 log Pa.s, proche de la Tg. Une attention particulière a été portée aux échantillons naturels, succeptibles de facilement cristalliser de par la présence de fer. Nous avons observé des phénomènes de cristallisation durant certaines mesures uniquement pour les échantillons de néphéline NAK50.25.0 et de la lave de l'Erebus. La cristallisation est survenue à une viscosité relativement basse (environ 9.5 log Pa.s) dans les deux cas, et s'est manifestée par une déviation immédiate des nouvelles mesures à celles effectuées auparavant à des températures plus basses. À plus hautes viscosités, aucune dépendance au temps de la viscosité n'a été observée, ceci pouvant marquer une cristallisation lente des échantillons (Neuville *et al.* , 1993). Toutes les données de viscosité reportées dans cette thèse sont celles d'échantillons non crystallisés.

Suite à des problèmes de casse d'éléments chauffant à répétitions, et du déménagement de l'Institut de Physique du Globe de Paris en 2010 ayant engendré une attente de pièces jusqu'en janvier 2012, nous n'avons pas eu le temps de reconstruire le dispositif de Couette permettant la mesure des viscosités des produits à haute température avant la rédaction de cette thèse. Je ne présenterai donc pas ce dispositif dans cette section, et invite le lecteur à se référer à Neuville (1992) pour plus de détails concernant cette technique.

3.5 Le fil chauffant

Pour réaliser des expériences Raman et XANES au seuil K du fer, nous avons utilisé un dispositif de four à fil chauffant, développé par Mysen et Frantz (*1992*). Ce dispositif utilise la résistivité d'un fil



(a) (b)

FIGURE 3.6: a) Photographie du fil chauffant (au centre) monté sur sa platine durant une expérience Raman ; b) calibration de la température (°C) du fil au niveau du trou en fonction de l'intensité fournie (A) à l'aide du pyromètre (carrés rouges) et des points de fusion connus de sels fondus (carrés bleu). La courbe verte représente la calibration obtenue.

métallique pour produire de la chaleur par effet Joule à partir d'un courant électrique (Fig. 3.6).

Le fil fait 1 mm de diamètre et est en platine irridié Pt-Ir10. Sa longueur est d'environ 8 cm. La partie centrale est aplatie, et percée d'un trou de 200 à 500 μm de diamètre. Lors des expériences, de la poudre de verre a été placée initialement dans ce trou. Puis, selon la température, le trou contient la poudre ou un ménisque de silicate fondu. Les fils chauffant ont été calibrés à partir de plusieurs sels fondus dont les points de fusion sont connus, et aussi à l'aide d'un pyromètre (Fig. 3.6).

Une alimentation électrique de marque XANTREX XPD500 stabilisée en courant continu (5 V ; 75 A) fournit un courant électrique au fil. L'intensité et la tension du courant sont mesurées par un multimètre KEITHLEY respectivement aux bornes d'un shunt (mesure d'un voltage aux bornes d'une résistance connue de 1 mOhms) et du fil chauffant. Ce dispositif permet d'atteindre des températures maximales d'environ 1973 K sous air avec une précision de ± 10 K avec les fils en Pt-Ir10. Il peut aussi être controlé à distance à l'aide d'un programme développé avec le logiciel Labview®. Ceci permet d'utiliser le dispositif sur les lignes de lumière des synchrotrons, où l'échantillon est situé dans une pièce séparée du poste de pilotage de la ligne.

Les dernières évolutions du fil chauffant nous ont permis d'effectuer des expériences en fixant l'atmosphère autour du fil (Fig. 3.7). Une enceinte a été placée pour confiner le fil. Pour fixer l'atmosphère à différentes fugacités d'oxygène, des gaz O_2, N_2 et Ar-H_2 ont été utilisés. Ces gaz présentent respectivement des fugacités sur une échelle logarithmique de 0, -5.45 et environ -15. La température a été déterminée à l'aide des calibrations préétablies sous les différentes atmosphères, et contrôlée *in situ* à l'aide d'un pyromètre (Fig. 3.7).

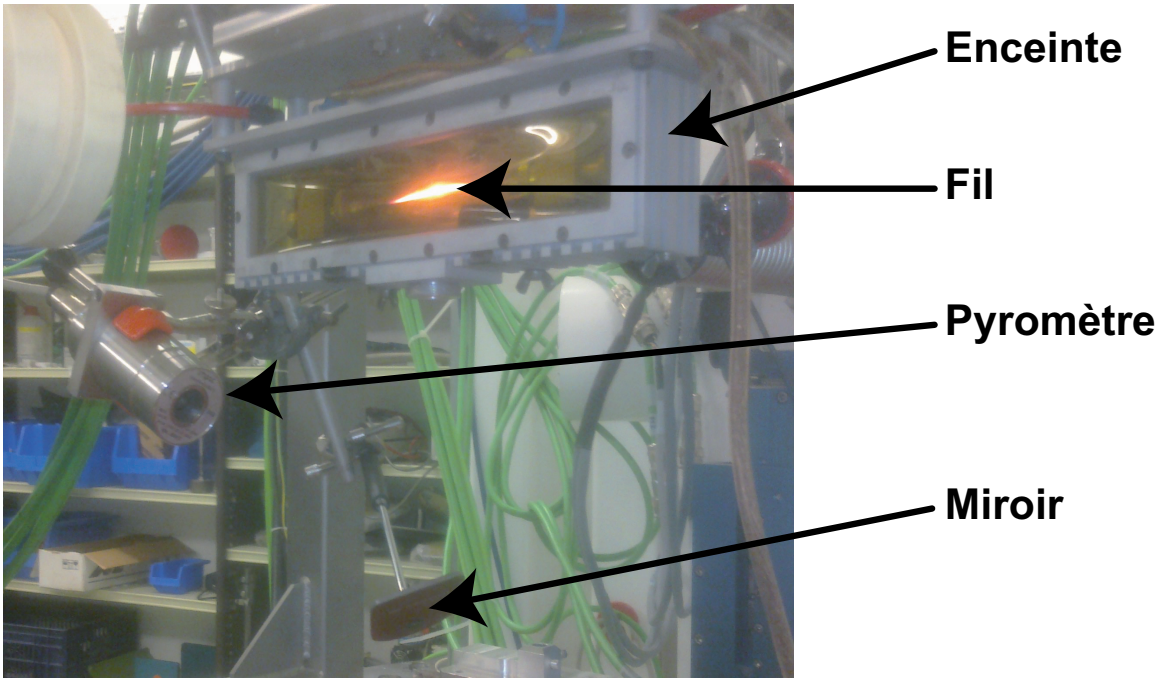


FIGURE 3.7: Dispositif du fil chauffant entouré d'un enceinte, monté sur la ligne de lumière ODE au synchrotron SOLEIL (France). La mesure de température avec le pyromètre doit se faire de manière déportée, la fenêtre devant le fil étant en Kapton. Une fenêtre en silice sous l'enceinte permet ceci. Un gaz à la fugacité d'oxygène connue circule dans l'enceinte et fixe les conditions de $f(O_2)$ expérimentales.

3.6 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil qualitatif et quantitatif permettant d'obtenir à la fois des informations structurales, mais aussi chimiques sur la matière. Nous verrons dans cette section tout d'abord le principe de la spectrométrie Raman, puis son application à l'étude des matériaux amorphes. Nous décrirons pour l'exemple le spectre d'un verre libyen, puis verrons comment les spectres peuvent être traités afin d'obtenir des informations quantitatives.

3.6.1 Généralités

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle permettant d'observer les modes de vibrations de molécules polarisables par le biais de l'effet Raman. Celui-ci a été découvert en 1928 par Raman (Prix Nobel de Physique 1930). Lorsque de la matière est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_o, celle-ci va être réfléchie ou transmise par le matériau. Une petite partie de l'onde transmise va être absorbée, et une autre diffusée. Parmi la partie diffusée, on peut distinguer deux cas : les diffusion Rayleigh et Raman. Dans le cas de ces diffusions, l'onde électromagnétique incidente diffusée dans la matière va interagir avec les molécules en distordant (polarisant) les nuages d'électrons autour des noyaux atomiques pendant un court instant. Ceci créé un état d'excitation virtuel, de très courte durée de vie, du nuage électronique (Fig. 3.8). Cet état d'énergie peut être vu comme étant un « complexe » entre électrons et photons de très courte durée de vie (Smith & Dent, 2004). Comme il

n'est pas stable, l'énergie va être dissipée par la ré-émission d'un photon (le photon va se dissocier du « complexe » formé). Lors de la dissipation d'énergie, le nuage électronique peut se relaxer sans mouvement du (des) noyau(x) atomique(s) : il va retourner à l'état fondamental, et le photon réémis aura la même énergie que le photon incident. C'est la diffusion Rayleigh (Fig. 3.8). Si les noyaux atomiques commencent cependant à bouger lors de la formation du complexe, et ensuite pour assurer la relaxation du nuage électronique, leur grande masse par rapport aux électrons va impliquer un changement non négligeable de l'énergie du photon réémis. Si le photon incident cède de l'énergie à la molécule, celle-ci passe d'un état fondamental m à un état de plus haute énergie n. Le photon réémis aura une énergie moindre que celle du photon incident : c'est la diffusion Raman Stokes (Fig. 3.8). Dans le cas où la molécule se trouvait initialement dans un niveau excité n par rapport au niveau fondamental m, elle va céder de l'énergie au photon pour retourner à l'état fondamental m. Le photon réémis aura une énergie plus élevée que le photon incident : c'est la diffusion Raman anti-Stokes. D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, la plupart des molécules sont à l'état fondamental m à température ambiante. La diffusion Raman Stokes est donc beaucoup plus efficace que la diffusion Raman anti-Stokes. La diffusion Raman représente 1 pour 10^6 photons diffusés environ, soit 1 pour 10^9 photons incidents.

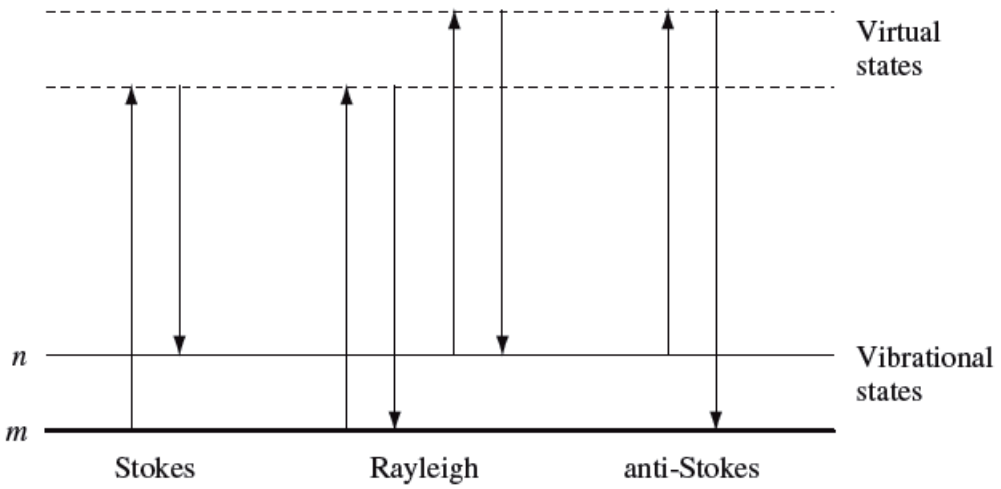


FIGURE 3.8: Schéma des processus de diffusions Rayleigh et Raman. L'état de plus basse énergie est noté m, les autres étants des niveaux (vibrationnels et virtuels) de plus haute énergie. Les photons incidents interagissent avec les nuages d'électrons sans échanger d'énergie dans le cas de la diffusion Rayleigh. Dans le cas de la diffusion Raman, on distingue le cas Stokes (le photon apporte de l'énergie au nuage électronique) et anti-Stokes (le photon donne de l'énergie). Figure d'après Smith & Dent (2004).

Bien que l'approche développée ci-dessus soit quelque peu simpliste, elle permet de comprendre le phénomène Raman à la fois d'un point de vue électromagnétique (changement de la polarisabilité de la molécule sous l'action du faisceau) et d'un point de vue particulaire (vibration des noyaux atomiques). Ces deux approches correspondent aux deux types de traitement proposés dans la littérature de l'effet Raman : les traitements mécaniques et quantiques. On peut en effet utiliser l'approximation harmonique pour calculer par exemple la fréquence vibratoire théorique d'une molécule diatomique. Considérons deux atomes a et b de masses respectives m_a et m_b, reliés par un ressort ayant une constante de force K.

L'énergie de cette molécule peut être divisée en énergies translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle. En règle générale, nous avons pour une molécule composé de N atomes 3 degrés de liberté pour l'énergie translationnelle (trois axes à 90° les uns des autres), 3 degrés de liberté pour l'énergie rotationnelle, et donc $3N-6$ degrés de libertés pour l'énergie vibrationnelle. Dans le cas particulier de notre molécule diatomique, nous n'avons que deux degrés de liberté rotationnelle, et donc $3\times 2-5=1$ degré de liberté vibrationnelle. En effet, cette molécule va vibrer de façon symétrique, *id est* les deux atomes vont se déplacer l'un par rapport à l'autre le long d'une ligne les reliant en sens opposé. Soit m_a et m_b la masse des atomes composant la molécule AB, et μ la masse réduite de cette dernière. Celle-ci est égale à :

$$\mu = \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)}\,, \tag{3.6}$$

et, d'après la loi de Hooke, la fréquence de vibration ν va être égale à

$$\nu = \frac{1}{2}\pi c\sqrt{\frac{K}{\mu}}\,, \tag{3.7}$$

avec c la vitesse de la lumière. D'après l'équation 3.7, plus l'atome sera léger, plus sa fréquence de vibration sera élevée. Par exemple, et comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la vibration d'étirement Si-O est comprise dans la gamme de nombre d'ondes $800-1300\ cm^{-1}$ dans un verre silicaté, alors que celle de la liaison H-O est aux alentours de $3600\ cm^{-1}$ (*voir l'équation 3.10 pour la conversion nombre d'onde / fréquence*).

Pour des molécules polyatomiques, le calcul des fréquences de vibration est bien sûr plus compliqué. La loi de Hooke permet cependant une première approche simple mais efficace pour comprendre au premier ordre les spectres Raman de la matière amorphe. Pour traiter le cas des molécules polyatomiques, et notamment celui du tétraèdre SiO_4 qui est la molécule fondamentale des verres silicatés et aluminosilicatés, quelques principes de bases vont être introduits ci-dessous.

Tout d'abord, comme la spectrométrie Raman fait appel à une variation de la polarisabilité des molécules, seuls les modes vibrationnels symétriques sont actifs dans l'effet Raman dans le cas des molécules centrosymétriques comme le tétraèdre SiO_4. Les modes de vibrations asymétriques, engendrant un changement du moment dipolaire et non de la polarisabilité de ces molécules centrosymétriques, seront inactifs en Raman, et à contrario actifs en spectroscopie Infrarouge. Pour avoir une information sur les modes de vibrations des molécules polyatomiques possédant un centre de symétrie, la théorie des groupes peut être utilisée (pour plus de détails voir le chapitre 3 de Smith & Dent, 2004 et les références citées dedans). L'étude des modes actifs et inactifs en Raman et Infrarouge conduit par ailleurs à la règle d'exclusion mutuelle : une vibration dans une molécule possédant un centre de symétrie peut être active soit en spectroscopie Raman OU soit en spectroscopie Infrarouge, mais ne peut pas être active dans les deux cas. La spectroscopie Raman va être de plus relativement sensible au degré de dépolarisation (*depolarisation ratio* dans la littérature anglo-saxonne), qui peut être mesuré en effectuant des spectres en polarisation parallèle (VV) et perpendiculaire (VH) en utilisant un jeu de polariseur le long du trajet du laser (voir Long, 1977; Smith & Dent, 2004 pour plus de détails). En effet, certains modes vibrationnels ne sont pas totalement symétriques, et des variations d'intensité

sont alors observées en fonction du mode d'observation VV ou VH . Dans les verres silicatés, nous verrons plus tard que localement (*id est* dans une gamme de fréquence faible, $\sim$200 cm^{-1}) les effets de polarisation ne jouent pas. Seules de grosses différences d'intensité au niveau de la partie 300-700 cm^{-1}, correspondant à des vibrations de torsion des liaisons intertétraédriques, sont observées. Lors de l'acquisition des spectres effectués pendant cette thèse, aucun polariseur/analyseur n'a été utilisé et tous les spectres présentés sont « dépolarisés ».

Pour pouvoir comparer les spectres Raman entre eux, et qu'ils soient représentatifs de la densité d'état vibrationnel d'une molécule, nous verrons dans la partie suivante qu'une normalisation préalable a besoin d'être effectuée. Nous allons introduire ci-dessous quelques éléments pré-requis pour mieux comprendre cette normalisation. Pour ceci, nous allons utilisé la théorie de la diffusion de la lumière basée sur la mécanique quantique et le traitement électromagnétique de la lumière. Considérons une onde monochromatique incidente ayant un nombre d'onde ω_o et arrivant avec une intensité I_o dans un volume V_o d'un verre. L'intensité Raman résultant de l'irradiation de la matière est donnée par l'expression de Kramer Heisenberg Dirac (Smith & Dent, 2004) :

$$I = CI_o\alpha^2\omega_o^4, \tag{3.8}$$

où C représente un jeu de constante (vitesse de la lumière), α la polarisabilité des électrons de la molécule et ω_o le nombre d'ondes de l'onde électromagnétique incidente, qui peut être relié à sa fréquence [2] ν_o et sa longueur d'onde λ d'après les relations suivantes :

$$\nu_o = c/\lambda, \tag{3.9}$$

$$\omega_o = \nu_o/c = 1/\lambda. \tag{3.10}$$

D'après la relation 3.8, l'intensité d'une bande Raman va être fortement fonction de la longueur d'onde du laser. Nous voyons d'ores et déjà que pour comparer des spectres acquis avec des faisceaux laser ayant des longueurs d'onde différentes, l'utilisateur devra corriger I de la fréquence excitatrice. De plus, on observe ici que la polarisabilité de la molécule va jouer un rôle important : c'est un tenseur qui va être fonction des trois directions x, y, z de l'espace, mais aussi de la polarisation du faisceau laser incident (voir Long, 1977 et Smith & Dent, 2004 pour plus de détails). Pour un ensemble de N molécules orientées aléatoirement (donc pour le cas des silicates fondus et vitreux), lorsqu'un spectre est effectué à la température ambiante, la plupart des molécules seront proches de l'état fondamental (m dans la figure 3.8). Néanmoins, une petite partie peut être dans un état excité comme nous l'avons vu. D'après la mécanique quantique, une radiation lumineuse est émise (ou absorbée) par une molécule suite à une transition du système vers le haut ou le bas entre deux niveaux énergétiques discrets. La radiation est elle aussi traitée de façon discrète, puisque son énergie est quantifiée par les photons.

2. On remarquera que, dans beaucoup de publications traitant de la spectroscopie Raman, on parle directement de la fréquence d'une bande pour en réalité désigner son nombre d'ondes. Bien que ceci soit un abus de langage, cela n'a aucun impact sur le raisonnement car les nombres d'ondes et fréquences ne sont séparés que par le facteur de proportionalité $1/c$. Il pourra donc arriver dans cette thèse que nous parlions de la fréquence d'une bande dans le texte, mais au sens strict nous devrions uniquement parler de son nombre d'ondes.

Considérons maintenant l'état vibrationnel fondamental $v_k^i = 0$ à la température T de mesure d'un spectre. La plupart des molécules de l'ensemble N sera dans cet état. Néanmoins, d'autres molécules seront dans des états d'énergie supérieurs ($v_k^i = 1, 2$, etc.). D'après l'approximation harmonique, les transitions de $0 \rightarrow 1$, de $1 \rightarrow 2$ et de $2 \rightarrow 3$ (etc.) donneront des vibrations au même nombre d'onde. Il résulte de ce fait que des spectres effectués à différentes températures n'échantillonneront pas la même population d'états vibrationnels. Il faudra donc tenir compte de ce phénomène à l'aide de la loi de distribution de Boltzmann. D'après Long (1977), on peut écrire pour ceci :

$$N \sum_i (\nu_k^i + 1) f(\nu_k^i) = N/(1 - \exp(-hc\omega_k/kT)), \tag{3.11}$$

avec ω_k le nombre d'onde du k-th mode vibrationnel, $f(v_k^i)$ la fraction de molécules dans l'état v_k^i , h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. L'équation 3.11 traduit simplement le fait que les modes vibrationnels « échantillonnés » sont répartis en fonction d'une statistique de Maxwell-Boltzmann en fonction de la température.

D'après les équations 3.11 et 3.8, il faut corriger le signal Raman des effets de températures et de fréquence excitatrice pour pouvoir comparer des spectres acquis dans des conditions T/ω_o différentes, mais aussi pour pouvoir comparer ces spectres à la densité d'état vibrationnelle (Shuker & Gammon, 1970; Long, 1977; Galeener & Sen, 1978). Dans la littérature, plusieurs formes mathématiques de correction sont proposées (voir par exemple Shuker & Gammon, 1970; Galeener & Sen, 1978; Mysen *et al.* , 1982; Seifert *et al.* , 1982; McMillan *et al.* , 1994; Neuville & Mysen, 1996; Hehlen, 2010). Ces formes quelque peu différentes corrigent toujours le spectre du facteur d'occupation de Bose et de la fréquence excitatrice. En ce sens, on pourra corriger l'intensité d'un spectre Raman à l'aide de la correction introduite par Shuker et Gammon (1970) et Long (1977) et formalisée par Galeener et Sen (1978) (voir aussi Neuville & Mysen, 1996) :

$$I_{rs} = I \times 19435.1^3 \times \frac{\omega_k}{(\omega_o - \omega_k)^4} \times (1 - \exp(-hc\omega_k/kT)), \tag{3.12}$$

avec 19435.1 cm^{-1} le nombre d'ondes ω_o du laser vert incident de longueur d'ondes 514.532 nm, utilisé comme facteur d'adimentionnement, et I l'intensité Raman mesurée au nombre d'ondes ω_k. Cette correction, attribuée à Long (1977) dans la littérature (voir par exemple Mysen *et al.* , 1982 ou Neuville & Mysen, 1996), pourra par la suite être appelée correction de Long et réfèrera à l'équation 3.12. Nous présenterons au cours des chapitres suivants préférentiellement les spectres non corrigés (*spectres bruts*) pour éviter toute dénaturalisation du signal brut, mais les déconvolutions et calculs d'aires seront effectués sur des spectres corrigés avec l'équation 3.12 et normalisés.

En plus de sa dépendance à I_o, l'intensité Raman mesurée I est fonction du nombre de molécules présentes dans le volume d'analyse (Long, 1977). La spectrométrie Raman peut donc être utilisée pour mesurer la concentration d'une molécule dans l'approximation qu'aucun effet intermoléculaire n'engendre une déviation de la linéarité entre l'intensité I émise par une population de molécules identiques N. Un spectre brut (non corrigé avec l'équation 3.12) peut donc servir à mesurer des concentrations par le biais de calibrations, mais il n'est néanmoins pas directement comparable à la densité d'état vibrationnel Raman. On préférera donc utiliser les spectres corrigés à l'aide de l'équation

3.12 avant toute calibration dans le but de mesurer des concentrations. De plus, pour quantifier l'eau des verres aluminosilicatés par exemple, nous avons travaillé en utilisant une référence interne (*id est* une bande ou une région du spectre). L'élaboration de calibrations basées sur un référentiel interne semble permettre d'éviter tout effet relatif à la taille du volume sondé et à la densité du matériau, et donc de ne pas prendre en compte le nombre de molécules N lors du traitement spectral. Dans le cas où quelqu'un aurait besoin de travailler en absolu, l'introduction dans l'équation 3.12 de termes de volume sondé et de densité de la matière analysée permettra de prendre en compte le nombre de molécules N (voir par exemple Hehlen, 2010).

3.6.2 À propos des modes de vibration dans les silicates fondus et vitreux

Les principales molécules donnant un signal Raman dans les verres silicatés ou aluminosilicatés sont les tétraèdres TO_4, avec T = Si, Al. Bien que l'introduction de cations alcalins ou alcalinoterreux perturbe l'organisation des unités TO_4, ce sont toujours leur signal qui va prédominer sur les spectres Raman des verres étudiés. Prenons un exemple assez simple : le verre libyen, essentiellement constitué de SiO_2 (Barrat *et al.* , 1997). On distingue dans le spectre [3] Raman brut de ce verre plusieurs pics (Fig. 3.9). Sept pics (ou bandes) sont situés aux alentours de 65, 434, 490, 606, 797, 971, 1063 et 1191 cm^{-1}. Ils correspondent à des vibrations des liaisons Si-O-Si (intertétraédriques), et des liaisons Si-O (intratétraédriques) dans les tétraèdres SiO_4. La première bande est appelée couramment le pic Boson. Ce pic est propre à la matière amorphe et donc observable dans tous les verres (Malinovsky & Sokolov, 1986). On l'observe aussi grâce à la spectroscopie Hyper-Raman (Hehlen *et al.* , 2000) et à la diffusion de neutron (Bucheneau *et al.* , 1986). C'est un pic représentant une anomalie vibrationnelle à basse énergie dans les verres. Cette anomalie est aussi visible au niveau des capacités calorifiques à très basses températures (quelques K, de Ligny & Westrum, 1996; Champagnon *et al.* , 1998; Richet, 2009). D'après Hehlen et al. (2000; 2002 ; voir aussi Courtens *et al.* , 2001), ce pic ne résulte pas de modes vibrationnels acoustiques, mais provient de modes optiques impliquant une oscillation de rotation des tétraèdres SiO_4 le long des arrangements tétraédriques du réseau (voir Fig. 3.9).

Trois pics sont observés entre 400 et 700 cm^{-1}, et contribuent fortement au spectre Raman du verre libyen. Les bandes dans cette région spectrale sont attribuées dans le verre de silice à des vibrations d'anneaux contenant trois, quatre, cinq, six, et plus, tétraèdres présents dans le réseau silicaté (Fig. 3.9 ; Sharma *et al.* , 1981; McMillan & Piriou, 1982; Galeener, 1982a,b; Galeener *et al.* , 1984; Seifert *et al.* , 1982; Sharma *et al.* , 1985; McMillan *et al.* , 1992, 1994; Pasquarello & Car, 1998; Pasquarello, 2001; Rahmani *et al.* , 2003; Umari & Pasquarello, 2002). Dans la silice pure, trois pics près de 450, 495 and 606 cm^{-1} sont visibles (voir par exemple Galeener, 1982b). Le premier pic vers 450 cm^{-1} (parfois appelé bande R) est attribué à un mouvement prédominant des atomes d'oxygènes impliqués dans les liaisons Si-O-Si, dans des anneaux à cinq, six – ou plus – tétraèdres (Sharma *et al.* , 1981; McMillan *et al.* , 1994; Kalampounias *et al.* , 2006). La seconde bande, proche de 485-490 cm^{-1}, est appelée la bande D_1. Elle est formée par un mouvement de respiration des atomes d'oxygènes (i.e. des mouvements des atomes d'oxygènes dans le plan Si-O-Si) dans des anneaux non plans composés

3. On remarquera sur la figure 3.9 que l'abscisse du spectre Raman n'est pas la valeur absolue du nombre d'ondes ω_k des photons diffusés Raman, mais une valeur relative par rapport au nombre d'ondes ω_o du laser incident, soit $\omega_k - \omega_o$. Ceci explique le fait que l'on trouve dans la littérature les termes de « déplacement Raman » sur l'abscisse des spectres.

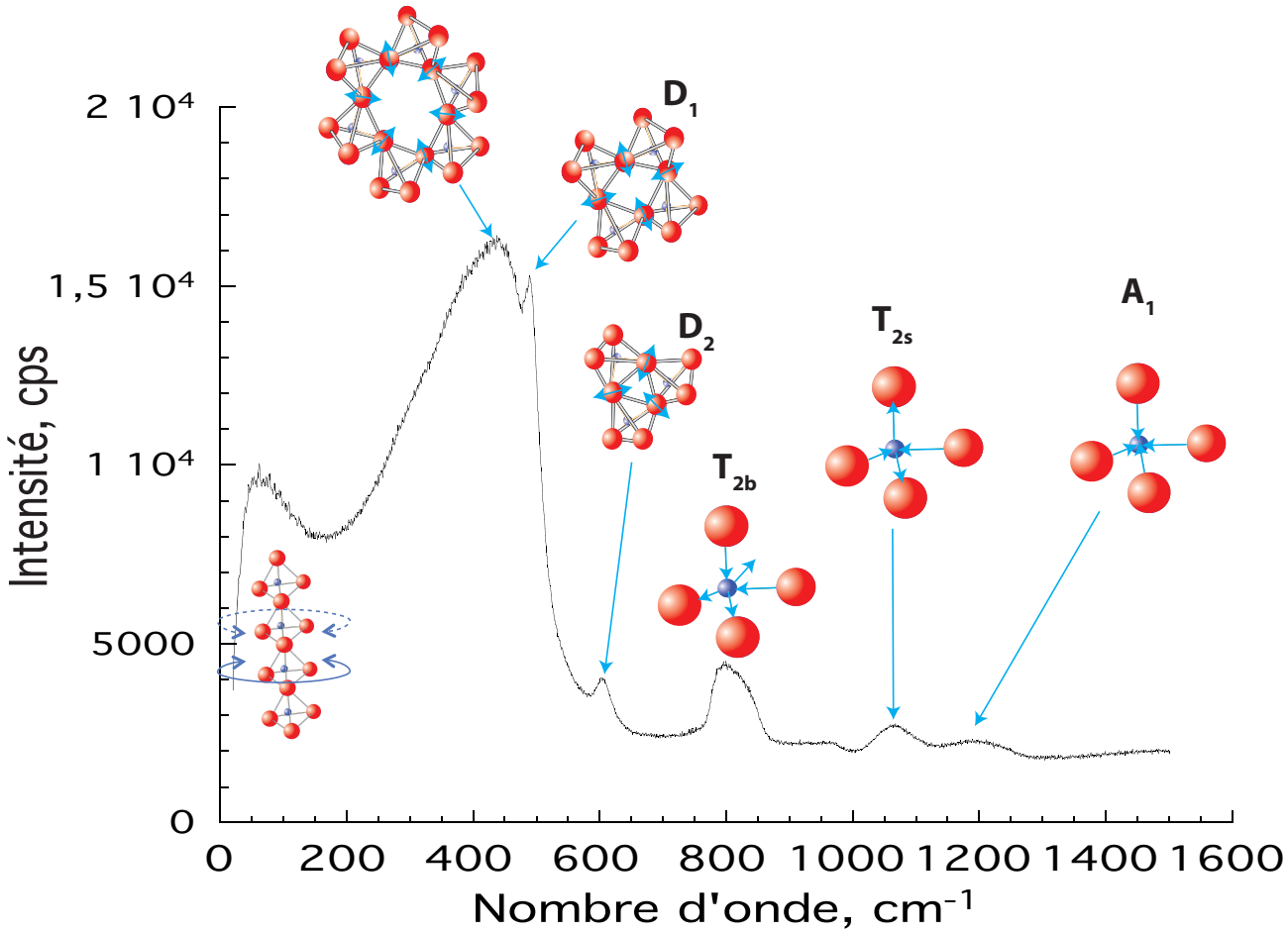
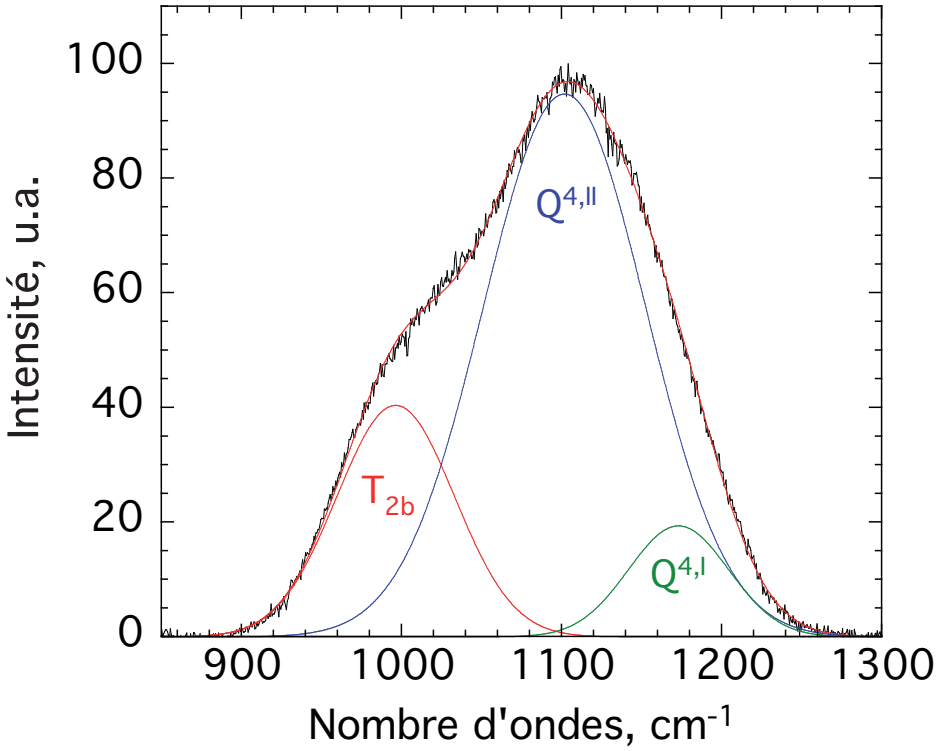


FIGURE 3.9: Spectre Raman d'un verre libyen. Les modes A_1, F_2, et T_2 sont des modes vibrationnels du tétraèdre SiO_4 d'après la théorie des groupes.

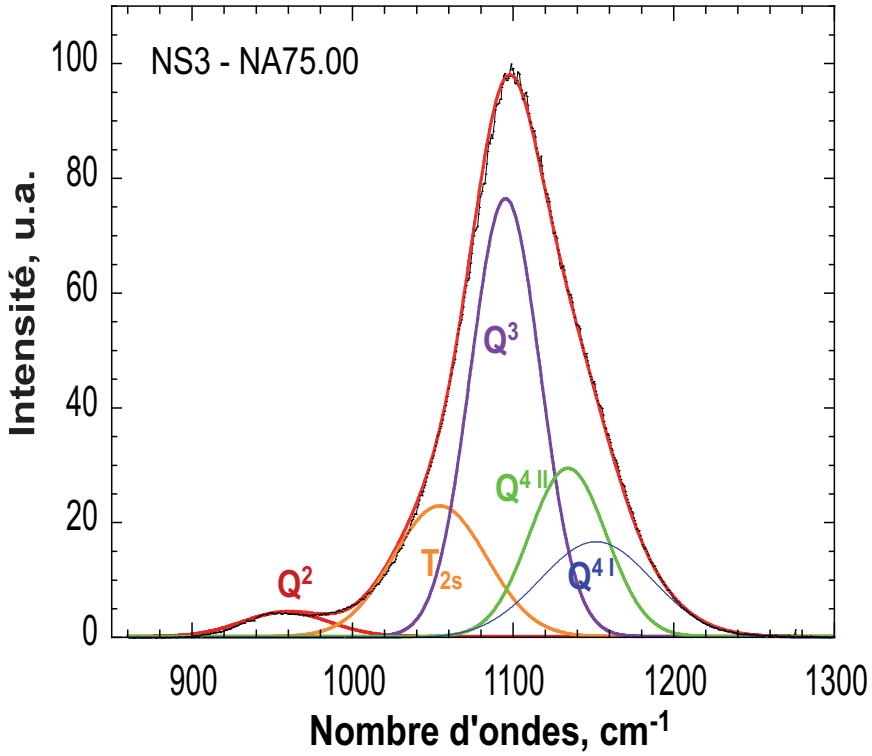
de quatre tétraèdres (Sharma *et al.* , 1981; Galeener, 1982a,b; Pasquarello & Car, 1998; Umari & Pasquarello, 2002; Rahmani *et al.* , 2003). La troisième bande, proche de 606 cm^{-1}, est quant à elle appelée la bande D_2 et est attribuée au même processus que la D_1 mais intervenant dans des anneaux à trois tétraèdres (Fig. 3.9 ; Galeener, 1982a,b; Galeener *et al.* , 1984; Pasquarello & Car, 1998; Umari & Pasquarello, 2002; Rahmani *et al.* , 2003). Ces bandes sont observées aussi dans les aluminosilicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux vitreux ou fondus et reflètent la présence d'anneaux de tétraèdres (Sharma *et al.* , 1985). L'intensité des bandes D_1 et D_2 relativement forte (Fig. 3.9) ne doit pas être attribué à une concentration forte de ces anneaux dans les verres. En effet, les vibrations des anneaux à trois et quatre tétraèdres sont relativement découplées du reste du réseau (Galeener, 1982a,b), ceci expliquant la grande intensité des bandes malgré des concentrations de moins de 1 % (Umari *et al.* , 2003). Les évolutions observées de la fréquence et de l'intensité de ces bandes lors de l'ajout de $NaAlO_2$ par exemple sont reliées aux changements des angles et des constantes de forces des liaisons T-O-T ainsi que des distances T-O, ces effets étant induits par la présence d'aluminium en substitution du silicium dans les tétraèdres TO_4 et d'éléments non formateur de réseau (Taylor & Brown, 1979a; Galeener *et al.* , 1984; Sharma *et al.* , 1985). On pourra de plus retenir comme indication que les vibrations vers 400 cm^{-1} traduisent des angles T-O-T plus ouverts (grands) que les bandes vers 500 et 600 cm^{-1} (Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979).

Dans le modèle de force centrale limite de Sen & Thorpe (1977), les bandes vers 500 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations ω_1 des liaisons T-O-T d'un réseau de tétraèdres interconnectés TO_2. La fréquence de vibration, comme précédemment soulignée, va être dépendante de l'angle intertétraédrique mais aussi de la constante de force de la liaison T-O-T. Trois autres modes sont présents dans ce modèles : les modes ω_2, ω_3 et ω_4. Le mode ω_4 correspond à la bande observée au alentour de 1200 cm^{-1} sur la figure 3.9. C'est un mode de stretching purement symétrique A_1 des tétraèdres TO_4 (Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979; Sarnthein *et al.* , 1997; Courtens *et al.* , 2001; Spiekermann *et al.* , 2012). Ce mode est très utilisé pour étudier les aluminosilicates et les silicates vitreux et fondus. En effet, ce mode est affecté par le nombre de BO que portent les tétraèdres TO_2 (voir Furukawa *et al.* , 1981 et références citées). Dans la silice pure, cette bande représente par exemple la vibration des tétraèdres SiO_2 en espèces Q^4.

Elle est en réalité constitué de deux gaussiennes, qui pourraient représenter la contribution d'espèces Q^4 dans deux environnements T-O-T présentant des angles intertétraédriques et des constantes de forces différentes (Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996). Rappelons que cette théorie de deux environnements Q^4 interconnectés a été introduite par Vuckevitch (1972) pour expliquer les variations de certaines propriétés physiques de la silice en fonction de la température et de la pression. L'introduction de deux environnements interconnectés, présentant de petites différences d'angles T-O-T, pouvait alors expliquer la distribution d'angles T-O-T asymétrique mesurée dans le verre de silice à partir de la diffraction des rayons X par Mozzi & Warren (1969) par exemple, ou même l'observation de deux types de clusters différents dans le verre de silice par la microscopie électronique en transmission (Gaskell & Mistry, 1979 ; voir aussi la revue de Mysen, 1988). Bien que certaines études récentes par la RMN tendent à montrer que la distribution des angles T-O-T est plutôt symétrique dans la silice (voir par exemple Clark *et al.* , 2004, excluant ainsi la présence de deux environnements Q^4, la plupart des simulations et expériences sont en accord avec une distribution assez large et légèrement asymétrique



(a)



(b)

FIGURE 3.10: Région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman corrigés de Long et normalisés de a) un verre d'albite $NaAlSi_3O_8$ et b) un verre de trisilicate de sodium (NA75.00, 75 mol % SiO_2, 25 mol % Na_2O). Le signal global (en noir) est reproduit à l'aide de la convolution des différents signaux A_1 des espèces Q^n et du signal T_{2s} (voir texte).

de l'angle T-O-T moyen dans la silice, présentant un petit excès à petit angle (voir par exemple Yuan & Cormack, 2003; Tucker *et al.* , 2005; Malfait *et al.* , 2008).

Dans les tectosilicates de sodium par exemple, on retrouve toujours la vibration de deux environnements Q^4 (Fig. 3.10a). Le rapport des deux contributions $Q^{4,I}$ et $Q^{4,II}$ semble donner des informations quant à la structure du réseau et à ses propriétés (Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996). Lors de la dépolymérisation du réseau par l'ajout d'un modificateur de réseau par exemple, les études de Brawer & White (1975; 1977), Furukawa et al. (1981), Virgo et al . (1980) ou encore Mysen et al. (Mysen *et al.* , 1982) ont montré que la fréquence des modes A_1 de vibration des unités Q^n évolue en fonction de n. Les signaux des unités Q^3, Q^2, Q^1 sont observés aux alentours de 1100, 970 et 910 cm^{-1} respectivement (Figure 3.10b ; Brawer & White, 1975, 1977; Virgo *et al.* , 1980; Furukawa *et al.* , 1981; Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984). Ils se convoluent pour former une bande globale. L'étude de cette bande globale va donc nous apporter des informations très utiles quant à la distribution des espèces Q^n dans un verre (Mysen *et al.* , 1982; Seifert *et al.* , 1982; McMillan, 1984; Neuville & Mysen, 1996; Mysen *et al.* , 2003; Neuville *et al.* , 2004a; Neuville, 2006; Neuville *et al.* , 2008a).

Sur les figures 3.10a et 3.10b, on observe une bande présente aux alentours de 1000-1050 cm^{-1}. Celle-ci est observée vers 1060 cm^{-1} très clairement dans les verres de silice ou très riche en silice (Fig. 3.9). Elle est aussi présente dans les aluminosilicates, où par exemple sur le spectre du verre d'albite elle représente juste un épaulement vers 1000 cm^{-1} (Fig. 3.10a). Elle est aussi visible après la déconvolution du spectre sur les verres de silicate comme le montre la figure 3.10b. Cette bande a été parfois attribuée aux effets optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO), qui sont observés en spectroscopie Infrarouge et Hyper-Raman. Cependant, les travaux de Denisov et al. (1984) ont montré que les effets TO/LO n'étaient pas actifs lorsque les silicates amorphes sont observés par la spectroscopie Raman normal. Cette bande a ensuite été attribuée à des vibrations d'étirement T-O où l'oxygène n'est pas pontant et est affecté par la présence d'un élément métallique (Na^+ ou Ca^{2+} par exemple ; Fukumi *et al.* , 1990; McMillan *et al.* , 1992). Néanmoins, cette bande est observée dans de la silice très pure, et dans quasiment tous les verres aluminosilicatés quelque soient leurs compositions (Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984; Neuville & Mysen, 1996). Il ne semble donc pas que la proposition faite auparavant ne convienne. Cela a donc amené Mysen et al. (Mysen *et al.* , 1982, 2003) par exemple à conclure que cette bande proviendrait d'une vibration d'oxygènes pontants du tétraèdre SiO_4 , non affectée par l'état de polymérisation du tétraèdre (i.e. il pourrait être Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 sans que cela affecte outre mesure la vibration). Bien qu'étant plus adéquate au vu des données, cette hypothèse n'est pas satisfaisante ni significative en soit. Ceci nous a amené à considérer les vibrations possibles dans le tétraèdre SiO_4 d'après la théorie des groupes. Dans ce cadre théorique, le tétraèdre correspond à une symétrie dite T_d (Taraskin & Elliott, 1997; Dresselhaus *et al.* , 2010). Celle-ci comporte quatre modes différents de vibrations : un mode A_1 (que nous avons relié à la bande à 1200 cm^{-1} précédemment, voir figures 3.9et 3.10a), un mode E, et deux modes T_2 (voir Dresselhaus *et al.* , 2010; Spiekermann *et al.* , 2012). Sarnthein et al. (1997) ont démontré notamment que la partie haute fréquence de la densité d'état neutronique du verre de silice n'est pas affectée par un éventuel effet TO/LO. Or, celle-ci, qu'elle soit calculée ou mesurée (voir Sarnthein *et al.* , 1997; Taraskin & Elliott, 1997), présente deux pics à hautes énergies (hautes fréquences donc). Ces deux pics représentent le mode symétrique de vibration

d'étirement A_1 et le mode asymétrique de vibration d'étirement T_2 (que l'on nommera [4] par la suite T_{2s} ; Sarnthein *et al.* , 1997; Taraskin & Elliott, 1997; Pasquarello *et al.* , 1998). Les fréquences des pics observés sur la densité d'états vibrationnelsVDOS ou sur les spectres de diffusions de neutron correspondent à celles observées en spectroscopie Raman. Si l'on regarde notamment les données de Taraskin et Elliott (1997), les deux pics sont à des fréquences proches de 32 et 36 THz, soit 1067 et 1200 cm^{-1}. De plus, si l'on compare les spectres (voir figure 8 de Courtens *et al.* , 2001) ceci est encore bien visible. Or, les deux modes A_1 et T_{2s} sont tous deux actifs en spectroscopie Raman (Dresselhaus *et al.* , 2010). Ceci nous amène donc à conclure que la bande vers 1060 cm^{-1} visible sur les spectres Raman des figures 3.9 , 3.10a et 3.10b représente la vibration T_{2s} des tétraèdres TO_4, présente dans les VDOS observées par diffusion de neutron ou calculées par dynamique moléculaire. La présence de cette vibration à une fréquence relativement constante, aux alentours de 1000-1050 cm^{-1}, dans des verres contenant des unités Q^2, Q^3 ou Q^4 par exemple en différentes proportions indique que le mode de vibration T_{2s} n'est que peu affecté par la présence d'oxygènes non pontants sur les TO_4. Ceci est confirmé par le travail récent de Spiekermann et al. (2012). En étudiant les modes vibratoires du tétraèdre SiO_4 dans des silicates de magnésium à l'aide de la dynamique moléculaire *ab initio*, ces-derniers ont montré que les fréquences du mode vibratoire T_{2s} (ν_3 dans leur article) des unités Q^2, Q^3 et Q^4 sont très proches, et qu'une diminution de la fréquence d'une vingtaine de cm^{-1} est observée entre les unités Q^2 et Q^1. L'espèce Q^0 donne un signal T_{2s} à la même fréquence que l'espèce Q^1. Leur étude montre en revanche un fort déplacement des fréquences des modes de vibrations A_1 des unités Q^n en fonction de leur nombre n de BO, confirmant ainsi les études effectuées depuis le milieu des années 70 (Brawer & White, 1975, 1977; Virgo *et al.* , 1980; Furukawa *et al.* , 1981; Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984).

Il est maintenant intéressant de regarder de plus près les calculs de Taraskin et Elliott (1997). En effet, ils mettent en évidence l'existence de deux modes triple dégénérés F (ou T selon la notation adopté ici). Le premier est le F_{2s} (donc T_{2s} d'après notre notation) dont nous venons de parler et le second est le mode F_{2b}. D'après ce que nous avons vu, celui-ci correspond dans notre notation au deuxième mode de vibration T_2. C'est un mode de flexion (bending), que nous nommerons par la suite T_{2b}. Ce mode intervient principalement à une fréquence proche de 23-24 THz, soit 760 à 800 cm^{-1} environ en nombre d'ondes, dans la VDOS (Taraskin & Elliott, 1997). Or, Sen & Thorpe (1977) ont attribué le mode triple dégénéré de bending T_{2b} à la bande à 800 cm^{-1} observable sur le spectre Raman de la silice pure (nommé dans leur article mode F_2, voir aussi Galeener, 1979). Il semble donc que la bande observée à 797 cm^{-1} sur le spectre Raman du verre libyen (Fig. 3.9) est due au mode de vibration triple dégénéré T_{2b} des tétraèdres SiO_4. Cette bande est aussi présente clairement dans les aluminosilicates et les silicates, et peut donc être attribuée dans ces produits au même mode de vibration des unités tétraédriques. Il est cependant intéressant de remarquer qu'elle présente un petit épaulement à une fréquence proche de 820 cm^{-1} qui n'est pas toujours relaté dans la littérature (Kalampounias *et al.* , 2006). Cet épaulement est observé sur le spectre Raman de la silice pure, mais aussi dans certains spectres Raman d'aluminosilicates, et reflète la présence de deux contributions au minimum intervenant dans la bande à 797 cm^{-1} (Seifert *et al.* , 1982). Ces deux contributions

4. Ce mode T_2 est aussi nommé F_2 dans certains papiers ou livres, comme par exemple Sen & Thorpe, 1977 ou Taraskin & Elliott, 1997.

pourraient correspondre aux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ discutées auparavant (Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996; Kalampounias *et al.* , 2006).

3.6.3 Acquisition et traitement des spectres

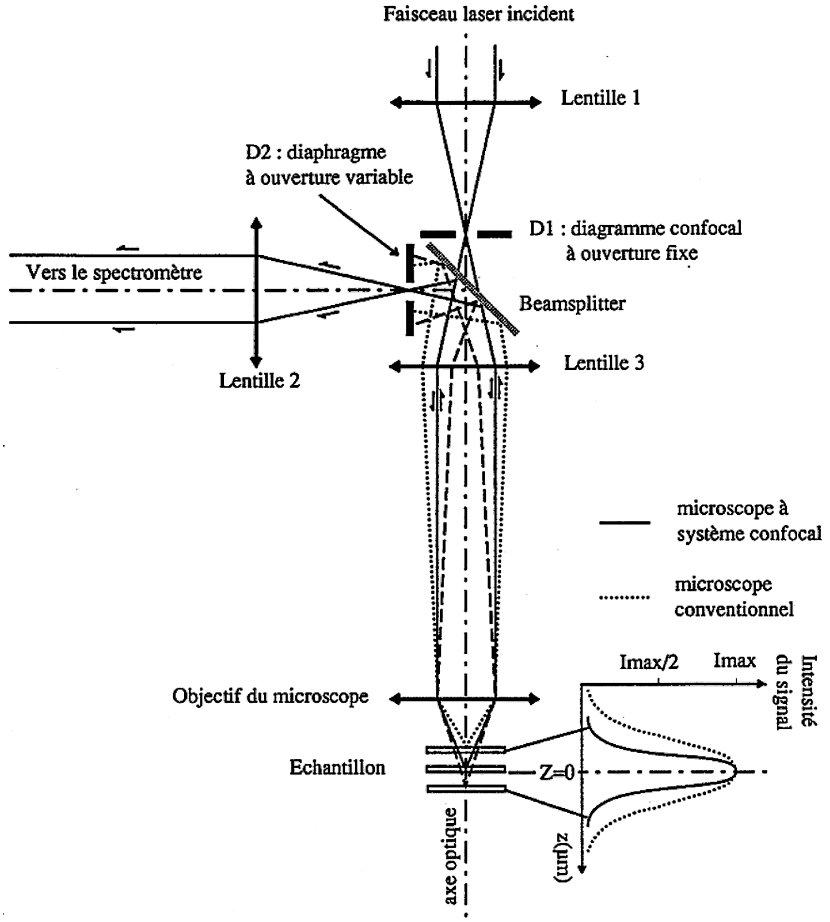
i) Dispositif expérimental

Les spectres Raman des produits étudiés ont été acquis avec un spectromètre T64000 de marque Jobin-Yvon®. Un laser Coherent® 70-C5Ar$^+$ a été utilisé à une longueur d'onde de 514.532 nm pour exciter les échantillons. La puissance d'utilisation a été réglée selon les conditions expérimentales voulues : elle varie typiquement de 1 à 3 W. L'onde électromagnétique sortant du laser est ensuite filtrée par un LaserSpec III de SPECTROLAB pour avoir une longueur d'onde de 514.532 nm, puis passe par un premier trou confocal à ouverture fixe (Fig. 3.11a). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à travers l'objectif du microscope (x100 avec l'Olympus, ou x50 avec l'objectif Mitutoyo sur le système d'analyse déporté horizontal). L'intensité du faisceau sur l'échantillon est environ 15 fois inférieure à celle de sortie du laser : pour une puissance de 2W, l'échantillon reçoit une puissance d'environ 100 à 150 mW. Cette valeur peut être contrôlée en diminuant la puissance sortant du laser, ou en utilisant des filtres de densité placés sur le chemin du laser avant son passage dans le premier trou confocal (Fig. 3.11a).

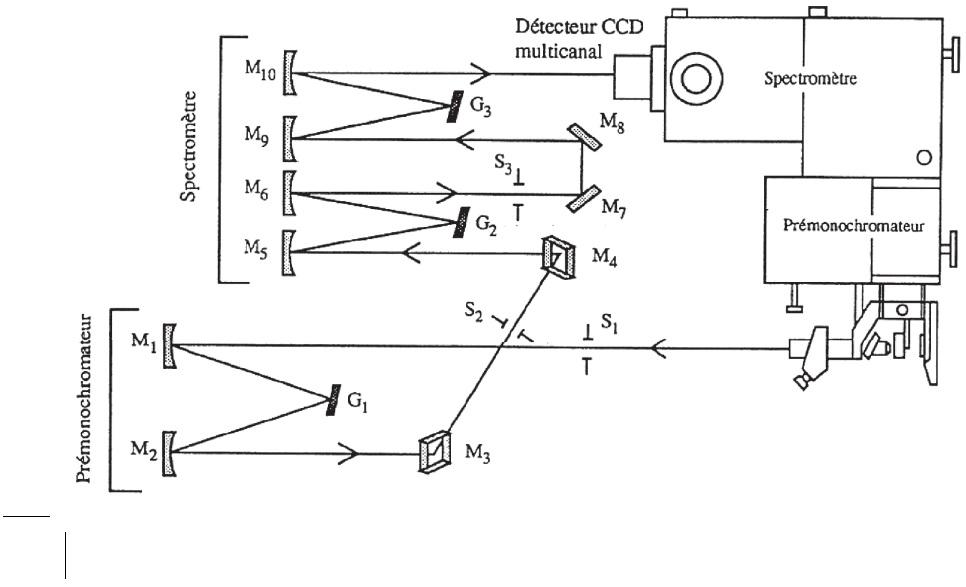
L'interaction avec l'échantillon va donner un signal Raman (faisceau rétrodiffusé) qui va être recueilli et dirigé vers le spectromètre par le biais de la lame séparatrice (Fig. 3.11a). Pour éviter tout phénomène de polarisation du faisceau entre le laser et le prémonochromateur (voir Smith & Dent, 2004), une lame demi-onde est placée entre la lame séparatrice et le second trou confocal. Celui-ci est à ouverture variable, et permet d'analyser une zone plus ou moins grande selon son réglage (Fig. 3.11a). Par exemple, avec une ouverture à 100 µm et en utilisant l'objectif x100 du microscope Olympus, la surface de la zone analysée est d'environ 1.2 µm^2 (donnée constructeur). La taille du volume analysé va dépendre de la longueur d'onde du laser utilisé et du coefficient d'absorption de l'échantillon. Le faisceau rétrodiffusé est redirigé sur le prémonochromateur et le spectromètre par un jeu de miroirs et de fentes, permettant de le diffracter et de le re-focaliser sur le détecteur (Fig. 3.11b). Celui-ci est une caméra CCD (charge-coupled detector) de 1024 pixels refroidie à -138°C. Elle récupère le signal Raman et le convertit en un spectre $I = f(\omega)$. Tous les spectres Raman collectés au cours de cette thèse ont été acquis à l'aide du prémonochromateur, en mode triple soustractif. Ceci nous permet d'avoir un signal jusqu'en dessous de 20 cm^{-1}, et d'observer le pic Boson.

Les conditions d'acquisition telles le temps, le nombre de répétitions et le recouvrement [5] des fenêtres spectrales ont été ajustées aux contraintes expérimentales (analyses rapides en température, ou lentes sur des verres à température ambiante par exemple) et à l'intensité du signal émis par la zone étudiée. L'ouverture du trou confocal a été réglée selon la taille de la zone analysée voulue. Le faisceau a été

5. Il n'est pas possible d'acquérir un spectre Raman en une seule fois. En effet, le détecteur CCD contient 1024 pixels, qui couvrent en mode triple soustractif une région spectrale d'environ 500 à 600 cm^{-1} (cette valeur est fonction de la gamme de nombres d'ondes étudiés). Pour acquérir un spectre de 20 à 1500 cm^{-1}, voire 3000 cm^{-1}, il faut donc déplacer les réseaux afin de sélectionner la fenêtre spectrale étudiée. Lors de ce processus, on choisit une zone de recouvrement entre la fenêtre qui vient d'être étudiée et celle qui va être acquise afin d'avoir un signal continu. Ceci permet aussi de corriger d'éventuels effets de décalage d'intensité (très faibles) entre les fenêtres étudiées.



(a)



(b)

FIGURE 3.11: a) Schéma du dispositif de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon. b) Schéma du spectromètre Raman triple soustractif T64000 Jobin-Yvon®.

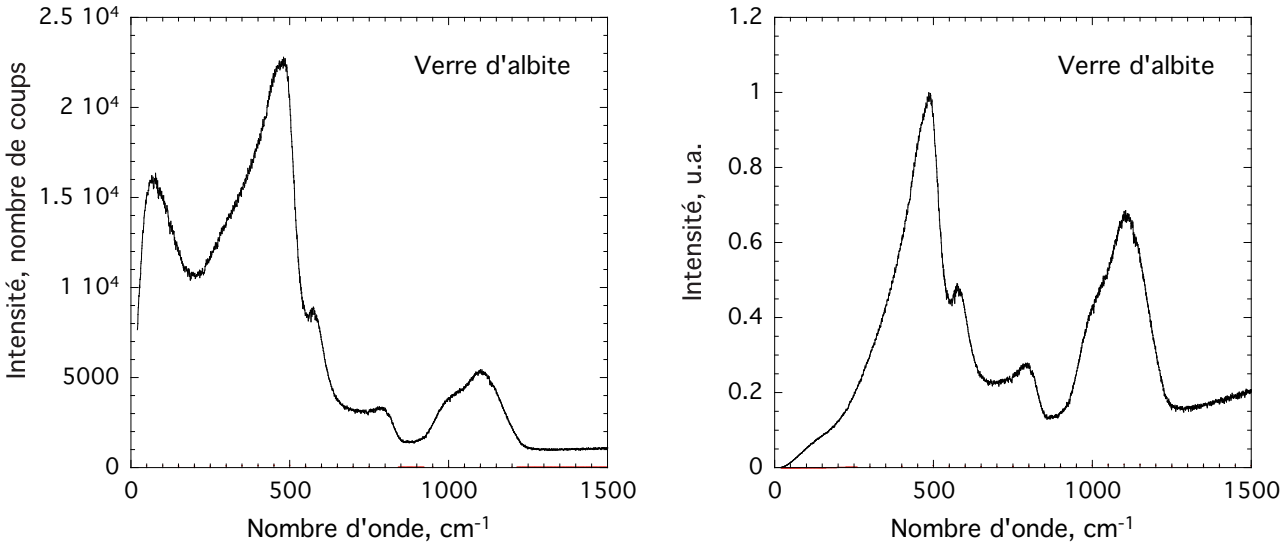
focalisé en profondeur à l'aide du microscope au maximum d'intensité Raman. Ceci correspond à une profondeur allant de 5 à 10 µm sous la surface (Behrens *et al.* , 2006; Le Losq *et al.* , 2012, voir chapitre 8). Lors des acquisitions effectuées sur des échantillons contenant du fer, l'absorption du laser par l'échantillon peut créer un échauffement local. Pour éviter ce phénomène, la puissance du laser a été réduite pour éviter tout endommagement de l'échantillon : la puissance reçue par l'échantillon était d'environ 10 à 20 mW. Dans le cas de l'acquisition de spectre de verre hydraté, et donc de la partie 2800-4000 cm^{-1} où les vibrations d'étirement des groupements OH sont observées, le recouvrement des fenêtres spectrales a été réglé à 550 pixels (soit un peu plus de la moitié du détecteur CCD), afin d'éviter tout effet de bord de fenêtre spectrale pouvant intervenir à haute fréquence. Lors de l'acquisition de la partie silicatée (20-1500 cm^{-1}) uniquement, le recouvrement des fenêtres spectrale a été réglé à 300 pixels. Pour limiter au maximum tout phénomène de fluorescence dû à la présence de groupements OH adsorbés à la surface de l'échantillon et à l'état de celle-ci (Jeziorowski & Knözinger, 1977), tous les spectres Raman ont été acquis sur des cassures fraîches préalablement nettoyées à l'éthanol.

ii) pré-traitement des spectres

Une fois acquis, le spectre est récupéré dans un fichier deux colonnes [I ; nombre de coups]. Il peut alors directement être utilisé pour comparer par exemple le pic Boson (voir figure 3.9) avec d'autres spectres effectués dans les mêmes conditions d'acquisition (même puissance laser et même temps de comptage) ou normalisés. Pour effectuer d'autres comparaisons et déconvoluer les spectres, il est tout d'abord nécessaire de corriger le spectre des effets de température et de fréquence excitatrice à l'aide de l'équation 3.12. Les figures 3.12 et 3.12 montrent les spectres bruts et corrigés avec l'équation 3.12 d'un verre d'albite.

Les spectres corrigés à l'aide de l'équation 3.12 ont ensuite besoin d'être normalisés pour pouvoir être comparés, ceci afin de s'affranchir de conditions d'acquisition différentes ou de la chimie différente des produits analysés. De plus, le fond spectral, qui est fonction de l'état de surface de l'échantillon (présence d'OH liés, structure de la surface...) et du dispositif d'acquisition, doit être soustrait du spectre (voir Figure 3.12).

La façon dont le fond spectral est soustrait du spectre peut influencer fortement les résultats obtenus. Pour étudier une série de produits, il est nécessaire d'établir un protocole rigoureux, qui sera appliqué de la même façon à tous les spectres. Pour définir et soustraire le fond des spectres, l'algorithme GCV décrit dans Woltring (1986) a été implémenté en PASCAL. Il permet de modéliser le fond spectral en utilisant une fonction spline cubique. Il est difficile de définir exactement les zones représentant uniquement le fond spectral provenant de la fluorescence de l'échantillon à partir de l'observation d'un spectre Raman. En effet, une seconde contribution provient du chevauchement des modes de vibrations, dont la distribution gaussienne est large dans les verres. On remarque cependant que les spectres des verres d'aluminosilicates d'alcalins anhydres étudiés au cours de cette thèse présentent des zones dépourvues de signal entre 15 et 150 cm^{-1}, vers 850 et entre 1300 et 1500 cm^{-1} (Fig. 3.12). Nous avons donc contraint le spline cubique à passer par ces zones, comme montré sur la figure 3.13. L'algorithme GCV pondère les données des zones d'intérêt par les erreurs (avec un facteur de lissage définit par l'utilisateur) et calcule les tangentes dans les zones d'intérêt. Cela permet de contraindre



(a) (b)

FIGURE 3.12: Spectre Raman brut (a) et corrigé avec l'équation 3.12 (b) d'un verre d'albite anhydre, acquis en 3×240 secondes, avec environ 120 mW de puissance incidente sur l'échantillon. Les erreurs de comptage sont représentées en rouge, et sont presque invisibles sur la figure (voir texte pour explications).

la ligne de base. Celle-ci est soustraite ensuite du spectre pour obtenir le spectre final (Fig. 3.13). On obtient alors un spectre dont les intensités sont à normaliser. Pour se faire, il est possible de procéder de différentes manières. Comme les informations de déconvolution de la bande entre 850 et 1300 cm^{-1} sont regardées de façon relative, on peut alors normaliser l'intensité des spectres à la valeur maximum de la bande à 1100 cm^{-1} par exemple. Ceci donne l'avantage de manipuler des fractions par rapport à 1 (ou à 100 si l'on travail en %) lorsque les résultats sont interprétés. Ce type de normalisation est utile pour l'étude des différentes bandes des espèces Q^n, mais n'est pas valable pour comparer les bandes de l'eau et les bandes silicatées dans le spectre Raman d'un verre hydraté par exemple. Nous verrons que dans ce cas nous avons eu recours à une normalisation à l'aire de la partie silicatée dans les paragraphes suivants.

iii) Traitement permettant la quantification de l'eau

Avant d'aborder la normalisation des spectres Raman des verres hydratés, il est nécessaire de revenir sur la définition du fond spectral. En effet, pour comparer des gammes spectrales étendues et notamment quantifier la proportion d'une molécule particulière (H_2O par exemple, ou CO_2) dans des verres, le protocole décrit ci-dessus ne convient pas. Il ne prend pas en compte l'existence d'une petite zone situé vers 640-670 cm^{-1} séparant la bande à 500 cm^{-1} de la bande à 800 cm^{-1} (Fig. 3.14). Cette zone n'est pas strictement dépourvue de signal, puisqu'elle représente un minimum entre les bandes à 570 et vers 700-800 cm^{-1} se chevauchant. Néanmoins, d'après les tests menés au cours de cette thèse, il semble que ne pas prendre en compte cette zone amène à sous-estimer l'importance du fond spectral sous la bande à 500 cm^{-1}. La figure 3.14 montre de plus que les zones séparant les pics Raman changent de

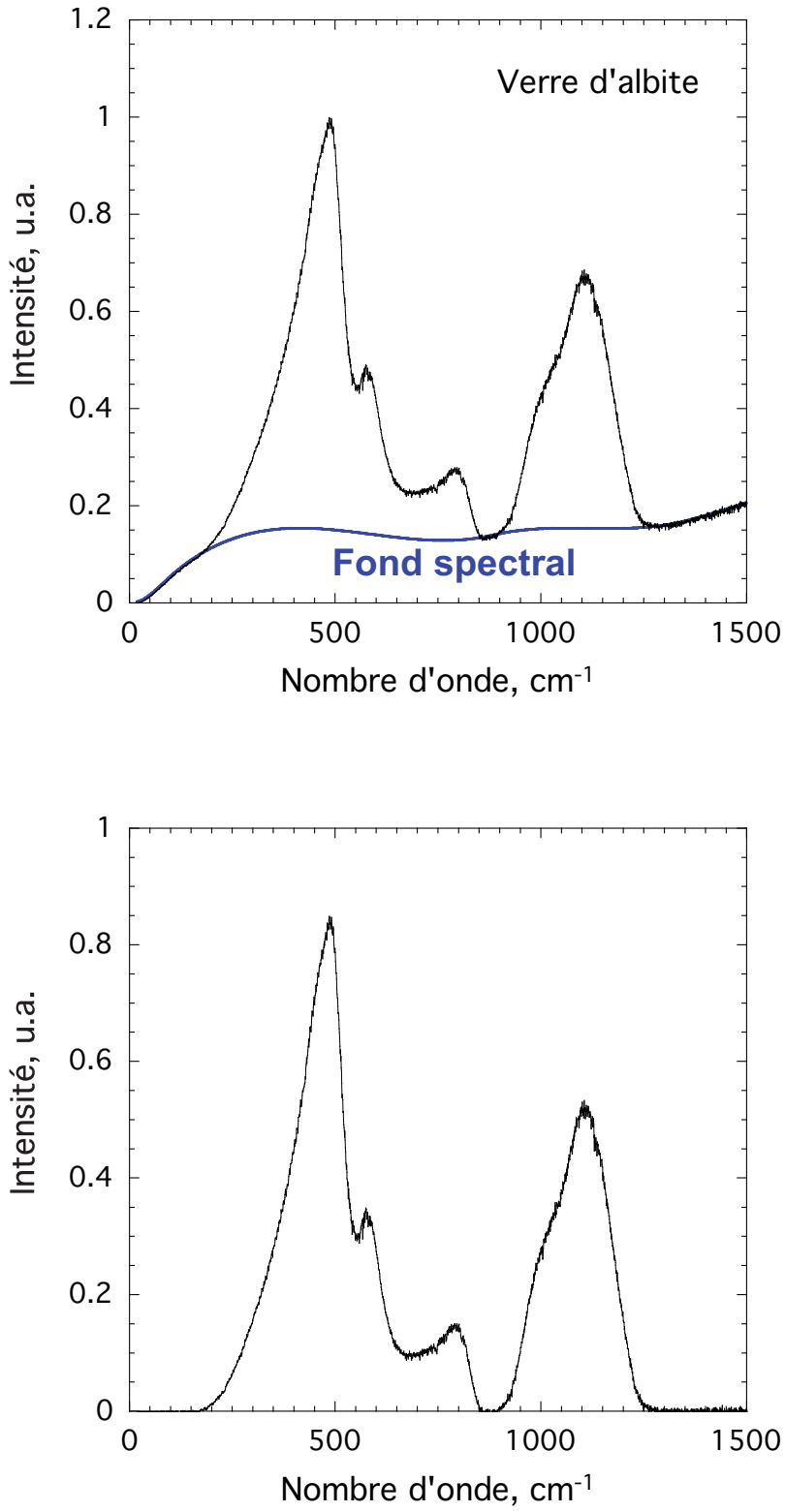


FIGURE 3.13: Spectres Raman du verre d'albite (en noir) et fond spectral (ou aussi nommé ligne de base). Le fond spectral sur le spectre du haut est soustrait au spectre en noir pour obtenir le spectre du bas. Il est modélisé par un spline cubique (algorithme GCV de Woltring [1986]), contraint par les tangentes des zones 15-150, 850-870 et 1300-1500 cm^{-1}. Les données sont pondérées par les erreurs de comptage lors de l'ajustement du spline.

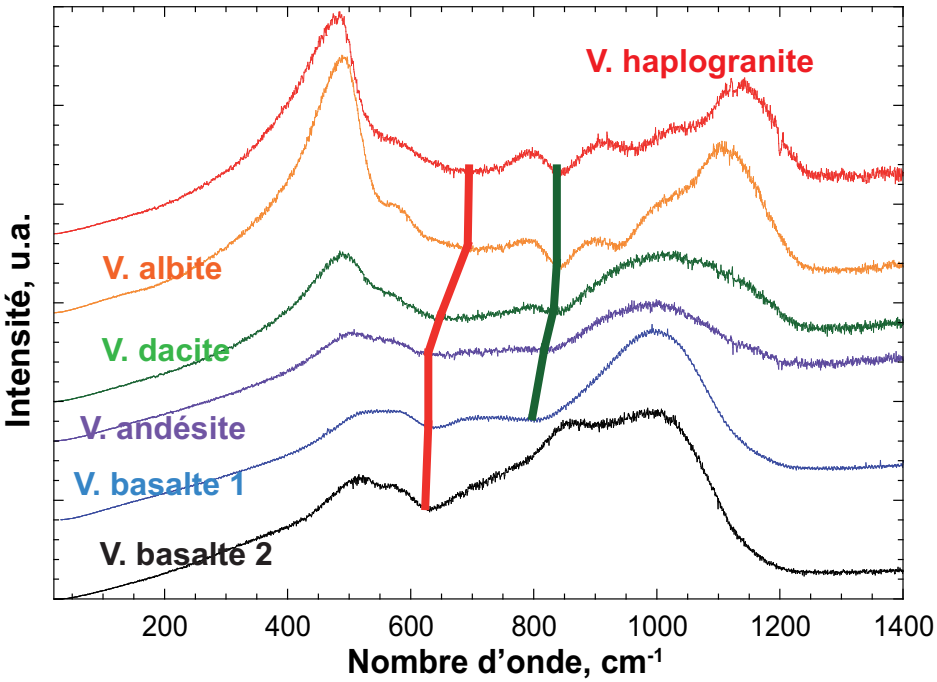


FIGURE 3.14: a) Spectres Raman de 6 verres (V.) différents d'haplogranite, d'albite, de dacite, d'andésite, et de basaltes (1 et 2) (voir Le Losq *et al.* , 2012 pour les compositions chimiques). Sur les spectres, on observe des zones situées vers 640-670 et 800-850 cm^{-1} dépourvues de signal séparant les pics Raman. Ces zones évoluent vers des fréquences plus basses en diminuant le taux de silice (i.e. en diminuant la polymérisation du produit, plus forte pour le verre rhyolitique que pour les verres basaltiques). D'après Le Losq *et al.* , 2012 ; voir chapitre 8.

position lorsque la chimie du produit change.

La zone vers 640 cm^{-1} semble avoir une importance forte pour les produits dépolymérisés par exemple. Il est donc nécessaire de la prendre en compte dans la soustraction du fond spectral si l'on veut comparer cette portion spectrale à la bande des OH, située vers 3600 cm^{-1}.

La calibration présentée au chapitre 8 est basée sur le rapport $R_{w/s}$ de l'aire A_w du pic de l'eau à 3600 cm^{-1} sur l'aire totale A_s des pics du réseau silicaté, calculée entre 15 et 1500 cm^{-1}. Behrens et al. (2006) ont montré que ce rapport est corrélé à la teneur en eau des verres. Leur protocole utilise un fond spectral défini uniquement entre le début et la fin de la zone silicatée, et ne prend pas en compte d'éventuels changements et évolutions dans la partie intermédiaire (vers 600-900 cm^{-1} ; Fig. 3.16a). Ceci les a mené à une calibration finale dépendante de la chimie du produit étudié. La prise en compte des zones intermédiaires séparant les pics Raman, situées vers 640-670 et 800-850 cm^{-1}, permet d'obtenir une calibration finale unique, indépendante de la chimie du produit étudié (Fig. 3.14 et 3.15 ; voir Le Losq & Neuville, 2010 et Le Losq *et al.* , 2012, chapitre 8).

La figure 3.15 montre la prise en compte de ces zones à l'aide de la fonction spline cubique. Comme la position de ces zones se déplace légèrement lorsque la chimie du produit évolue (Fig. 3.14), ceci doit être pris en compte lors du calcul du fond spectral (Fig. 3.15). On observe un déplacement des zones vers de plus basses fréquences lorsque la polymérisation du produit diminue (i.e. lorsque la teneur en

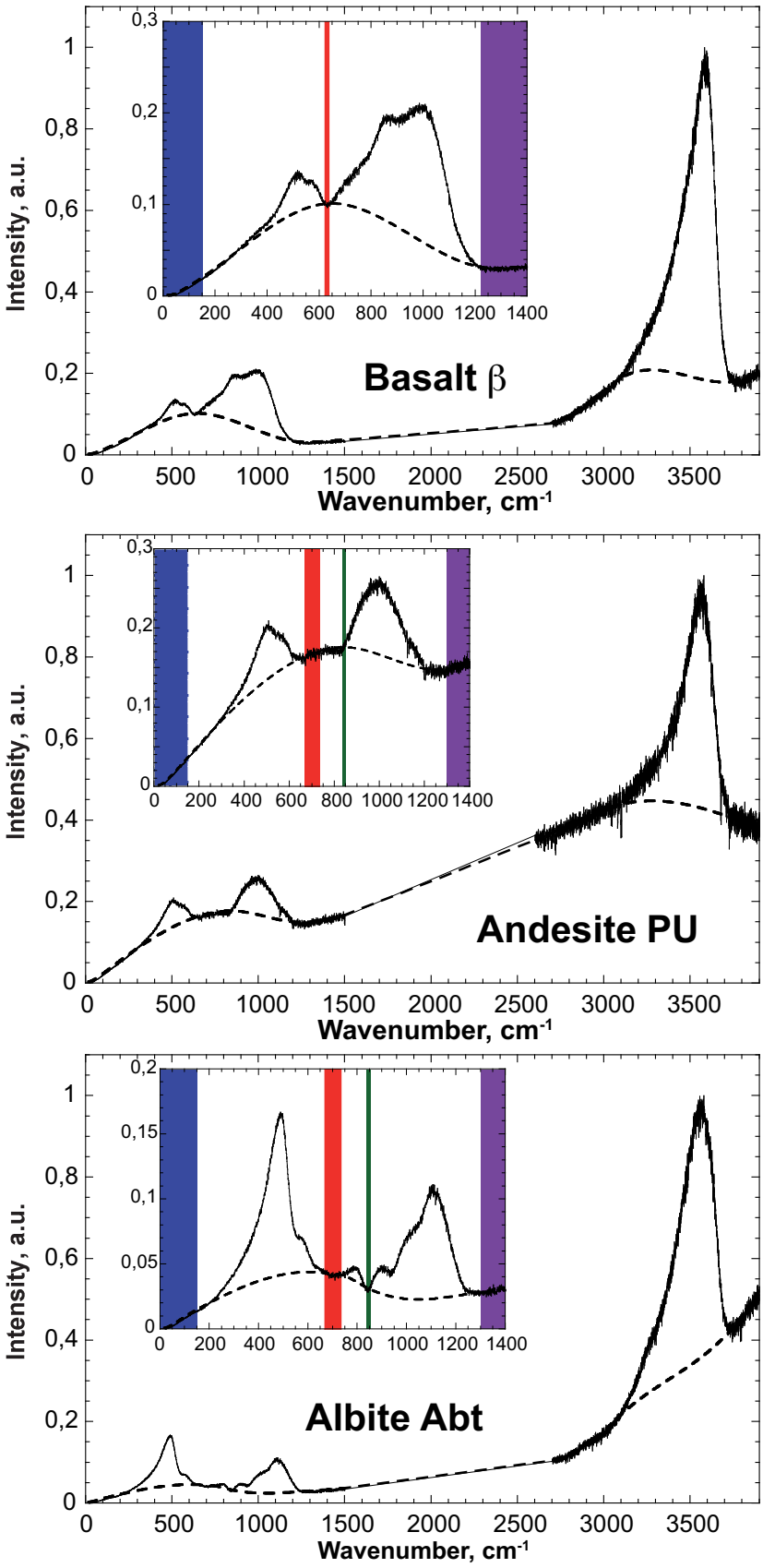
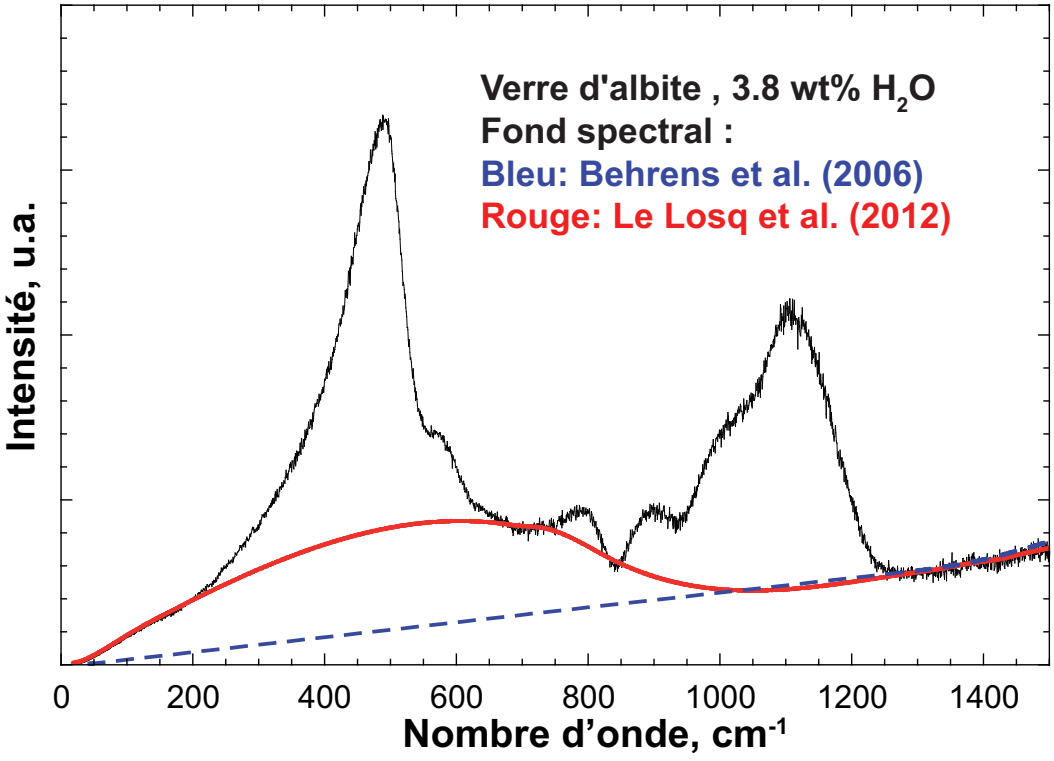
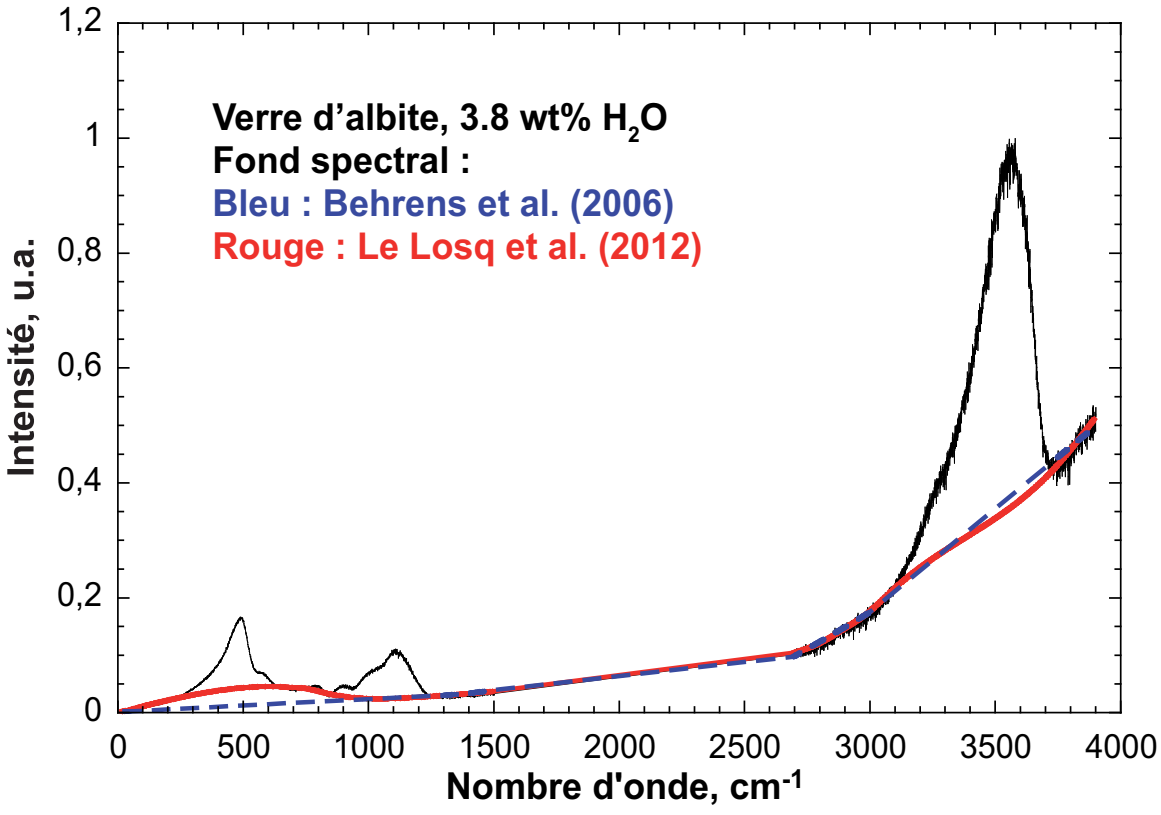


FIGURE 3.15: Spectres Raman de trois verres hydratés. Pour traiter ces spectres, le fond spectral est contraint à passer entre 15-150 cm^{-1}, vers 640 cm^{-1}, 850 cm^{-1} et entre 1300 et 1500 cm^{-1}. Le Losq *et al.* , 2012.



(a)



(b)

FIGURE 3.16: Spectre Raman corrigé avec l'équation 3.12 d'un verre d'albite hydraté. Deux façons de définir le fond spectral sont représentés. a) région silicaté 20-1500 cm^{-1} ; b) spectre complet. La large bande à 3600 cm^{-1} est la bande de vibration des OH dissous dans le verre.

silice diminue par exemple). Néanmoins, pour une même chimie, et quelque soit la teneurs en eau, les zones de contrainte choisies ne doivent pas être changées. De plus, nous n'avons jamais changé la zone initiale située entre 15 et 150 cm^{-1}, et les zones de contraintes au niveau de la bande de l'eau situées entre 2700-3100 et 3750-4000 cm^{-1} (Fig. 3.16b).

Une fois le fond spectral soustrait du spectre en utilisant simplement $I_{final} = I_{rs} - I_{fondspectral}$, on normalise I_{final} par l'aire A_s de la partie silicatée, calculée par la méthode des trapèzes entre 15 et 1500 cm^{-1}. Nous avons normalisé les spectres en fixant $A_s = 100$ par convention, ceci permettant d'obtenir des spectres où les intensités varient entre 0.1 et 10, ce qui peut se révéler utile dans le but de les déconvoluer. L'aire A_w de la bande des vibrations OH, située entre 3000 et 4000 cm^{-1}, est elle-aussi calculée. Il est nécessaire de rappeler que le rapport $R_{w/s} = \frac{A_w}{A_s}$ peut être calculé sans normaliser les spectres, cette étape n'étant qu'un moyen de pouvoir comparer graphiquement des spectres présentant des intensités initiales différentes. Elle n'affecte pas la forme du spectre et les rapports d'aire entre les pics. L'étape de normalisation, ici utilisant un référentiel interne (les bandes silicatées), permet cependant de comparer des spectres acquis dans des conditions différentes et/ou sur des produits présentant des compositions chimiques différentes.

Le rapport $R_{w/s}$ peut ensuite être corrélé directement avec la teneur en eau des verres (voir chapitre 8 pour les résultats). La calibration développée est basée sur le rapport de deux régions spectrales. Le changement des conditions d'acquisitions comme le temps de pose, la puissance du laser ou encore le volume analysé doit théoriquement affecter ces deux régions de la même manière, si la réponse du détecteur CCD est linéaire en fonction de la fréquence. Nous avons vérifié ceci en faisant varier les conditions d'acquisitions. Aucune dépendance au temps, à la puissance incidente du laser, à l'ouverture du confocal, au diamètre de l'objectif d'observation ou au nombre d'acquisitions effectuées n'a été observée. Cela permet donc, pour un spectromètre donné, d'utiliser la calibration sur les spectres quelque soit les conditions d'acquisitions. Ceci est un avantage, car ces conditions sont à faire varier en fonction de la réponse spectrale des échantillons et de leur tolérance quant à la puissance laser excitatrice utilisée.

iv) Méthode de déconvolution des spectres

Une fois les spectres préalablement corrigés des effets de température, de fréquence excitatrice, du fond spectral et normalisés, nous venons voir qu'un simple rapport d'aire peut permettre de quantifier la proportion d'une molécule dans un verre. La bande de l'eau est un cas assez particulier, puisqu'elle ne se situe pas dans la même région spectrale que les autres modes de vibrations des molécules composant le verre. Ce n'est pas le cas pour le CO_2 par exemple. Celui-ci, dissout sous forme de CO_3^{2-} dans les verres, donne une bande vers 1090 cm^{-1} (Verweij *et al.* , 1977), soit dans la région spectrale où les signaux des modes T_{2s} et A_1 de vibrations des unités TO_4 sont observés (voir thèse de Bourgue, 2003). Un traitement particulier du spectre doit alors être adopté afin de déconvoluer les différents signaux présents dans la région spectrale étudiée. Ce traitement, la déconvolution, a été adopté afin d'observer la répartition des différentes espèces Q^n dans les verres silicatés et aluminosilicatés étudiés, mais aussi d'étudier les différentes contributions construisant la large bande de vibration des groupements OH dissouts dans des aluminosilicates vitreux et fondus.

Dans les verres silicatés, il est généralement admis que les bandes vibrationnelles des molécules sont des gaussiennes (Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984). Mysen et al. (1982) ont mis au point une procédure de déconvolution basée sur la décomposition du spectre (plus exactement d'une région spectrale) en une somme de gaussiennes dont les paramètres sont ajustés par la méthode des moindres carrés dans le but de reproduire le spectre expérimental. Le nombre de bandes présentes dans une région spectrale est déterminé par minimisation du χ^2. On estime que la solution la plus réaliste correspond à celle présentant un faible χ^2 avec un minimum de bandes pour reproduire le signal. Un nombre initial de bandes est préalablement estimé par l'utilisateur à l'aide de la présence d'épaulements et d'inflexions, puis la minimisation du χ^2 permet d'obtenir, en théorie, un nombre cohérent de bandes gaussiennes convoluées pour représenter le signal expérimental. Cette méthode simple est cependant parfois relativement difficile à mettre en œuvre.

Un programme d'inversion par la méthode des moindres carrés robuste est en effet nécessaire pour déconvoluer les spectres, particulièrement dans le cas de problèmes complexes où de nombreuses contributions se chevauchent. La déconvolution des spectres Raman est un problème non linéaire d'inversion par moindres carrés. D'après Tarantola (2005), on peut traiter les problèmes non-linéaires en utilisant un algorithme quasi-newtonien itératif s'écrivant comme suit :

$$m_{n+1} = m_n - \mu_n (G_n^t C_D^{-1} G_n + C_M^{-1})^{-1} (G_n^t C_D^{-1} (d_n - d_{obs}) + C_M^{-1} (m_n - m_{prior})), \tag{3.13}$$

avec d_n les valeurs calculées à partir du modèle selon $d_n = g(m_n)$, g étant la fonction reliant l'espace des paramètres m à celui des observations d ; m_{n+1}, m_n et $mprior$ les paramètres ajustés aux étapes *prior* initiale, n courante et $n+1$ future ; μ_n le paramètre de saut (fixé à 1 selon Tarantola, 2005) ; G_n la matrice des dérivées partielles de g : $(Gn)^i_\alpha = (\partial g^i / \partial m^\alpha)_{m_n}$; C_D la matrice de covariance des erreurs sur les données et C_M la matrice de covariance des erreurs sur le modèle. Cet algorithme a donc besoin d'une matrice d'erreurs sur le modèle (incertitudes *à priori* sur les paramètres ajustés) pour fonctionner rigoureusement. Ceci pointe donc la non-viabilité mathématique de certaines méthodes d'ajustements par moindres carrés utilisées par certains logiciels pour déconvoluer des spectres Raman. Comme aucune des solutions existantes ne nous a satisfaite, j'ai implémenté l'algorithme 3.13 à l'aide du logiciel Matlab®. L'utilisateur définit la région d'intérêt, le nombre de gaussiennes désirées, puis définit les valeurs *à priori* (*id est* pour l'étape d'initialisation) de leur paramètres (intensité, largeur à mi-hauteur et fréquence) et de leurs incertitudes associées. L'incertitude des données doit aussi être entrée. Sur un spectre brut (sans aucune correction), celle-ci est une incertitude point à point de comptage égale à : $\sigma(I(\omega)) = \sqrt{I(\omega)}$, avec $I(\omega)$ l'intensité mesurée à un nombre d'onde ω. Cette relation a été vérifiée sur le spectromètre T64000 : 95 % des valeurs sur un spectre brut sont comprises dans l'écart $\pm 2\sigma$. Pour obtenir l'erreur totale de la mesure, il est nécessaire de connaître, de plus, l'erreur systématique [6]. Celle-ci peut être considérée comme très faible sur le spectre brut, puisqu'aucun effet systématique n'est observé, mais n'est pas négligeable sur un spectre corrigé des effets de température et de fréquence excitatrice, et normalisé. En effet, la procédure de traitement des spectres (correction des effets de température et fréquence excitatrice, soustraction du fond spectral, normalisation...) peut ajouter des erreurs numériques à l'erreur de comptage.

6. L'erreur totale est la somme des erreurs systématiques et point à point.

Pour obtenir un traitement simple mais robuste sur la région d'intérêt, l'erreur point à point a été calculée sur le spectre brut et a subi la correction donnée par l'équation 3.12. Puis, le pourcentage d'erreur sur le spectre corrigé a été calculé pour pouvoir diffuser cette erreur sur le spectre final (spectre corrigé du fond spectral et normalisé). Ceci permet d'avoir l'erreur point à point sur le spectre final. Pour prendre en compte les effets d'erreurs systématiques, l'écart type des données par rapport à un modèle idéal (spectre lissé) a été évalué. L'erreur totale a été calculée comme étant la somme de l'erreur point à point et de l'écart type des données par rapport au modèle idéal sur le spectre final. On pourrait arguer que l'utilisation uniquement de l'écart type des données par rapport au modèle idéal pour estimer les erreurs sur le spectre permet de prendre en compte les erreurs point-à-point et systématiques. Ceci sous-estime cependant les erreurs des points à plus que 2σ de la « moyenne » (ici la valeur théorique idéale donnée par un lissage). Avec un bon modèle d'erreurs pour les données, et une bonne estimation des paramètres *à priori* et de leurs erreurs, l'algorithme quasi-newtonien (eq. 3.13) permet la déconvolution des spectres Raman de manière mathématiquement rigoureuse, tout en offrant à l'utilisateur la possibilité de tester différentes hypothèses.

L'initialisation d'un modèle non linéaire de moindres carrés est l'une des étapes clé du processus d'inversion et de déconvolution. Dans le cas de problèmes complexes, plusieurs solutions partielles sont disponibles. Mathématiquement, l'algorithme minimise le χ^2 en calculant le gradient et la direction de minimisation à l'aide de l'équation 3.13 dans le but de trouver le minimum local. Des solutions intermédiaires sont possibles du fait de l'existence de minima locaux du χ^2 (Tarantola, 2005). L'initialisation du problème doit donc être effectuée avec attention, ce type d'algorithme n'étant pas capable de converger vers des solutions cohérentes s'il est initialisé trop loin de la solution finale (J. Roux, comm. pers.). Pratiquement, dans le cas des spectres Raman, ceci amène l'utilisateur à initialiser les paramètres des gaussiennes aux valeurs les plus probables selon le modèle qu'il envisage. Chaque épaulement, inflexion ou pic donne des informations pour estimer un nombre initial de bandes et leurs positions, fournissant ainsi des paramètres initiaux pour contraindre le modèle de déconvolution. L'intensité des bandes est sans doute certaines fois le paramètre le plus difficile à évaluer. Une fois les fréquences et largeurs à mi-hauteur bien estimées, c'est aussi l'un des moins critiques lors de l'inversion du spectre : une erreur sur l'intensité d'une bande a moins de répercussion sur l'inversion par moindres carrés qu'une mauvaise estimation de sa fréquence ou de sa largeur à mi-hauteur. Pour initialiser le modèle du spectre, on peut se référer aux conseils donnés dans Meier (2005) :

- ne pas lisser les spectres avant la modélisation ;
- la position initiale d'un pic comme nous l'avons signalé doit être proche de la solution finale ;
- il est aussi préférable de sous-estimer la largeur à mi-hauteur initiale que de la surestimer (cela mène plus facilement l'algorithme vers la solution finale). Cette dernière remarque est aussi valable pour les intensités.

Les données issues des déconvolutions sont ensuite utilisées de façon relatives, en étudiant les rapports des différentes aires des pics. La seule information absolue donnée par les déconvolution est la fréquence des bandes Raman. La matrice de covariance des valeurs ajustées a été calculée (Tarantola, 2005), permettant ainsi d'obtenir les erreurs sur les valeurs ajustées. La loi de propagation des erreurs données dans Brandt (1976) a ensuite été utilisée pour calculer les erreurs sur les aires et sur les rapports calculés :

$$\Delta y_{i=}\sqrt{[\sum_{j=1}^{n}(\frac{\partial y_i}{\partial x_j})^2(\Delta x_j)^2]}, \tag{3.14}$$

avec $y_i = \sum_{j=1}^{n} f(x_j)$ et Δx_j les erreurs sur x_j.

Déconvolution des bandes des espèces silicatés

La déconvolution des bandes des espèces silicatés a été effectuée en estimant le nombre de bandes initiales et leurs fréquences à partir des pics et des épaulements visibles sur les spectres Raman. Nous avons ajusté le modèle d'inversion en fonction de ces estimations. Les largeurs à mi-hauteur ainsi que les intensités ont été initialisées à des valeurs faibles, d'après les recommendations de Meier (2005). Les contraintes adoptées pour les paramètres du modèle ont été typiquement de : ± 30 cm^{-1} pour les fréquences, ± 30 à 50 cm^{-1} pour les largeurs à mi-hauteur, et 100% de l'intensité spectrale maximale pour la hauteur. Dans certains cas, notamment lors du chevauchement des espèces $Q^{4,I}$ et $Q^{4,II}$ dans les verres silicatés ou peralcalins riches en sodium, l'incertitude sur la fréquence des bandes correspondant à des pics ou des épaulements distincts a été diminuée à des valeurs de 5 à 10 cm^{-1}. Ceci nous a permis de contraindre le modèle pour certains cas complexes et d'éviter tout chevauchement des différentes bandes.

Si le résultat de la déconvolution n'était pas satisfaisant, le nombre de bandes a été réajusté en suivant le protocole de miminisation du χ^2 défini par Mysen et al. (1982). Dans ce cas, nous avons ajouté une à une des bandes et suivi l'évolution du χ^2. Comme mentionné précédemment, nous avons alors considéré que le modèle le plus représentatif de la réalité spectrale était celui qui reproduisait le mieux le spectre (χ^2 minimum) avec le moins de bandes possibles.

Déconvolution de la bande de l'eau

La déconvolution de la bande de l'eau présente sur les spectres des aluminosilicates fondus et vitreux hydratés est un cas assez particulier. La figure 3.17 montre le pic de l'eau sur le spectre Raman d'un verre d'albite hydraté. Peu d'informations quant à la présence de différentes contributions sont visibles sur ce spectre. La bande de l'eau ne montre à première vue qu'un épaulement vers 3400 cm^{-1}, suivi d'un maximum vers 3600 cm^{-1} et un petit épaulement vers 3630 cm^{-1} .

En utilisant le χ^2 pour déconvoluer la bande de l'eau, seules 3 à 4 bandes sont présentes dans l'enveloppe globale, comme décrit notamment dans Mysen et Virgo (1986a; 1986b). L'utilisation de 3, 4 ou 5 bandes ne donne cependant pas de résultats probants, et aboutie à de fortes différences en fonction de la composition chimique du verre étudié. Le recoupement de différentes informations (littérature, expériences à haute ou basse température, comparaison de minéraux/verres, voir chapitre 8) nous a apporté des indices permettant de construire un modèle structural, assumant la présence et les propriétés de différentes contributions dans l'enveloppe du spectre Raman. Si l'on regarde de plus près le spectre de la figure 3.17, on s'aperçoit en effet que plusieurs ruptures de pente semblent indiquer la présence d'au moins six bandes (Figure 3.17). Il est cependant difficile de déconvoluer le spectre avec ces six bandes, car il y a peu d'informations (comme des pics et épaulements marqués...) disponibles pour contraindre le modèle . Les différentes contributions sont mal individualisées, du fait

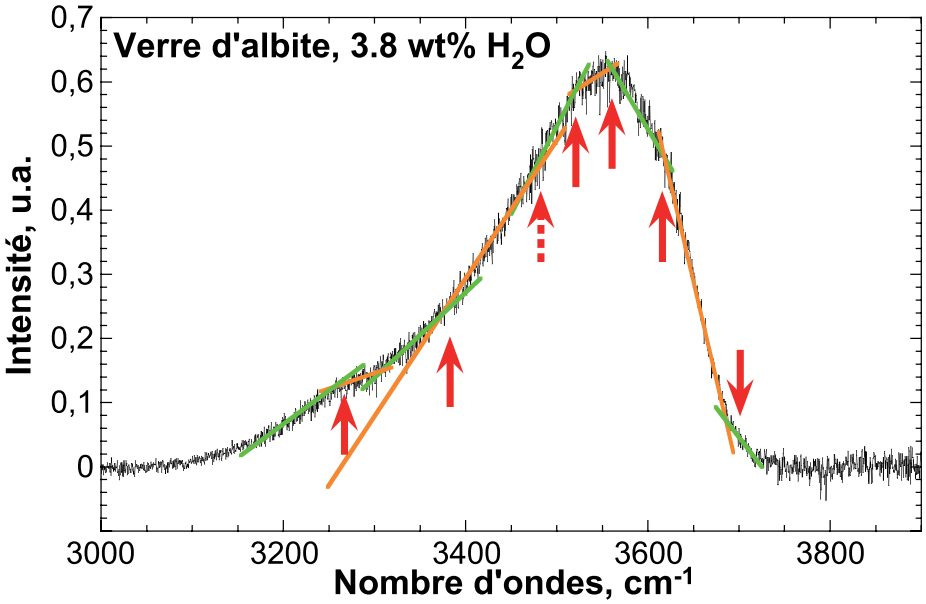


FIGURE 3.17: Partie 3000-3900 cm^{-1} d'un spectre Raman d'un verre d'albite hydraté. a) La bande observée provient des vibrations d'étirements des molécules O-H. Cette bande est relativement large (plus de 700 à 800 cm^{-1}), et asymétrique. b) Les traits vert et orange représentent les zones où la pente est constante (i.e. ce sont les tangentes au milieu de la zone considérée), et les flèches rouges la présence probable d'une contribution.

d'une répartition large et asymétrique des distances O-O et O-H dans les verres silicatés hydratés (voir chapitre 8). Le problème est donc sous-contraint, et beaucoup de solutions sont possibles et aboutissent au même résultat. Des informations complémentaires à celles apportées par le spectre sont donc nécessaires afin d'établir un modèle initial cohérent et proche de la solution finale.

Les expériences effectuées à hautes températures et le recoupement des données de minéraux hydratés nous ont permis d'individualiser 8 bandes, attribuées au stretching de groupements O-H dans différents environnements (voir chapitre 8). Nous avons alors établi un modèle basé sur le principe que les fréquences des différentes contributions O-H ne varient pas avec la composition chimique. Par contre, celle-ci influence dans notre modèle leurs intensités. En contraignant la fréquence de ces bandes à ± 15 cm^{-1}, nous avons pu déconvoluer tous les spectres des verres et aluminosilicates fondus étudiés. Les paramètres d'intensité et de largeur à mi-hauteur ont été difficiles à estimer. Pour confirmer les valeurs obtenues par la déconvolution des différents spectres, des tests de sensibilité ont été menés. 10 000 tirages aléatoires des paramètres initiaux de largeurs et d'intensités des gaussiennes ont été effectués à l'aide de la méthode de Monte-Carlo. Ces tests nous ont permis de confirmer les résultats obtenus à l'aide des expériences haute température, indiquant des largeurs à mi-hauteur comprises entre 30 et 50 cm^{-1} pour les contributions des OH liés au réseau vitreux (voir chapitre 8).

3.7 Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN est un outil en plein développement en science des matériaux depuis les 20 dernières années. C'est une sonde spécifique, chimiquement sélective. Elle permet d'avoir des informa-

tions quant à la coordinence, les distances interatomiques et l'environnement proche de l'atome sondé. Couplée à d'autres techniques comme la spectroscopie Raman par exemple, elle permet d'apporter des informations cruciales sur la structure des matériaux. Nous avons utilisé la spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour caractériser l'environnement des cations Si^{4+}, Al^{3+} et Na^{+} dans des aluminosilicates vitreux et fondus. Les expériences de RMN de l'^{27}Al, du ^{23}Na et du ^{29}Si ont été réalisées par Pierre Florian au CEHMTI-CNRS à Orléans (France). Un bref rappel du principe de la RMN va être décrit ci-dessous, suivi d'une description des différentes techniques utilisées au court de cette thèse.

3.7.1 Principe

La RMN est une sonde sélective, applicable à des atomes possédants un spin nucléaire non nul. Le spin nucléaire d'un noyau est une propriété quantique intrinsèque à celui-ci, c'est son moment angulaire intrinsèque (Greenberger *et al.* , 2009). Le noyau de l'atome d'hydrogène H^{+}, possédant un proton, présente un spin de 1/2. Ce spin peut être positif ou négatif, i.e. il peut avoir deux orientations différentes : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Les noyaux que nous étudierons par la suite possèdent donc un spin nucléaire non nul : $\frac{5}{2}$ pour l'^{27}Al, $\frac{1}{2}$ pour le ^{29}Si et $\frac{3}{2}$ pour le ^{23}Na. Bien qu'étant très informative, la RMN de l'oxygène nécessite un enrichissement en ^{17}O car le ^{16}O possède un spin nul. Cette remarque s'applique aussi concernant le K. La spectroscopie RMN consiste en l'observation des transitions entre les niveaux $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

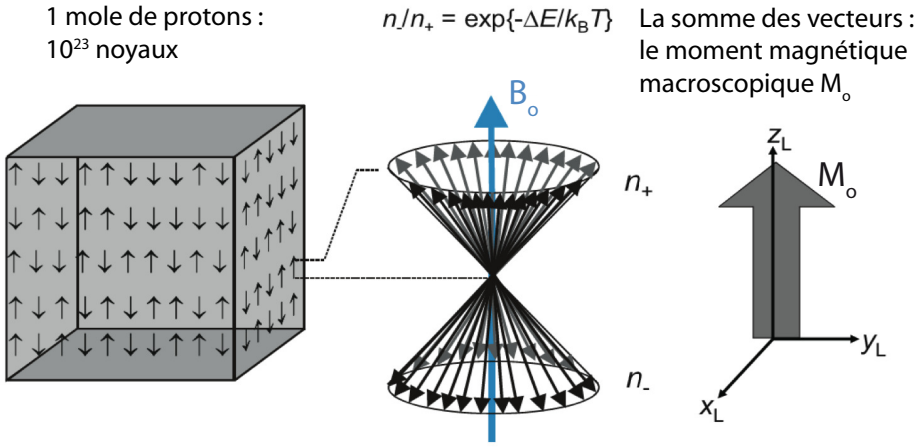


FIGURE 3.18: Schéma représentant la précession des moments magnétiques μ d'une population (1 mole) de noyaux d'hydrogène autour d'un champ magnétique B_o. La résultante de cette précession est l'apparition d'un moment magnétique M_o dans la même direction et le même sens que B_o. Blümich (2005).

Pour illustrer simplement le principe de la RMN et comprendre les expériences que nous avons effectuées, on peut prendre le cas simple d'une population de protons H^{+} soumise à un champ magnétique B_o. Sous l'effet du champ magnétique, les moments magnétiques de spin μ des noyaux vont s'orienter dans les deux directions + ou - $\frac{1}{2}$. La situation de spin $+\frac{1}{2}$ est parallèle au champ magnétique B_o, c'est la plus stable. À contrario, la situation de spin $-\frac{1}{2}$ est antiparallèle au champ, et est la moins stable. À une température T, la statistique de Maxwell-Boltzmann prédit que le nombre de spins à

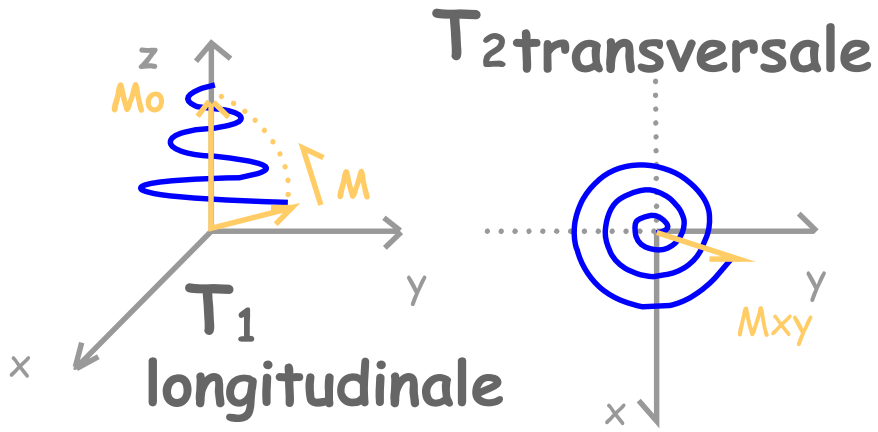


FIGURE 3.19: Schéma des relaxations T_1 et T_2 de M vers M_o. Cabrol-Bass *et al.* (2011).

l'état stable $(+\frac{1}{2})$ est prépondérant. Comme ils possèdent un moment magnétique non nul, les spins des noyaux sont soumis à une rotation sur eux-même. Les moments magnétiques μ ne s'alignent donc pas parfaitement selon la direction de B_o, mais entament un mouvement de précession autour de B_o. On peut résumer mathématiquement ceci comme suit : une particule avec un spin S a un moment magnétique μ orienté parallèlement à B_o ou anti-parallèlement. On observe la précession de μ autour de Bo, à la fréquence de Larmor ω_o définie par

$$\omega_o = \frac{\mu.B_o}{\hbar} \equiv \gamma \mid B_o \mid, \tag{3.15}$$

avec $\hbar$ la constante de Planck réduite, et γ le rapport gyromagnétique connectant le champ magnétique à la fréquence de précession (Greenberger *et al.* , 2009). Comme nous regardons une population de protons, les moments magnétiques de spin μ forment deux cônes (Fig. 3.18). De plus, comme la population des spins est essentiellement orientée parallèlement au champ magnétique, on a alors un moment magnétique macroscopique M_o orienté parallèlement à la direction et de même sens que B_o (Fig. 3.18).

En appliquant un autre champ magnétique B_1 perpendiculairement à B_o et à M_o, la règle de Lorentz prédit que l'on va engendrer une force F qui va modifier voire inverser la direction de M_o. La technique classique de RMN consiste à produire une impulsion magnétique B_1 en rotation à la fréquence de Larmor (on a besoin d'un champ rotatif à cause du mouvement de précession de μ) à l'aide d'un solénoïde pour perturber momentanément M_o pendant un temps bref. On peut ensuite observer la précession de l'aimantation M autour de B_o (dans le plan xy, voir partie droite de la figure 3.19) et obtenir la fréquence de raisonnance du noyau sondé par transformée de Fourier. On obtient alors un spectre RMN 1D. On pourra également observer le retour à l'équilibre (la relaxation) de M_o selon les axes z et xy pour obtenir les temps T_1 et T_2 de relaxations longitudinale et transversale (fig. 3.19).

Il présente des raies situées à des déplacements chimiques particuliers. Ces déplacements chimiques sont la différence de fréquence de résonance par rapport à un standard, et sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$\delta = \frac{\nu_{ech} - \nu_{ref}}{\nu_o}, \tag{3.16}$$

avec ν_{ech} la fréquence de résonance de l'échantillon, ν_{ref} la fréquence de résonance de la référence et ν_o la fréquence de Larmor. Comme la fréquence du spectromètre est environ 10^6 fois supérieure aux fréquences de résonances, on exprime en général δ en ppm (partie par million). Les différences de déplacement chimique pour un atome traduisent les différences de son environnement. En effet, les électrons gravitant autour de l'atome sondé forment un champ diamagnétique B_e s'opposant à B_o. On dit qu'il y a effet d'écran. En fonction des liaisons formées et des électrons délocalisés, cet effet d'écran va varier, influençant ainsi la fréquence de résonance de l'atome. Son déplacement chimique va donc évoluer. Si l'on prend l'exemple de l'^{27}Al dans les verres, la référence utilisé lors de nos expérience est une solution aqueuse 1M de $Al(NO_3)_3$. Le déplacement chimique de l'Al en coordinence 4 est d'environ 60 ppm (sa fréquence de résonance est donc plus élevée que l'Al dans la référence). Lorsque sa coordinence augmente (5 ou 6 par exemple), le déplacement chimique va diminuer. On dit qu'il y a alors un blindage (le signal est blindé par l'environnement électronique).

La RMN des solides ne peut pas être effectuée facilement sur un échantillon statique. En effet, dans les liquides, le mouvement Brownien rapide des molécules moyenne les orientations moléculaires, annihilant ainsi les éventuelles effets d'anisotropie de déplacement chimique, de couplage dipolaire, etc. Ceci n'est pas le cas dans les verres et solides. Comme dans les solides les mouvements de molécules sont beaucoup plus lent que la mesure RMN, le signal obtenu sur un échantillon statique est très influencé par les effets d'anisotropies. Pour moyenner ces effets à 0, on incline l'échantillon qui est compris dans un petit cylindre à un angle de θ=54.74°, tout en imprimant un mouvement de rotation au cylindre (Duer, 2004). On effectue alors de la RMN MAS (Magic Angle Spinning), permettant d'obtenir un signal isotropique moyenné, dépourvu de composantes liées aux effets d'anisotropie (Massiot *et al.* , 2008).

Des expériences MAS multidimensionnelles peuvent être mises en place et utilisées pour mettre en présence les interactions dipolaires ou de couplage J, et ainsi mettre en place des expériences de corrélations permettant de séparer les différentes contributions d'un motif moléculaire (Massiot *et al.* , 2008). Nous avons effectué des expériences HMQC (Heteronuclear Multi-Quanta Correlation) sur l'^{27}Al et le ^{29}Si lors de cette thèse. Ces expériences permettent d'observer les corrélations entre les deux noyaux Si et Al. La figure 3.20 présente pour exemple une séquence d'impulsions utilisée au cours d'une expérience de RMN HMQC $^{27}Al/^{29}Si$: on effectue plusieurs scans en faisant varier le temps entre les impulsions t_1 sur l'atome de ^{29}Si, alors que la détection est effectuée sur le signal de l'atome ^{27}Al. Toute variation du signal enregistré en t_2 en fonction des variations de t_1 traduira donc une corrélation entre les deux atomes. Ceci permet au final de construire un spectre où l'on observera les corrélations entre les deux atomes.

3.7.2 Caractéristiques expérimentales

Les expériences RMN sur l'^{27}Al et le ^{23}Na ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 750 (17.6 T) travaillant à une fréquence de l'^{27}Al de 195.5MHz et à une fréquence du ^{23}Na de 198.4 MHz. Les déplacements chimiques des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na ont été référencés respectivement par rapport à

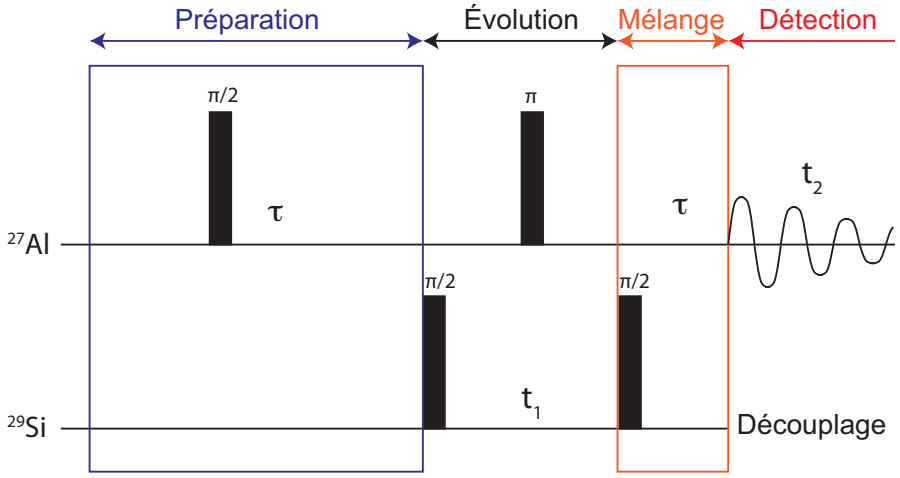


FIGURE 3.20: Séquence d'impulsions au cours d'une expérience de RMN HMQC $^{27}Al/^{29}Si$. Comme en RMN 2D, le temps t_1 sera incrémenté progressivement au cours de l'expérience. La période d'évolution est un écho de spin. On observera grâce à cette expérience le couplage des deux noyaux, donnant ainsi une information quant à l'ordre local de la matière. τ : délai ; $\pi/2$ et π : angles des impulsions ; t_1 et t_2 : respectivement les durées des périodes d'évolution et de détection. En effectuant plusieurs spectres avec des t_1 différents et en enregistrant les signaux durant t_2, on peut observer ainsi les corrélations entre les deux noyaux.

une solution aqueuse de $Al(NO_3)_3$ et une solution de NaCl. La rotation à l'angle magique MAS a été effectuée à une fréquence de 30 kHz, les échantillons étant placés dans un rotor en zirconium de 2.5 mm de diamètre. 4000 et 2000 scans ont été accumulés pour respectivement l'^{27}Al et le ^{23}Na avec un temps de recyclage de 0.5s, avec une fenêtre spectrale de 1 MHz. Les décompositions effectuées des spectres 1D ont été effectuées avec le logiciel dmfit (Massiot *et al.* , 2002). Les expériences ^{29}Si NMR ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance I 200 travaillant à une fréquence de 39.7 MHz. Les échantillons ont été placés dans des rotors en zirconium de 7 mm de diamètre et mis en rotation à une vitesse de 5 kHz. Entre 800 et 1100 scans ont été accumulés pour chaque composition avec ce spectromètre.

3.8 La spectroscopie XANES au seuil K du fer

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near the Edge Structure) est une technique d'analyse chimiquement sélective, c'est une sonde locale permettant d'étudier l'environnement à courte distance d'un élément dans verre par exemple, ou à longue distance dans un cristal. Cette spectroscopie a été développée récemment avec l'apparition de multiples lignes de lumières sur les synchrotrons. Les données obtenues permettent d'avoir des informations quant à la valence, la coordinence et l'ordre local de l'élément sondé, en fonction du seuil d'absorption électronique choisi. Les études menées sur le seuil K du fer dans les verres et liquides silicatés ont permis la détermination précise de son état RedOX et de sa coordinence dans ces matériaux cristallins et vitreux (Calas & Petiau, 1983; Mosbah *et al.* , 1999; Galoisy *et al.* , 2001; Wilke *et al.* , 2004; Berry *et al.* , 2003; Magnien *et al.* , 2004, 2008; Cochain, 2009; Wilke *et al.* , 2001; Cottrell *et al.* , 2009).

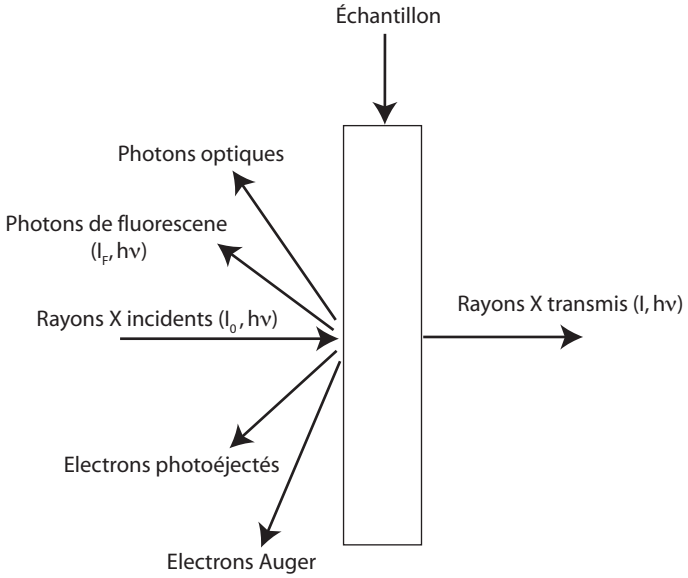


FIGURE 3.21: Illustration schématique d'une expérience mesurant l'absorption de rayons X d'énergie $h\nu$ par un échantillon. Les autres processus pouvant subvenir lors de l'irradiation de l'échantillon sont aussi représentés. Hawthorne (1988).

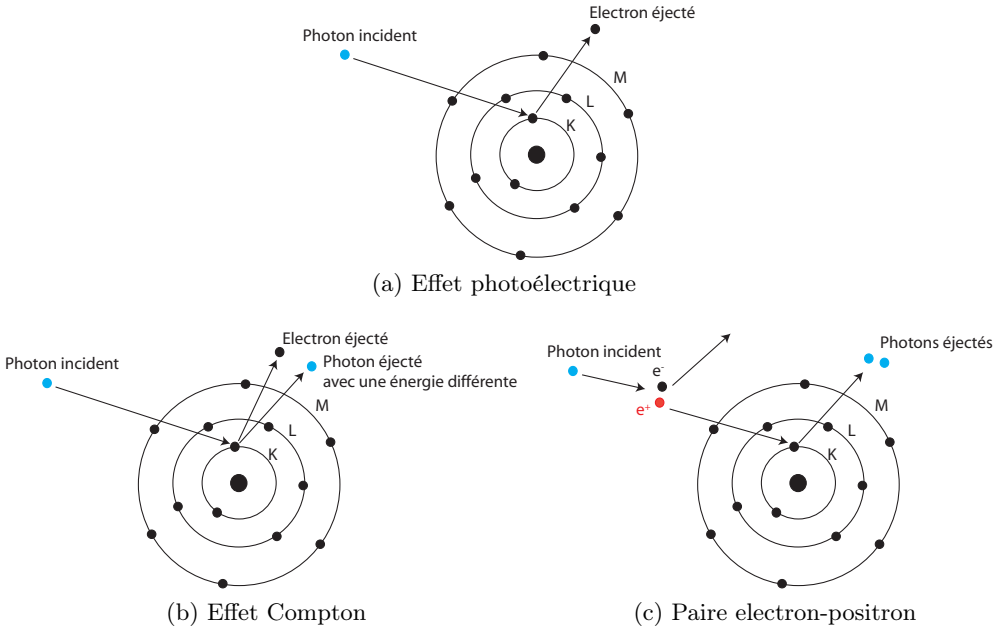
3.8.1 Principe

Lors du bombardement d'un échantillon par des rayons X de haute énergie, ceux-ci vont interagir avec les atomes de la matière possédant des orbitales électroniques ayant des énergies proches de celle des rayons X incidents. On observe qu'une partie des rayons X est transmise, et qu'apparait toute une gamme de rayonnements secondaires : photons de fluorescence ou optiques, électrons photoéjectés ou électrons d'Auger (Fig. 3.21).

Lors de l'irradiation de l'échantillon, on observe que le photon X incident ayant une énergie $E = h\nu$ (avec h est la constante de Planck) va interagir inélastiquement avec les orbitales électroniques de l'atome sondé. Il pourra potentiellement :

- être absorbé par un électron de la couche K qui va être expulsé dans le continuum interatomique (effet photoélectrique, Fig. 3.22) ;
- être diffusé inélastiquement, en donnant une partie de son énergie à un électron d'une orbitale atomique qui sera éjecté (effet Compton, fig. 3.22) ;
- créer une paire électron-positron s'il possède une énergie suffisamment élevée, le positron s'annihilant ensuite avec un électron d'une orbitale atomique (Fig. 3.22).

Dans le domaine d'énergie des rayons X, allant de 0.5 keV à 100 keV, l'absorption photoélectrique est l'effet majoritaire (Hawthorne, 1988). Le processus qui va donc nous intéresser en spectroscopie XANES est l'absorption des rayons X par la matière. Après irradiation par des rayons X, l'atome sondé va être ionisé (un électron manque sur la couche K par exemple dans le cas du fer). La transition d'un électron de la couche L ou voire M vers la couche K va permettre à l'atome de se relaxer. Ce processus va s'accompagner de l'émission d'un rayonnement de fluorescence (photons X) ou d'électrons Auger (Fig.3.21). Ce sont ces particules que l'on va chercher à observer avec des détecteurs de fluorescence en spectroscopies XRF ou Auger. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, un détecteur est placé



(a) Effet photoélectrique

(b) Effet Compton

(c) Paire electron-positron

FIGURE 3.22: Schémas des différentes interactions des rayons X de haute énergie avec les orbitales électroniques d'un atome

derrière l'échantillon et va mesurer l'intensité du signal transmis (Fig. 3.21). Le spectre d'absorption représente alors la variation du coefficient d'absorption linéaire μ (cm^{-1}) en fonction de l'énergie E. Ce coefficient relit l'intensité I_o du rayonnement incident à celle du rayonnement transmis I selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_o \exp(-\mu(E).x), \tag{3.17}$$

avec x l'épaisseur de l'échantillon. En connaissant I_o et I, on peut estimer $\mu(E)$. Le rayonnement de fluorescence d'intensité I_f ou le rayonnement d'électrons Auger d'intensité I_e émis par un échantillon homogène infiniment épais peuvent aussi permettre d'estimer $\mu(E)$ en utilisant les formules :

$$\mu(E) = \frac{I_f}{I_o}. \tag{3.18}$$

$$\mu(E) = \frac{I_e}{I_o}. \tag{3.19}$$

La fonction $\mu(E)$ présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, qui sont appelées des seuils d'absorption (voir pour le fer la figure 3.23).

Le seuil K du fer est situé à une énergie E_K de 7112 eV. Lors de l'irradiation de la matière par les rayons X d'énergie E_X, on peut distinguer plusieurs cas. Si $E_X < E_K$, les transitions électroniques sont très peu probables et le coefficient d'absorption décroit linéairement (Fig. 3.23). Lorsque $E_X \approx E_K$, les transitions électroniques s'effectuent avec une très forte probabilité à partir de la couche K du fer, définie par l'énergie E_K, vers les niveaux inoccupés ou le continuum interatomique. On a alors une forte discontinuité au niveau des rayons X que l'on nomme le seuil. Cette région s'étend sur

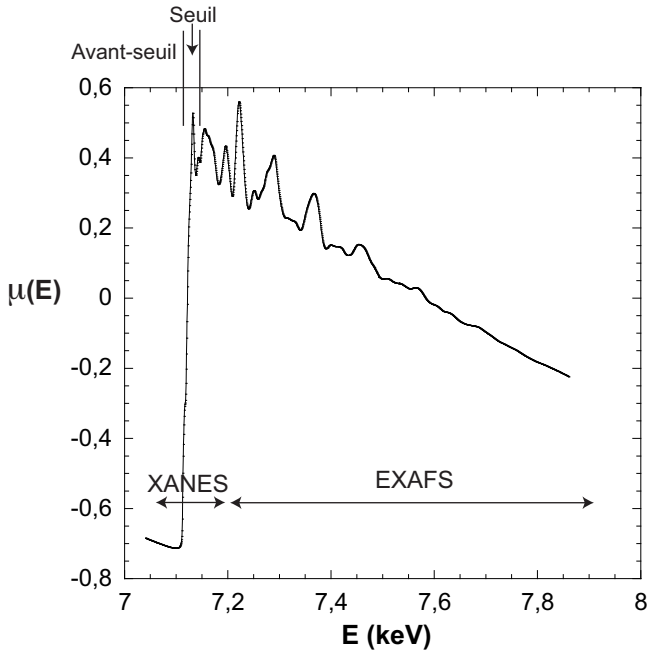


FIGURE 3.23: Spectre d'absorption au seuil K du fer métal, situé à 7112 eV. Ruffoni & Pettifer (2006).

quelques dizaines d'eV (de quelques eV avant le seuil jusqu'à 50 eV après) et est nommée XANES sur les spectres d'absorption. Les oscillations marquées dans la région XANES proviennent d'effets de diffusions multiples de photoélectrons, ceux-ci possédant une énergie cinétique faible et interagissant avec les premiers atomes voisins de l'atome sondé. Ces oscillations apportent des informations quant à l'arrangement de la première sphère de coordinence de l'atome sondé. Dans le cas du fer, elle va notamment permettre de connaître sa coordinence et sa valence. Puis lorsque E_X augmente encore, on observe dans la région s'étendant de 50 eV jusqu'à 1000 eV après le seuil, appelée région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), des oscillations larges de $\mu(E)$ (Fig. 3.23). Ceci est dû à des transitions arrivant avec une plus faible probabilité et produisant l'éjection de photoélectrons possédant un excès d'énergie cinétique $\Delta E = E_X - E_K$. L'onde électronique émise peut interférer avec celles réfléchies pas les atomes voisins, et les photoélectrons émis sont impliqués dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins (Hawthorne, 1988). Cette zone est sensible aux distances interatomiques, au nombre et à la taille des voisins, ainsi qu'au désordre atomique. Elle fournit donc des informations quant à la nature des atomes environnants, aux distances interatomiques et à l'état d'ordre moléculaire du matériau.

Dans la suite, nous serons principalement intéressés par la zone XANES des spectres effectués au seuil K du fer sur des laves (verres et liquides). On peut distinguer sur le spectre XANES au seuil K du fer d'un silicate amorphe plusieurs contributions (Fig. 3.24). Le prépic est visible vers 7114 eV, juste avant le seuil. On observe vers 7125 eV le pic principal, appelé la raie blanche.

D'après les règles de sélection atomique, au seuil K de l'élément de transition la première transition autorisée est la transition $1s \rightarrow 4p$. C'est cette transition qui fournit la raie blanche. La transition $1s \rightarrow 3d$ est quant à elle responsable du prépic. Celle-ci est en théorie interdite dans l'atome isolé (elle est par exemple absente dans le fer métal, Fig. 3.23). Dans les oxydes et silicates, les recouvrements des

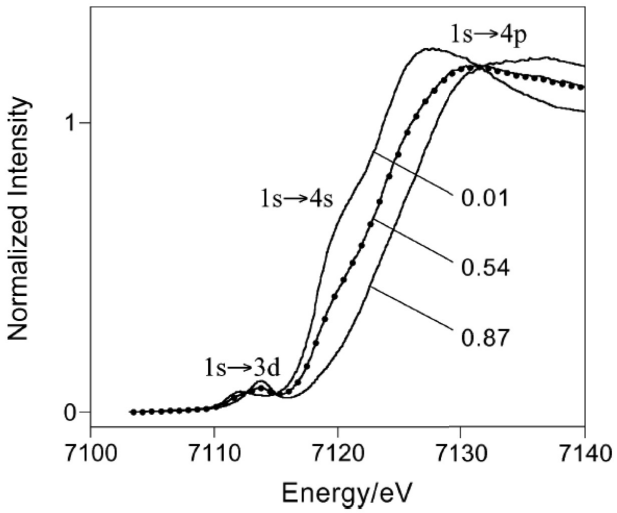


FIGURE 3.24: Spectre XANES au seuil K du fer d'un verre d'aluminosilicate de calcium, magnésium et fer présentant trois rapports RedOX $Fe^{3+}/\sum Fe$ = 0.01, 0.54 et 0.87. Berry *et al.* (2003).

orbitales atomiques de l'atome sondé et des atomes d'oxygène construisent des orbitales moléculaires et rendent possible la transition $1s \rightarrow 3d$. L'épaulement du seuil provient de la transition $1s \rightarrow 4s$, alors que le sommet du seuil provient de la transition $1s \rightarrow 4p$ (Berry *et al.* , 2003). On observe lors de l'oxydation du fer un déplacement du seuil vers les hautes énergies, et un déplacement du prépic vers les plus hautes énergies aussi (Wilke *et al.* , 2001; Berry *et al.* , 2003). De plus, l'intensité du prépic va varier en fonction de l'état RedOX du fer, de par sa dépendance vis-à-vis de la charge et de la coordinence du fer (Fig. 3.24). Ce prépic est constitué de deux contributions à deux énergies particulières : vers 7112.9 eV et 7114.4 eV pour le Fe^{2+} et le Fe^{3+} respectivement. La position de ces deux contributions peut varier selon le traitement des spectres effectué, néanmoins les deux pics restent toujours écartés de 1.5 eV environ (Wilke *et al.* , 2001; Galoisy *et al.* , 2001, voir aussi thèse de Cochain, 2009). Comme nous le verrons un peu plus loin, leur extraction du spectre XANES et le rapport de leur aires permettent de calculer le rapport RedOX et la coordinence du fer dans les verres et silicates fondus.

3.8.2 Dispositif expérimental

La réalisation d'expériences par absorption de rayons X nécessite l'utilisation de rayonnements intense. On obtient ces rayonnements sur les sources synchrotrons. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique de haute brillance, obtenu par le biais du ralentissement (changement de direction) d'un faisceau d'électrons et positrons dans un anneau. Le pré-injecteur, ou linac, permet de créer et accélérer ce faisceau à partir d'un tube cathodique (Fig. 3.25). À la sortie du linac, le faisceau peut atteindre une énergie de 450 MeV avant d'être accélérer dans le booster à une vitesse proche de celle de la lumière jusqu'à ce que son énergie atteigne 6 à 8 GeV.

Le faisceau est alors injecté dans l'anneau de stockage, constitué d'une trentaine de segments rectilignes. La trajectoire des électrons est contrôlée par différents éléments (aimants de courbure, de foca-

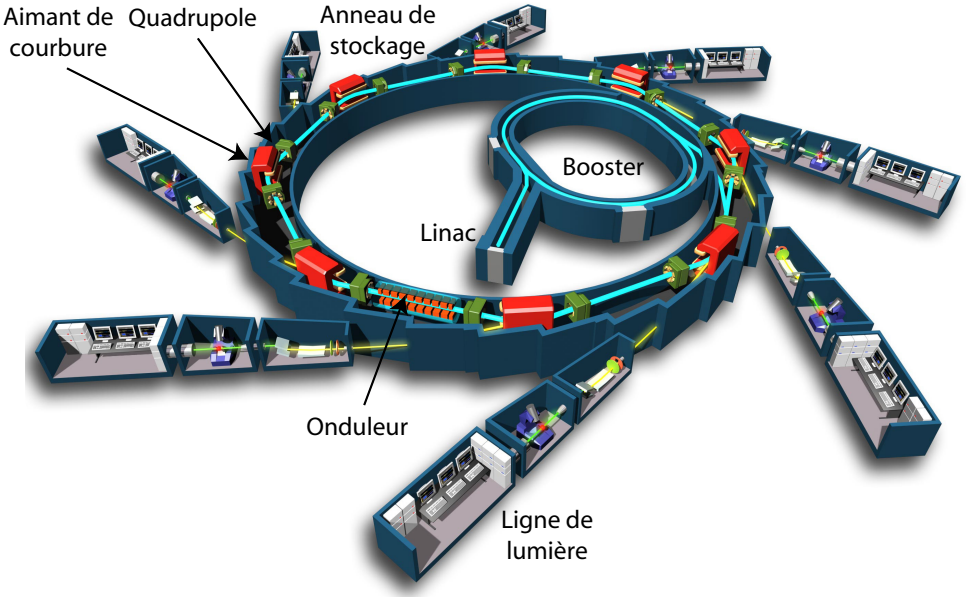


FIGURE 3.25: Schéma du synchrotron SOLEIL. www.synchrotron-soleil.fr.

lisation ou encore dispositifs d'insertion...). À chaque changement de direction, les électrons émettent un rayonnement X de freinage que l'on va récupérer dans les lignes de lumière. Celles-ci sont composés de miroirs et fentes permettant de focaliser le faisceau X dans un très petit volume spatial.

Le synchrotron SOLEIL, sur lequel ont été effectuées les expériences, a une gamme spectrale de 1-50000 eV, une énergie nominale de 2.75 GeV, un courant maximum de 500 mA et un diamètre de 113 m. Ce synchrotron est un synchrotron dit de troisième génération. Il possède une brillance 10000 fois plus intense que la lumière du soleil. De plus, sur ce synchrotron, l'injection d'électrons/positrons se fait de manière continue, ce qui évite des diminutions d'intensité de faisceau au cours des expériences.

Les lignes de lumière sont caractérisées par leur système de canalisation du faisceau X incident (monochromateur ou réseau), et par leur système de détection. Différents jeux de miroirs et des systèmes de fentes horizontales ou verticales permettent la focalisation du faisceau, ainsi que l'élimination des fréquences harmoniques. Les lignes de lumière diffèrent entre elle par leur brillance, liée à l'intensité du faisceau et à sa focalisation, et par leur équipement et systèmes de détection qui sont adaptés à leur besoin et but (diffraction, imagerie, absorption, fluorescence, infrarouge...).

Sur une ligne d'EXAFS classique, après la focalisation du faisceau polychromatique à l'entrée de la ligne, les monochromateurs ou réseaux permettent de sélectionner, suivant la loi de Bragg, la fréquence du faisceau et ainsi d'obtenir un faisceau monochromatique pour l'étude de l'échantillon. Les monochromateurs représentent en général un assemblage de monocristaux de silicium taillés dans des plans réticulaires précis : Si(311), Si(220) ou Si(111). Ces différents monocristaux permettent d'obtenir différentes résolutions en énergie et intensité de flux : le Si(311) permet d'obtenir une très bonne résolution énergétique et un flux peu intense, le Si(111) les caractéristiques inverses, alors que le Si(220) est un compromis entre les deux. La combinaison de deux, voir parfois quatre, monocristaux plans et parallèles permet d'obtenir un faisceau monochromatique. À l'aide d'un système motorisé, on peut déplacer ces cristaux pour modifier l'angle d'incidence et ainsi l'énergie du faisceau monochromatique.

Ceci permet de balayer une gamme d'énergie voulue pour effectuer le spectre EXAFS. De plus, il est de sélectionner différents pas d'énergie et de régler le temps de comptage pour acquérir différentes zones du spectre EXAFS. Sur certaines lignes, il est possible de bouger le monochromateur en continu et d'acquérir le spectre à la volée : c'est le quick EXAFS (qEXAFS). Il permet de diminuer sensiblement le temps d'acquisition d'un spectre.

Après focalisation du faisceau monochromatique sur l'échantillon, la mesure de l'intensité du faisceau incident I_o et transmis I après le passage dans un échantillon d'épaisseur connue va permettre d'obtenir le coefficient d'absorption linéaire μ à l'aide de l'équation 3.17. On pourra aussi mesurer l'intensité des signaux de fluorescence ou d'électrons par rapport à I_o et calculer μ à l'aide des équations 3.18 et 3.19.

Nous avons effectué des expériences sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL avec un mode différent de l'EXAFS classique : la ligne ODE est une ligne en mode dispersif en énergie. L'utilisation d'un polychromateur courbé permet de réfléchir le faisceau polychromatique incident et de le focaliser sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi présente au point de focalisation une gamme d'énergie donnée. L'ensemble du spectre EXAFS peut alors être obtenu en une seule acquisition, grâce à l'acquisition du faisceau transmis par le biais d'un détecteur résolu spacialement (détecteur courbe, caméra CCD 1242×64 pixels par exemple). Cette méthode permet d'effectuer des acquisitions en un temps très court. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de cinétiques chimiques par exemple. Elle nécessite cependant une calibration postérieure du spectre en énergie. La ligne ODE a été utilisée dans ce mode dispersif, avec un monocristal Si(311). Le faisceau focalisé sur l'échantillon a une surface de 20 μm^2. Le temps d'acquisition et le nombre d'accumulations lors de l'acquisition d'un spectre ont été ajustés aux besoins expérimentaux. La résolution spectrale obtenue sur cette ligne est de 0.2 eV. Dans le but d'effectuer la calibration pixels-énergies, le spectre XANES d'une feuille de fer métallique a été effectué à plusieurs reprises, pour vérifier et prendre en compte les éventuelles déviations de réglage de la ligne (focalisation particulièrement) dans le temps, ou après un événement particulier (coupure de faisceau par exemple).

3.8.3 Traitement des données

Le traitement des spectres XANES influence grandement les résultats obtenus, notamment les intensités et dans une moindre mesure les positions des bandes observées. Un protocole permettant de traiter les spectres au seuil K du fer dans les verres et silicates fondus, et d'en extraire le RedOX du fer et son environnement à l'aide du prépic, a été mis en place au court des thèses de Véronique Magnien (2005) et de Benjamin Cochain (2009). J'ai donc utilisé le protocole décrit dans Cochain (2009) pour traiter les spectres XANES. Ci-dessous une description de ce protocole est effectuée. Plus d'informations quant aux différents protocoles existants et à la méthodologie de mise en place d'un tel protocole sont disponibles dans les thèses de Magnien (2005) et Cochain (2009).

La première étape de ce traitement dans le cas de spectres obtenus sur une ligne dispersive comme ODE est la calibration du spectre en énergie. En effet, à sa sortie le spectre est représenté en fonction des pixels de la caméra CCD. Pour réaliser la calibration des pixels en énergies, le logiciel DXAS Calibration® a été utilisé (Fig. 3.26). Nous avons comparé les spectres effectués sur les feuilles de fer à un spectre de référence, provenant de Ruffoni & Pettifer (2006). Le logiciel ajuste le spectre

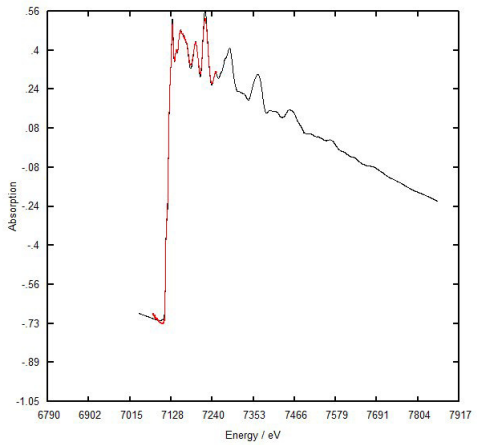
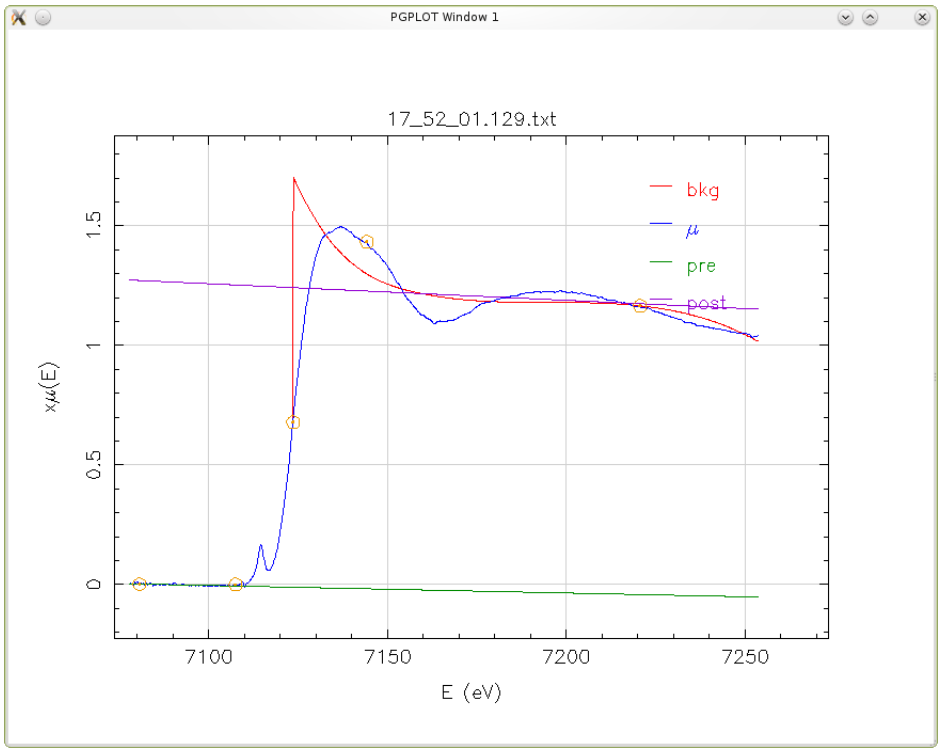


FIGURE 3.26: Calibration pixels-énergies à l'aide du logiciel DXAS Calibration®, permettant de calculer la transformation polynomiale à appliquer pour aligner référence (en noir) et mesure expérimentale (en rouge) du fer métallique.

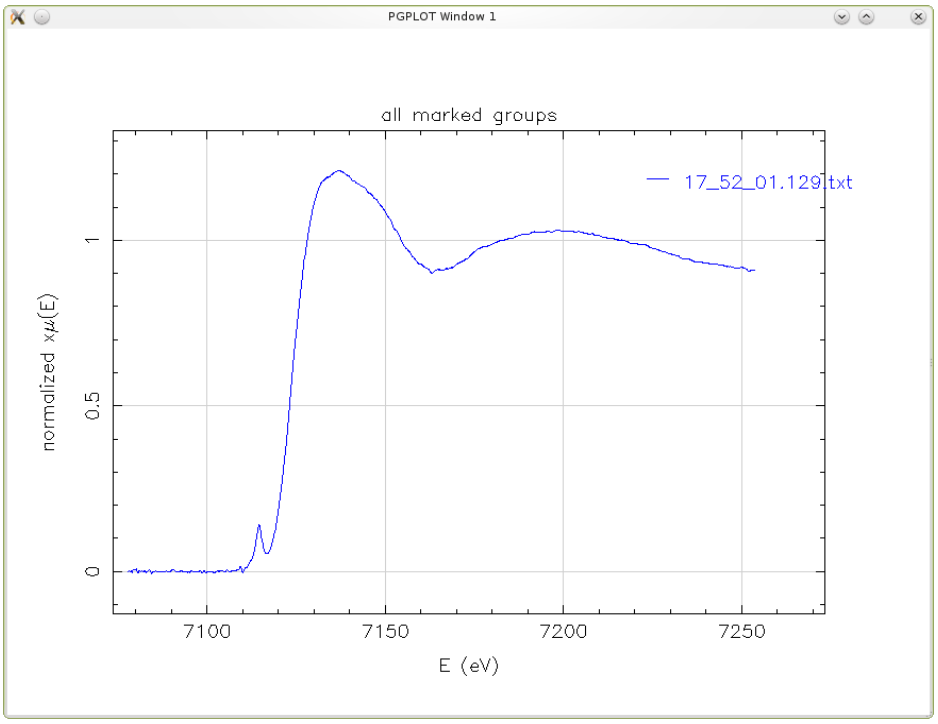
expérimental à la référence en utilisant une transformation polynomial du type $a + bx + cx^2$. Ensuite, à l'aide d'une routine Matlab®, tous les spectres ont été convertis en énergie. Avec cette calibration, le premier point d'inflexion du seuil est placé à 7112 eV.

Une fois l'étape de calibration effectuée, il faut normaliser les spectres. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel ATHENA (Ravel & Newville, 2005). La région avant le seuil (avant 7090 eV) est ajustée à l'aide d'une fonction linéaire, et la région après le seuil est ajustée à l'aide d'une fonction quadratique (Fig. 3.27). La soustraction de ces deux polynomiales, extrapolées à l'énergie du premier point d'inflexion E_o du seuil, permet d'obtenir le spectre normalisé (Ravel & Newville, 2005). Cette étape corrige l'horizontalité du spectre, et permet de placer la zone avant seuil à une absorbance nul et la zone après seuil à une absorbance moyenne de 1. E_o est calculé à l'aide de la dérivée seconde du spectre.

L'extraction du prépic et sa déconvolution ont été effectuées avec un programme implémenté par Jacques Roux sous Scilab. Les contributions du Fe^{2+} et du Fe^{3+} sont présentent dans le prépic à deux énergies différentes : 7112.9 et 7114.4 eV respectivement. Ces deux contributions peuvent être modéliser par deux fonctions pseudo-voigts (Galoisy *et al.* , 2001; Wilke *et al.* , 2001; Magnien *et al.* , 2004; Magnien, 2005; Magnien *et al.* , 2006, 2008; Cochain, 2009; Wilke *et al.* , 2004). L'étape importante avant toute déconvolution est la soustraction d'une ligne de base, permettant d'extraire le prépic du spectre. Farges et al. (2004) et Cochain (2009) ont montré que la fonction utilisée pour modéliser la ligne de base va influencer les résultats de la déconvolution du prépic (centroïde et aire). En effet, aucune fonction mathématique basée sur des considérations physiques n'est disponible pour ajuster la ligne de base (Farges *et al.* , 2004). Il est donc nécessaire de choisir une méthode de soustraction du fond et de s'y conforter pour traiter toutes les données (Cochain, 2009). Dans le cas de suivis cinétiques, il faut notamment une méthode permettant de prendre en compte les déplacements de la raie blanche intervenant lors du changement d'état RedOX du produit étudié. Dans ce but, nous avons utilisé la solution adopté dans Cochain (2009) utilisant une fonction exponentielle paramétrée :



(a)



(b)

FIGURE 3.27: Captures d'écran montrant la normalisation d'un spectre obtenu sur de la lave phonolitique de l'Erebus à 1200°C et $fO_2 = 3.5e-6$ à l'aide du logiciel ATHENA. (a) définition des pentes au niveau du prépic et dans la zone EXAFS lointaine après le seuil ; On notera que l'on essaye de garder dans la zone avant seuil les deux courbes parallèles ; (b) Spectre normalisé.

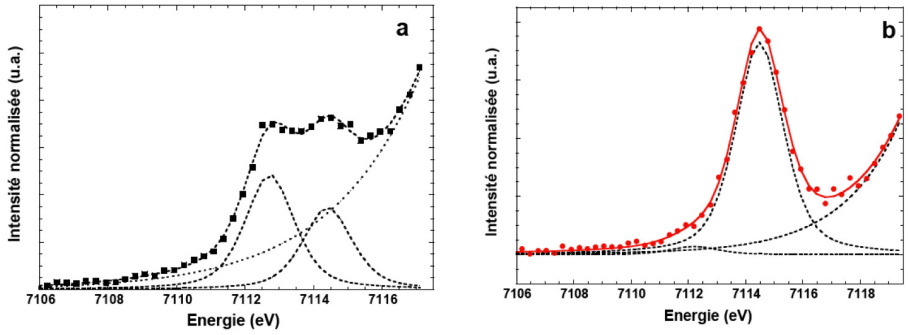


FIGURE 3.28: Prépics de spectres XANES au seuil K du fer pour un silicate vitreux à température ambiante pour (a) un échantillon présentant un rapport RedOX de $Fe^{3+}/\sum Fe$ de 0.28 et (b) de 0.92. (a) les points sont les données expérimentales, et les courbes pointillés représentent la ligne de base modélisée à l'aide de l'équation 3.20, les deux contributions ajustées, et le modèle global (courbe entre les points, somme des deux contributions et de la ligne de base) ; (b) les points rouges sont les données ajustées, la courbe rouge le modèle globale, et les courbes en pointillés noir représentent les deux contributions pseudo-voigt et la ligne de base du modèle. Cochain (2009).

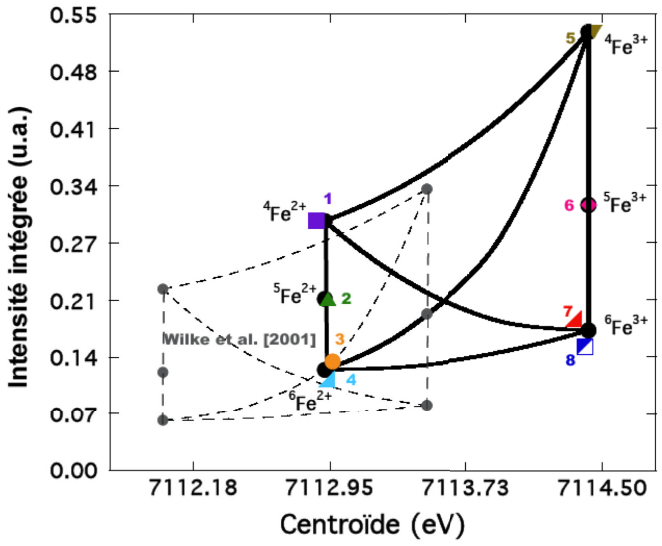
$$y = a.\exp(b(x - x_o)), \tag{3.20}$$

avec a, b et x_o les paramètres ajustables (x_o est en faite le point d'inflexion E_o de la raie blanche), x l'énergie et y la valeur de la ligne de base. Deux régions avant 7100 eV et après 7118 eV (i.e. avant et après le prépic) permettent de contraindre la fonction 3.20 (Fig. 3.28).

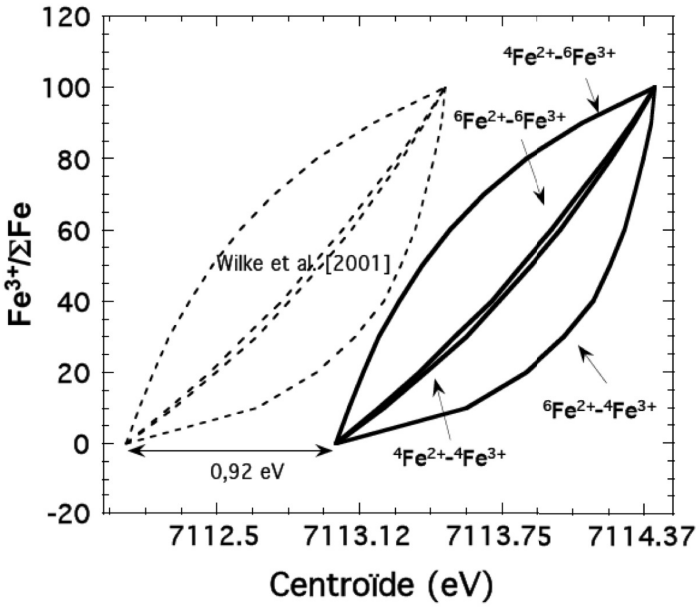
Les deux contributions sont ensuite modélisées à l'aide de deux fonctions pseudo-voigt. L'équation d'une pseudo-voigt s'écrit comme la combinaison linéaire pondérée d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne de même largeur à mi-hauteur :

$$y = \zeta.\frac{1}{1 + (\frac{x-x_o}{w})^2} + (1 - \zeta).\exp(-\ln(2).(\frac{x - x_o}{w})^2), \tag{3.21}$$

où x_o est le centre du pic (en eV), w sa largeur à mi-hauteur et ζ le facteur de mélange gaussien-lorentzien. Lors des déconvolutions, nous avons fixé les largeurs des deux pics comme étant identiques. En accord avec Galoisy et al. (2001), Wilke et al. (2001), Magnien (2005) et Cochain (2009), nous observons que w a une valeur proche de 1.5 eV. De plus, le facteur ζ a été fixé à 0.75, en accord avec Wilke et al. (2001) et Cochain (2009). Ceci permet d'obtenir la meilleur reproductibilité et d'augmenter la robustesse du processus de déconvolution. Après déconvolution, nous avons calculé l'aire de chaque prépic (intensité intégrée) et sa position (centroïde) pour pouvoir utiliser les diagrammes présentés dans la figure 3.29. Ces diagrammes ont été mis en place par Wilke et al. (2001) et modifié ultérieurement par Cochain (2009). Ils permettent la détermination du rapport RedOX et de la coordinence du fer. Nous avons aussi utilisé directement le rapport entre les aires des pics pour déterminer le RedOX du fer. Les deux méthodes sont en très bon accord pour les produits étudiés.



(a)



(b)

FIGURE 3.29: Diagrammes de Wilke et al. (2001) modifié par Cochain (2009). (a) Intensité intégrée représentée en fonction du centroïde des contributions. Cette figure, initialement mise en place par Wilke et al. (2001), a été modifiée par Cochain (2009) en calibrant la relation centroïde/intensité intégrée à l'aide de différents minéraux où la coordinence et l'état 2+/3+ du fer est connue. 1 : gillepsite ; 2 : grandidierite ; 3 : kirscheinite ; 4 : hedenbergite ; 5 : orthoclase ; 6 : yoderite ; 7 : hématite ; 8 : épidote. (b) Relation entre le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ et le centroïde du prépic. Le décalage de 0.92 eV en énergie est du à une calibration différente des spectres en énergie adoptée par Wilke *et al.* (2001), alors que le décalage en intensité observé en (a) est du au processus de déconvolution différent utilisé. D'après Cochain (2009).

4 Les aluminosilicates de sodium vitreux et fondus

4.1 Introduction

Nous avons mené au cours de cette thèse une étude couplant données structurales et rhéologiques afin de comprendre quel est l'effet, à l'échelle nanométrique, de l'aluminium sur la structure des silicates de sodium vitreux et fondus, et *in fine* sur leur propriétés macroscopiques, comme la viscosité et l'entropie de configuration. Nous avons étudié une série de compositions contenant 75 mol% de SiO_2 et présentant un rapport Al/(Al+Na) variant de 0 à 0.64 à l'aide de mesures de viscosité et des spectroscopies Raman et RMN. Ce travail a donné lieu à un article soumis à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta. Il montre que la substitution du Na par l'Al produit une polymérisation du réseau et un changement de rôle du sodium, donnant lieu à une importante augmentation de la viscosité. L'article soumis constituera la section suivante. En complément de cette article, nous présenterons aussi les données RMN de l'^{27}Al et du ^{23}Na obtenues à haute température.

Nous connecterons ensuite cette étude aux observations sur les autres compositions présentant des rapports Al/Si différents, sur les joints 1 et 3. En effet, le rapport Si/Al affecte la structure, les densités, les volumes molaires, les viscosités, les entropies de configuration et les capacités calorifiques des aluminosilicates vitreux et fondus. Nous verrons qu'un changement de ce rapport, combiné à une variation de la teneur en sodium, peut influencer fortement ces propriétés. Nous essayerons en conclusion d'adopter une vision globale permettant de comprendre propriétés et structures des silicates et aluminosilicates de sodium vitreux et fondus.

4.2 Effet de l'aluminium

4.2.1 Role of Al^{3+} on rheology and nano-structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts.

Charles Le Losq, Daniel R. Neuville, Pierre Florian, Grant Henderson et Dominique Massiot
Manuscript soumis à la revue Géochimica et Cosmochimica Acta

Résumé :

Les alumonisilicates d'alcalins fondus sont des matériaux importants pour les domaines de recherche en science de la Terre et pour l'industrie verrière. L'aluminium influence les propriétés des verres et liquides, et ses effets dépendent fortement de sa concentration. Cet article présente une étude d'aluminosilicates fondus et vitreux compris dans le système Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, contenant 75 mol% SiO_2 et différents rapports Al/(Al+Na). La spectroscopie RMN MAS 1D du ^{23}Na et la spectroscopie Raman indiquent toutes les deux que le rôle du Na^+ change en fonction de la proportion d'Al_2O_3. Dans les compositions pauvres en aluminium, les distances interatomiques Na-O sont plus courtes, et le Na, en coordinence ~ 6, joue un rôle de modificateur de réseau. Lorsque l'on remplace Na par Al, la spectroscopie RMN MAS 1D du ^{23}Na et du ^{29}Si ainsi que la spectroscopie Raman montrent que les espèces Q^3 se transforment en espèces Q^4, et que les distances Na-O augmentent, en accord avec une augmentation de la coordinence du Na^+. Ce dernier devient alors compensateur de charge de l'Al^{3+}, qui est incorporé en espèces Q^4 dans les domaines les plus polymérisés du réseau (espèces $Q^4_{(4Si)}$). Ces changements structuraux augmentent fortement la viscosité des aluminosilicates fondus, qui atteint un maximum lorsque Al/(Al+Na) = 0.5 (composition albite). En passant le joint tectosilicaté, où Al/(Al+Na) = 0.5, les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al montrent que de l'$Al^{[5]}$ est présent dans les verres. Les Tg et les fragilité plus élevées des aluminosilicates peralumineux fondus par rapport à celles des tectosilicates fondus indiquent que, proche de la Tg, l'$Al^{[5]}$ favorise la connectivité du réseau, alors qu'à hautes températures, c'est une espèce transitoire permettant la diffusion des NBOs et BOs dans les liquides. Lorsque la température augmente, la formation d'$Al^{[5]}$ peut aussi permettre d'expliquer la dépendance à la température des capacités calorifiques des tectosilicates et aluminosilicates peralumineux fondus.

*Manuscript

Role of Al^{3+} on rheology and nano-structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts.

Charles Le Losq[1], Daniel R. Neuville[1*], Pierre Florian[2,3], Grant Henderson[4] and Dominique Massiot[2,3]

[1] Géochimie & Cosmochimie, CNRS-IPGP, Paris Sorbonne Cité, 1 rue Jussieu, 75005 Paris, neuville@ipgp.fr

[2] CNRS, UPR3079 CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex2, France

[3] Université d'Orléans, Faculté des Sciences, Avenue du Parc Floral, BP 6749, 45067 Orléans cedex 2, France

[4] Geology department, University of Toronto, 22 Russel Street, Toronto, ON, Canada.

Abstract:

Alkali aluminosilicate melts are material of prime importance for both the geology research field and the glass making industry. Aluminium greatly influences glasses and melts properties, and its effect strongly depends on its concentration. This paper present a study of Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses and melts, containing 75 mol% SiO_2 and different Al/(Al+Na) ratios. ^{23}Na 1D MAS NMR and Raman spectroscopy both highlight the change of the role of Na^+ with Al_2O_3 content. In aluminium-poor composition, Na-O distances are short and Na is in coordinence ~6 and acts as a network modifier. When Al replaces Na, ^{29}Si and ^{23}Na 1D MAS NMR and Raman spectroscopies show that Q^3 species transform in Q^4 species, and that Na-O distances increase, in agreement with an increase of the Na coordination number. Then Na^+ becomes charge compensators of Al^{3+}. Interestingly, NMR results show that the latter are incorporated in Q^4 species in the most polymerized domains of the glass network ($Q^4_{(4Si)}$ species). These structural changes increase drastically the melt viscosity, which is maximum for *Al/(Al+Na)* = 0.5 (albite composition). When crossing the tectosilicate join, *Al/(Al+Na)=0.5*, ^{27}Al 1D MAS NMR spectra display that $Al^{[5]}$ is present in glasses. The higher *Tg* and the lower fragility of peraluminous melts compared to the tectosilicate albite melt indicate that, near the *Tg*, $Al^{[5]}$ enhances the network connectivity while at high temperature, it is a transient and dynamic specie allowing the diffusion of NBO and BO in melts. Formation of $Al^{[5]}$ when increasing the temperature can also account for the temperature dependent heat capacity of tectosilicate and peraluminous melts.

1. Introduction

The structure and properties of glasses, melts and minerals in the ternary Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 system are important for both geological and industrial processes. These three oxide components constitute more than 80% of haplo-andesitic and -granitic magmatic systems, and are used in the glass (window glass) and glass ceramic (analogue of LAS glass ceramic) industries. The Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 mineral phase diagram is well known (Shairer and Bowen, 1956), and the structure and properties of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts have been previously characterized using different tools: viscosity measurements (Riebling, 1966; Taylor and Rindone, 1970; Toplis et al. 1997a,b); heat capacity measurements (Richet and Bottinga, 1984; Navrotsky et al. 1982; Roy and Navrotsky, 1984; Tangemann and Lange, 1998; Webb, 2008); NMR spectroscopy (Maekawa et al., 1991a; George and Stebbins, 1996; Stebbins and Xue, 1997; Lee and Stebbins, 2003, 2009); Raman spectroscopy (Seifert et al., 1982; Mysen et Frantz 1994a; Neuville and Mysen, 1996); XANES at the Na K-edge (Neuville et al., 2004b) and X-ray radial distribution analysis (Taylor and Brown, 1979a,b).

At high temperature and at constant SiO_2 content, previous experiments have shown that viscosities increase when Al substitutes for Na (for the ratio $Al/(Al+Na)$ = mol%Al_2O_3/(mol%Al_2O_3+mol%Na_2O) <0.5, in the peralkaline field), reach a maximum when $Al/(Al+Na)$ is around 0.5 and decrease for $Al/(Al+Na)$ higher than 0.5 (in the peraluminous field; Riebling, 1966; Toplis et al. 1997a,b). Near the glass transition temperature, viscosity variations still show a large increase when Al substitutes for Na for $Al/(Al+Na) < 0.5$. However, when $Al/(Al+Na) \geq 0.5$ viscosities increase slightly (Taylor and Rindone, 1970). Several structural models have been proposed to interpret these observations. Day and Rindone (1962a,b,c) postulated that for $Al/(Al+Na)$ ratios lower than – or equal to – 0.5, all Al_2O_3 ions are distributed in AlO_4 species. This has been confirmed by several studies (Day and Rindone, 1962c; Taylor and Brown, 1979b; Seifert et al., 1982; McMillan et al., 1982; McKeown et al., 1984; Merzbacher and White, 1988; Zirl and Garofalini, 1990; Neuville and Mysen, 1996; Lee, 2004; Lee et al., 2006). Day and Rindone (1962a,b,c) also assumed that for a $Al/(Al+Na)$ ratio > 0.5, i.e. with excess aluminum, Al^{3+} and Na^+ ions will go into a higher coordination state, probably 6 and 9 respectively. Recent XANES measurements at the Na K-edge made on minerals and glasses, as well as ^{23}Na NMR observations have validated this statement (George and Stebbins, 1996; Neuville et al., 2004b). From other viscosity and density measurements, Riebling (1966) reached the same conclusions. In order to explain his observations, he suggested that some Al in five or six fold coordination may exist when $Al/(Al+Na) > 0.5$. On the other hand, Lacy (1963) proposed a different model. He assumed that, when $Al/(Al+Na) > 0.5$, all Al^{3+} ions are in a four-fold coordination state and three tetrahedra (2 SiO_4 and 1 AlO_4 tetrahedra) share only one oxygen atom to form "triclusters". Toplis et al. (1997b) followed Lacy's idea in order to explain the viscosity maximum observed at high temperature near the tectosilicate join. Unfortunately, oxygen "triclusters" have not been observed experimentally except in calcium aluminates (Iuga et al., 2005).

In the present communication, we have studied the effect of the $Al/(Al+Na)$ ratio, at constant SiO_2 concentration, on the structure and properties of glasses and melts using viscosity measurements, NMR and Raman spectroscopy. We show that when Al substitutes for Na, it first results in an increase in the melt's viscosity and polymerization. Observed structural changes are consistent with important thermodynamical and rheological changes depending on glass chemistry.

Finally, on the basis of spectroscopic observations, viscosity data and thermodynamic properties, we propose a general mechanism for the polymerization of silicate glasses and melts when alumina is added.

2) Experimental methods

2.1. Starting Materials

Six samples (Table 1) were made by melting a mixture of Al_2O_3, Na_2CO_3 and SiO_2 powders previously dried at 1100°C (SiO_2 and Al_2O_3) and 350°C (Na_2CO_3), following the protocol already described in Schairer and Bowen (1956) and Neuville (2006). Approximately 100g of powders were crushed in an agate mortar in ethanol for 1 hour. After that, decarbonation was performed in a platinum crucible by slowly heating the sample up to 1100-1500°C in a electric muffle furnace. When decarbonation was achieved, the melt was quenched by dipping the bottom of the crucible into pure water. Four successive melting, quenching and grindings operations were made to prepare homogeneous glasses. Finally, samples were maintained a few hours at high temperature (1100-1500 °C depending on the viscosity of the sample) to obtain bubble-free samples required for viscosity measurements. Densities of all samples have been measured with the Archimedes method using toluene as the immersion liquid (Table 1). Chemical compositions have been measured using a Cameca SX50 electron microprobe (Table 1), with a 30 nA current, U=30kV, and 5s of counting. The values reported in Table 1 are the statistical mean of 10-20 individual measurements.

Glasses are named NA75.XX, with XX the concentration in mol% of Al_2O_3. They contain 75 mol% SiO_2 and the Na_2O concentration is given by 100 – (75+XX) mol%. NA75.15 data come from the literature (see Table 1 caption).

2.2. High Viscosity Measurements

Viscosity measurements on melts near their glass transition temperature have been performed in air using a creep apparatus (see Neuville et Richet, 1991 and Neuville, 2006 for further details). Samples used for measurements are small cylinders of approximately 5 mm diameter x 10 mm length. Their approximate weight is 0.5 g. The temperature gradient is the most critical part of such experiment and needs to be minimized. To limit these gradients, a silver cylinder was placed around the sample, creating a small chamber where the temperature is homogeneous. Furthermore, thermal gradients along the sample were checked using two Pt-$PtRh_{10}$ thermocouples (ITS90 type S thermocouples). The temperature difference between the top and the bottom of samples was always less than 0.2 K during viscosity measurements. To measure samples viscosity at one temperature, we performed 20 to 40 measurements at different stresses (between 6.6 and 8.9 log Nm^{-2}) to be sure that no non-Newtonian behaviour appeared; the reported viscosity value at a single temperature is the statistical mean of these measurements. Measurements carried out on the NBS 717 glass show that the viscosity uncertainty and reproducibility is less than 0.03 log units with this technique (see Neuville, 2006).

2.3 Raman Spectroscopy at Room Temperature

Raman spectra were recorded using a T64000 Jobin-Yvon® triple Raman spectrometer equipped with a confocal system, a 1024 CCD (Charge-Couple Detector) cooled by liquid nitrogen and an Olympus® microscope. The optimal spatial resolution allowed by the confocal system is 1-2 μm^2 with a x100 Olympus® objective, and the spectral resolution is 0.7 cm^{-1}. A Coherent® laser 70-C5 Ar^+, having a wavelength of 514.532 nm, was used as the excitation line. Samples were excited with a laser power of 200 to 250 mW. No laser-induced damage was observed.

Spectra were acquired on freshly exposed surfaces (fresh breaks) between 15-20 and 1500 cm^{-1}. Acquisition conditions such as time and repetition were adjusted to the signal emitted by the sample area. Typical values are 180 to 300 seconds and 3 repetitions. The analysed volume was adjusted close to the surface in the Raman optimum region, i.e on the first 10 µm of depth. All reported spectra are unpolarized.

Before deconvolution, spectra were corrected for temperature and excitation line effects using a correction factor introduced by Long (1977) and given by Neuville and Mysen (1996):

$$I = I_{obs} .[\nu_O^3 [1-\exp(-hc\nu/kT)] \nu / (\nu_O-\nu)^4], \quad (1)$$

with h the Planck constant, h=6.626038.10^{-34} J.s, k the Boltzmann constant; k=1.38066.10^{-23} $J.K^{-1}$, c the speed of light, c=2.9979.10^{10} $m.s^{-1}$, T is the absolute temperature, ν_O the wavenumber of the incident laser light (in the present study the 514.532nm 70-C5Ar^+ line, ν_O =19435.1cm^{-1}), and ν the measured Raman shift in cm^{-1}.

In order to perform deconvolution of the 850-1300 cm^{-1} spectral range, representative of the Q^n species distribution (see below), this spectral range was normalized to its intensity maximum. Spectral deconvolution was performed using the quasi-Newton algorithm given by Tarantola (2005) implemented in Matlab® (Le Losq and Neuville, 2012). This iterative algorithm is based on the method of non-linear least square minimization. Inputs for the software are:

– Raman spectra, i.e raman shifts, intensities and their associated errors. Data errors were estimated as *sqrt(n)* on raw spectra with *n* the counts per second, and corrected also by the Long equation. We have then input the total error in the algorithm, which is the sum of the corrected counting error and of the standard deviation between spectra data points and an ideal line. This last contribution to the total error has been determined on a linear spectral region, devoid of any features, in corrected and normalized spectra (in our case between 1300 and 1400 cm^{-1}). We assume that by doing so, all errors from data collection and processing are taken into account. Before deconvolution of the 850-1300 cm^{-1} spectra region, intensities and their associated errors were normalized in order to obtained an intensity maximum of 100;

– The model, which is a simple sum of Gaussian bands, and the estimations of the initial parameters values and of their uncertainties. Initial values of Raman shifts, FWMH and intensity of bands, and their associated uncertainties were the same for all spectra. The input uncertainties were: i) σ= 15 cm^{-1} for the Raman shifts; ii) σ= 20 cm^{-1} for FWMH (depending of the initial peak FWMH) and iii) 100 for intensity, in order to have no constrains on this parameter.

The quasi-Newton algorithm takes into account parameter uncertainties and data errors in order to minimize the least square criterion and to converge to an optimal point. In order to check if the output solutions were the global minimum (best solution), and not just a local minimum (intermediate solution), several sensitivity tests of input parameters were performed. Initial

parameters were changed, by shifting their initial values in a 5-20 cm^{-1} range, and the deconvolution protocol was repeated several times. The software deconvolves spectra one after the other, allowing the highest degree of reproducibility to be achieved.

2.4 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy at Room Temperature

^{27}Al and ^{23}Na NMR experiments were performed at the CEMHTI-CNRS Orléans on a high field NMR Bruker Avance III 750 (17.6 T) spectrometer working at a ^{27}Al frequency of 195.5MHz and a ^{23}Na frequency of 198.4 MHz. Chemical shifts for the ^{27}Al and ^{23}Na are referenced to a 1M aqueous $Al(NO_3)_3$ or NaCl solution respectively. Magic Angle Spinning was performed at a speed of 30 kHz in aluminium free zirconia rotors of 2.5mm diameter. A small pulse angle (less than $\pi/18$ for ^{27}Al and $\pi/12$ for ^{23}Na) was used with a radio-frequency of 50 kHz to ensure the quantitative character of the spectra (Lippmaa et al., 1986). Four thousand (resp. 2000) scans were accumulated for ^{27}Al (resp. ^{23}Na) with a recycling time of 0.5s (estimated spin-lattice relaxation times T_1 of less than 100ms), using a spectral window of 1 MHz. The decomposition of the 1D spectra where obtained using the "dmfit" program (Massiot et al., 2002) which allows for retrieval of the mean isotropic chemical shift δ_{iso} (which does not coincide with the position of the peak maximum), the distribution of isotropic chemical shift $\Delta\delta_{iso}$ and the mean quadrupolar coupling constant, C_Q within the framework of the Gaussian Isotropic Model (also called "Czjzek", Le Caer et al., 1998).

^{29}Si NMR was performed on a Bruker Avance I 200 spectrometer operating at a frequency of 39.7 MHz. Samples were packed in 7mm diameter zirconia rotor and spun at a speed of 5 kHz. To avoid dead-time problems, a synchronized Hahn Echo sequence was used to record the spectra at a radio-frequency field of 25 kHz and an echo shift of 3 rotor periods. The spin-lattice relaxation time T_1 being estimated (using a saturation-recovery experiment) between 250s for alumina-poor and 150s for alumina-rich samples, the recycle delay has been adjusted accordingly between 250s and 150s. Between 800 and 1100 scans were accumulated for each composition (i.e. 3 days of acquisition time).

3) Results

3.1 Viscosity

The measurements performed on supercooled melts and in the liquid state are listed in Table 2 and plotted in figure 1a. They are in good agreement with previous measurements performed using the fibre elongation method (Taylor and Rindone, 1970) or micropenetration (Toplis et al. 1997a). Figure 1a shows that at a given temperature, the viscosity of the NA75.00 melt is the lowest compared to other compositions. When Al substitutes for Na, and for *Al/(Al+Na)* < 0.36 (NA75.00 to NA75.09 compositions), viscosity increases slightly while for *Al/(Al+Na)* between 0.36 and 0.5 (NA75.09 and NA75.12 compositions), viscosity increases drastically. For *Al/(Al+Na)* higher than 0.5, in the peraluminous field, the viscosity increases very slightly. This behaviour is also observed in the dependence of the glass transition temperature (*Tg,* which correspond to a viscosity of 12 log Pa.s) on the *Al/(Al+Na)* ratio (Fig. 1b). *Tg* increases non-linearly, with a clear transition occurring when *Al/(Al+Na)* is between 0.36 and 0.5 (NA75.09 and NA75.12 melts). In this range, *Tg* increases by 240° in less than 3 mol% of substituted Na. The *Tg* of the glass of Albite composition (NA75.12) is of 1085.7K, in good agreement with the calorimetric

measurements of Richet and Bottinga (1984). When *Al/(Al+Na)* > 0.5, *Tg* increases very slowly, reaching 1102.4 K for the NA75.16 glass.

The viscosity variations observed at low temperature are also visible at high temperature when looking at the data of Riebling (1966) and Toplis et al. (1997a,b; Fig. 2a). However, they are less pronounced in the high-temperature / low-viscosity range. Furthermore, the NA75.00 viscosity versus 1/T curve shows strongly non-arrhenian behaviour, while the viscosity curves of the tectosilicate (NA75.12) and peraluminous (NA75.15 and 16) melts display arrhenian behaviour (Fig 2a). The different non-arrhenian behaviours are linked to melt fragility: NA75.00, NA75.02, NA75.06 and NA75.09 melts are more fragile than tectosilicate NA75.12 and peraluminous NA75.15/NA75.16 melts (Fig. 2b, Angell, 1991). The NA75.00 is the most fragile. The NA75.12 melt is stronger than other peralkaline (*Al/(Al+Na)* < 0.5) and peraluminous (*Al/(Al+Na)* > 0.5) melts (Fig. 2b).

Near the glass transition (viscosities between 10^9 and 10^{14} Pa.s), the relationship between log η and 1/T is not linear and can be fitted using a Tamman-Vogel-Flucher (TVF) equation:

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T-T_1)}, \qquad (2)$$

where *A*, *B*, T_1 are adjustable parameters given in Table 3, T the temperature in K and η the viscosity in Pa.s. This equation was used in order to interpolate viscosity data to low temperature. However, it is an empirical fit of viscosity data and does not provide pieces of information about the thermodynamic state of the studied melt (Neuville and Richet, 1991). In order to model the whole range of temperature and to be able to extract thermodynamic information, one can use the Adam and Gibbs equation:

$$\log \eta = A + \frac{Be}{TS^{conf}(T)}, \qquad (3)$$

where A_e is a pre-exponential term, B_e a constant proportional to the potential barrier opposed to the cooperative rearrangement of the liquid structure, $S^{conf}(T)$ the melt configurational entropy, η its viscosity in Pa.s and T its temperature in K (Richet, 1984; Neuville and Richet, 1991). This model is based on the Adam and Gibbs' theory of relaxation processes (Adam and Gibbs, 1965). It assumes that matter transport in a viscous melt implies the cooperative rearrangement of subsystems having a configurational entropy S_c^* and a size $z^*_{(T)}$ at a temperature T, separated by a Gibbs free-energy barrier $\Delta\mu$ opposed to their movements. Considering one mole of particles in a melt, we can write the *Be* and $S^{conf}(T)$ parameters of equation 3 as:

$$Be = \frac{\Delta\mu\, S_c^*}{k_B}, \qquad (4)$$

and

$$S^{conf}(T) = \frac{\mathcal{N}_A}{z^*_{(Tg)}} S_c^* + \left(\frac{\mathcal{N}_A}{z^*_{(T)}} - \frac{\mathcal{N}_A}{z^*_{(Tg)}}\right) S_c^*, \qquad (5)$$

with k_B the Boltzmann constant and $\mathcal{N}_A$ the Avogadro constant (Adam and Gibbs, 1965; Bottinga and Richet, 1996). We deliberately wrote equation 5 in a developed form because it is linked from a macroscopic point of view to the following equation (Richet, 1984):

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(Tg) + \int_{Tg}^{T} Cp^{conf}/T dt \quad , \qquad (6)$$

with

$$Cp^{conf}(T) = Cp_l(T) - Cp_g(Tg) \quad . \qquad (7)$$

$S^{conf}(Tg)$ is the configurational entropy of the melt at Tg, and is equal to the residual entropy of the corresponding glass at 0K, $Cp_l(T)$ is the heat capacity of the liquid at temperature T and $Cp_g(Tg)$ is the heat capacity of the glass at Tg. We thus directly see comparing equation 5 and 6 that $S^{conf}(Tg)$ is linked to S_c^* and $z^*_{(Tg)}$, and to the variation of z^* depending on temperature.

Be in equation 3 is not temperature dependent, implying through equation 4 that both $\Delta\mu$ and S_c^* have a negligible temperature dependence. This implies that the microscopic mechanism controlling viscous flow in a melt does not change with the temperature (Toplis, 1998), at least on the applicable viscosity range of Eq. 3 (10-10^{12} Pa.s, Bottinga et al., 1995). Only the melt composition strongly influences non-linearly Be, hence $\Delta\mu$ and S_c^*. Since S_c^* influences $S^{conf}(Tg)$ as shown by equation 5, this explains why viscosity variations near Tg strongly depend on melt chemistry. At high temperature, the $z^*_{(T)}$ influence on $S^{conf}(T)$ surpasses that of S_c^*, and the configurational heat capacity of the melt will play a fundamental role on $S^{conf}(T)$ and hence viscosity.

From equations 5 and 6, it appears that the melt configurational entropy at Tg and hence the residual entropy of glass, reflects the configurational entropy of melt subsystems. $S^{conf}(Tg)$ has two contributions: i) a topological part, which is mainly due to the various distributions of bond angles, interatomic distances and coordination numbers, and ii) a chemical part, induced by the mixing of different elements (Neuville and Richet, 1991). As a result, $S^{conf}(Tg)$ reflects the melt configurational state, providing an image of its atomic disorder, and variations of $S^{conf}(Tg)$ dependent on melt chemistry bring insights about the influence of chemical and structural changes on thermodynamic properties.

By combining equations 3 and 6, one can calculate the $S^{conf}(Tg)$, Ae and Be parameters if viscosity data and heat capacities values are available. Estimation of heat capacities are of great importance because small errors on Cp_g and Cp_l estimations can lead to strong deviations of the calculated Be and $S^{conf}(Tg)$ parameters. The Cp_g of the studied glasses were computed according to the model of Richet (1987), that considers Cp_g as additive functions of the composition.

For melts with $Al/(Na+Al) < 0.5$, liquid heat capacity, Cp_l, is an additive function of the composition in the Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 diagram (Tangemann and Lange, 1998) and is independent of temperature (Richet, 1982; Tangemann and Lange, 1998). A set of partial molar heat capacities has been determined by Tangemann and Lange (1998), allowing the calculation of Cp_l following:

$$Cp_l = x_{Na} \times 112.4 + x_{Al} \times 153.2 + x_{Si} \times 74.5, \quad (5)$$

where x_{Na}, x_{Al} and x_{Si} are the molar fraction of the oxides; this equation being valid for $Al/(Na+Al) < 0.5$. Equation 5 predicts values of 85.296 and 87.86 J.mol^{-1}.K^{-1} for the NA75.00 and NA75.06 melts respectively, in good agreements with Richet's (1982) measurements of 85.802 and 87.332 J.mol^{-1}. Equation 5 is thus accurate to estimate the Cp_l of peralkaline melts ($Al/(Na+Al) < 0.5$). However, it does not account for the temperature dependence of Cp_l for tectosilicate and peraluminous ($Al/(Na+Al) \geq 0.5$) melts (Richet, 1982; Richet and Bottinga, 1984, 1986). Indeed, it predicts a value of 90.47 J.mol.K^{-1} for the NA75.12 melt, which disagrees with the experimental T-dependent Cp_l equal to 86.7 J.mol^{-1}.K^{-1} at Tg (equation: $75.168 + 0.0107*T$ with T the temperature in K, Richet and Bottinga, 1984). Richet (1982) also reported a Cp_l equal to $75.159 + 0.006055*T$ J.mol^{-1}.K^{-1} for the NA75.15 liquid. Therefore we used the values of Richet

(1982) and Richet and Bottinga (1984) to estimate the Cp_l of NA75.12 and NA75.15 melts, and we performed an extrapolation of these values to the NA75.16 composition in order to have a good estimation of its Cp_l.

By doing these Cp_l estimations, using both an accurate model for the peralkaline melts and data for the tectosilicate and peraluminous melts acquired using drop calorimetry, which is the most precise method to measure Cp_l, we ensure that the $S^{conf}(Tg)$ estimations are the best possible within the current database available for those melts. Cp_g, Cp_l, Ae, Be and $S^{conf}(Tg)$ values are reported in Table 4. The $S^{conf}(Tg)$ of the NA75.00 is 7.71 ±0.46 J.mol^{-1}.K^{-1} (Fig. 1b). A strong increase of $S^{conf}(Tg)$ at values close to 8.5-9 J.mol^{-1}.K^{-1} is observed for NA75.06, NA75.09 and NA75.12 melts, whereas the peraluminous melts present lower $S^{conf}(Tg)$, close to 5.8 J.mol^{-1}.K^{-1} (Fig. 1b). The $Be/S^{conf}(Tg)$ ratio is proportional to the height of the average potential energy barrier $\Delta\mu$ to viscous flow multiplied by the size z^* of the rearranging domains at Tg (Toplis, 1998). Looking at this ratio has the advantage to remove the S_c^* dependence at both Be and $S^{conf}(Tg)$ (equations 4 and 5), and thus provides a direct information on $\Delta\mu$ and/or z^*. Upon substitution of Na_2O by Al_2O_3, this ratio increases slightly from 9981 at $Al/(Al+Na)$ = 0 up to 11126 at $Al/(Al+Na)$ = 0.36. Between $Al/(Al+Na)$ = 0.36 and 0.5 (i.e. between the NA75.09 and NA75.12 products), it increases strongly reaching a value of 15087 and forming a summit when $Al/(Al+Na)$ = 0.5. For $Al/(Al+Na)$ > 0.5, it decreases slightly reaching a value of 14781 for the NA75.16 product.

3.2 Raman Spectroscopy

Spectroscopic investigations using Raman and NMR presented in this paper have been performed on glasses at room temperature. Despite slight differences, the structure of the glasses is mostly representative of that of their associated melts at Tg. Thus, the pieces of information on the glass structure given by Raman and NMR spectroscopies can be clearly related to the melt thermodynamic and rheological properties near Tg (Mysen et al., 1980; McMillan, 1984; Stebbins et al., 1992; Neuville and Mysen, 1996; Mysen, 1999; 2003; Mysen et al., 2003; Neuville, 2006; Massiot et al., 2008; Le Losq and Neuville, 2012).

Preliminary note: In the following, we will distinguish Q^n species as tetrahedrally coordinated cations with n Bridging Oxygens (BO) and 4-n Non-Bridging Oxygens (NBO). Raman spectroscopy does not distinguish Si or Al based tetrahedra, and the Raman signal of Q^n species mixes both SiO_4 and AlO_4 contributions. NMR being an atom specific probe, discriminates SiO_4 and AlO_4 contributions. In the following, we will refer to Q^n species for both Si and Al atoms, $Q^n_{(mAl)}$ species will refer specifically to Si surrounded by n bridging oxygens, m being AlO_4 tetrahedra. Similarly, Al based tetrahedra will be referred as $Q^n_{(pSi)}$ species.

Figure 3 displays uncorrected Raman spectra of NA75.XX glasses and table 5 lists the frequency of observed bands and shoulders. Raman spectra can be divided into four regions (*noted respectively **A**, **B**, **C** and **D** in Figure 3*): the Boson region ***A*** (20-250cm^{-1}); the low frequency region ***B*** (250-700cm^{-1}); the intermediate region ***C*** (700-850cm^{-1}); and the high frequency region ***D*** (850-1300cm^{-1}). The Raman spectrum of the NA75.00 glass displays one asymmetric band at 69 cm^{-1} with a slight shoulder at ~170 cm^{-1}, a strong band at 539 cm^{-1} with an apparent shoulder

near 596 cm^{-1}, an asymmetric band at 781 cm^{-1}, a small peak at 948 cm^{-1} followed by a broad band at 1100 cm^{-1}, in agreement with Mysen and Frantz's observations (1992). Peak intensities and Raman shifts evolve during the substitution of Na_2O by Al_2O_3 (Table 5). The spectrum of the NA75.12 glass (albite composition) displays one asymmetric band at 70 cm^{-1}, a broad asymmetric band centred at 486 cm^{-1} which presents one apparent shoulder on its left side at ~455 cm^{-1}, one band at 573 cm^{-1} with a shoulder on its right side at 590 cm^{-1}, one band at 793 cm^{-1} with another shoulder near 813 cm^{-1}, and a broad band at 1107 cm^{-1} with a shoulder on its left flank near 995 cm^{-1}. A strong decrease of the region ***D*** compared to the region ***B*** is observed when the Al_2O_3 content increases (i.e. going from the NA75.00 to the NA75.16 glass). These observations are in agreement with previous results on the NAS system (Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Mysen et al., 2003) as well as the CAS and MAS systems (Neuville et al., 2004a, 2006, 2008).

*Boson region **A** (20-250 cm^{-1})*

The Boson peak, located near 70 cm^{-1}, is a Raman signature of tetrahedral network glasses (Fig. 3). It has been ascribed to Raman scattering involving rotational motions of almost rigid tetrahedra (Buchenau et al., 1986; Hehlen et al., 2000, 2002) but remains controversial. Frequencies of the Boson peak of the NA75.00, NA75.02 and NA75.06 glasses are similar at 69 ±3 cm^{-1} (Table 5). The NA75.09 Boson peak frequency is ~80 cm^{-1}, whereas for the NA75.12 glass it decreases in frequency to ~70 cm^{-1}. Addition of more Al_2O_3 then increases the Boson peak frequency up to ~78 cm^{-1} for the NA75.16 glass. From these observations, it appears that the Boson peak frequency is constant upon Na_2O substitution by Al_2O_3 up to 6 mol% Al_2O_3. At 9 mol% Al_2O_3, the frequency of the Boson peak is perturbed and moves towards higher frequencies but begins to shift back toward lower values by 12 mol% Al_2O_3.

The shape of the Boson peak also exhibits a compositional dependence. In the NA75.00 spectrum, the high frequency side of the peak appears to exhibit a small shoulder near 170 cm^{-1}. When the proportion of Al_2O_3 increases, this shoulder decreases in intensity and the asymmetry of the peak decreases (arrow *a* in Fig. 3).

The behaviour of the Boson peak shape and frequency suggests a perturbation of the TO_2 (where T=Al,Si) arrangement and connectivity within the T-O-T network upon the substitution of Na_2O by Al_2O_3. In the case of silica glasses, the Boson peak intensity maximum increases and shifts to higher frequency with increasing distortion of the SiO_4 tetrahedra (Hehlen et al., 2000, 2002). Neuville (2005, 2006) observed that upon glass depolymerisation (i.e. formation of Q^{n-1} species) occurring when MO (with M=Ca, Sr) replaces Na_2O, the maximum intensity of the Boson peak increases and shifts toward higher frequency indicating increased distortion of the SiO_4 tetrahedra.

The global increase of the Boson peak frequency observed when Al_2O_3 replaces Na_2O can suggest an increase of the distortion of the tetrahedra, correlated with the introduction of Al_2O_3 in the tetrahedral network. Another interesting feature here is the disappearance of the shoulder near 170 cm^{-1} on Raman spectra upon substitution of Na_2O by Al_2O_3 (arrow *a* in Fig. 3). The finer Boson peak of aluminium-rich NA75.12 and NA75.16 samples suggests a localisation of the "Boson" vibrational modes, and perhaps to a narrower distribution of T-O-T angles and hence an increase in

the degree of ordering within the tetrahedral network.

*The low frequency region **B** (250-700 cm^{-1})*

Strong changes are observed in this frequency region. Two bands are always visible, but their Raman shifts and intensities change with the *Al/(Al+Na)* ratio. The Raman shift of the NA75.00 main band is 538 cm^{-1}. In the NA75.02 glass, this band is still present at the same Raman shift but its intensity is slightly lower, and it becomes broader with a shoulder appearing on its left side near 490 cm^{-1} (Fig. 3). With further increase of the *Al/(Al+Na)* ratio there are significant changes in this spectral region. In the NA75.06, NA75.09, NA75.12 and NA75.16 spectra, the main band is close to 490 cm^{-1}. Its frequency is at 494 cm^{-1} for the NA75.06 glass, and decreases when *Al/(Al+Na)* increases reaching 482 cm^{-1} in the Raman spectrum of the NA75.12 glass (Fig. 3, Table 5). A shoulder is also visible near 455 cm^{-1} on the NA75.12 spectrum. The main band of the NA75.16 glass is centred at 455 cm^{-1}, and displays a shoulder near 497 cm^{-1}.

A shoulder at 597cm^{-1} is also visible on the NA75.00 Raman spectrum (Fig. 3). When *Al/(Al+Na)* increases, this shoulder becomes broader. On the NA75.06, NA75.09 and NA75.12 spectra, it appears that two contributions near 570 and 590 cm^{-1} build the observed signal (Table 5). On the NA75.16 spectrum only one shoulder at 592 cm^{-1} is observed.

Bands near 400-600 cm^{-1} in silicate and aluminosilicate networks are usually assigned to vibrations of three-, four-, five-, six- or higher-membered rings of tetrahedra present in silicate and aluminosilicate networks (Sharma et al., 1981; McMillan and Piriou, 1982; Galeener, 1982a,b; Seifert et al., 1982; Galeener et al., 1984; Sharma et al., 1985; McMillan et al., 1994; Pasquerello and Car, 1998; Pasquarello, 2001; Umari and Pasquarello, 2002; Umari et al., 2003; Rahmani et al., 2003). They reflect the inter-tetrahedral angle distribution and thus the ring arrangement. In pure silica, three peaks near 440 cm^{-1}, 495 cm^{-1} and 606 cm^{-1} are visible in this frequency range (see spectra in Galeener, 1982a for example). The first peak near 440 cm^{-1} is ascribed to the predominant motions of oxygen atoms, involved in Si-O-Si bonds in five-, six or higher-membered rings (Sharma et al., 1981; McMillan et al., 1994; Kalampounias et al., 2006). The exact nature of the vibration, i.e stretching or bending for instance, seems to be uncertain but all studies point out the motion of oxygen in Si-O-Si linkages (McMillan et al., 1994). The second band, near 485-490 cm^{-1}, is usually called the D_1 band and is formed by breathing motions of oxygen atoms (i.e movements of oxygen perpendicular to the Si-O-Si plane) in regular, but slightly puckered, four-membered rings (Sharma et al., 1981; Galeener, 1982b; Pasquarello and Car, 1998; Umari and Pasquarello, 2002; Umari et al., 2003; Rahmani et al., 2003). The third band, located near 606 cm^{-1}, is usually called the D_2 band and is ascribed to the breathing motion of oxygen atoms in planar three-membered rings (Galeener, 1982a,b; Galeener et al., 1984; Pasquarello and Car, 1998; Umari and Pasquarello, 2002; Umari et al., 2003; Rahmani et al., 2003).

Spectral signals in the region ***B*** of the NA75.06, NA75.09, NA75.12 and NA75.16 glasses are similar (Fig. 3). They also present similar features observed in the Raman spectra of pure silica, allowing us to make some assumptions on ring statistics for alkali aluminosilicate glasses based on our knowledge of silica glass (Sharma et al., 1985). The band near ~490 is produced by the D_1 a signal coming from four-membered rings, while the long tail at lower frequency arise from the stretching of O atoms in five, six -or higher- membered rings. Slight frequency shifts of bands come from different T-O-T mean bond angles, force constant and T-O distances, induced by the

presence of both aluminium and alkali atoms (Sen and Torpe, 1977; Taylor and Brown, 1979a; Galeener et al., 1984; Sharma et al., 1985). The D_1 band indicates the presence of a slight proportion (~1%) of four-membered rings in those glasses (Galeener, 1982a,b). Observation of two contributions near 570 and 590 cm^{-1} suggests that three-membered rings are present in the glass network. The small frequency difference between them suggests that their line width is narrow. This is in agreement with the vibrational decoupling of three-membered rings from the rest of the network, which produces such narrow line widths (Galeener et al., 1984). The effect of the Si substitution by the Al in some rings can explain the presence of two contributions (Le Losq and Neuville, 2012): the substitution decreases the strength of bonds in the rings, and produces a shifts toward low wavenumbers of the D_2 line. Comparison of $NaAlSiO_4$ and SiO_2 glasses' Raman spectra shows that in the first, the D_2 line is at 570 cm^{-1} whereas in the second, it is at 606 cm^{-1} (Galeener, 1982a,b; Neuville and Mysen, 1996). Therefore, the 590 cm^{-1} shoulder could be related to the presence of Si-O-Si-O-Si three-membered rings and the 570 cm^{-1} contribution to Si-O-Al-O-Si three-membered rings.

The long tail between ~250 and 480 cm^{-1} in the spectra of the NA75.06, NA75.09, NA75.12 and NA75.16 glasses indicates that they are composed of a three-dimensional arrangement of TO_4 tetrahedra in five, six, seven -or higher-membered rings. The decrease of the D_1 band and the increase of a contribution near 455 cm^{-1} also points to a decrease of the four-membered rings between the NA75.06 and NA75.16 glasses (Fig. 3). The increase of the 470-490 cm^{-1} contributions between the NA75.06 and the NA75.12 glasses also indicates an increase of the three-membered rings proportion when increasing the *Al/(Al+Na)* ratio. In the peraluminous NA75.16 glass, the predominance of the 455 cm^{-1} contribution compared to the D_1 indicates that the proportion of four-membered rings decreases while that of higher-membered rings increases. Furthermore, the presence of only the 590 cm^{-1} component could indicate the relative predominance of Si-O-Si-O-Si three-membered rings.

The aluminium-poor and silicate glasses, NA75.02 and NA75.00, present a very different Raman signal in the region ***B*** compared to the other glasses. The observed shoulder near 490 cm^{-1} on the NA75.02 Raman spectrum suggests that the 490 cm^{-1} D_1 band observed in the aluminous-rich glasses (NA75.06, NA75.09, NA75.12, NA75.16) does not arise from a shift of the 540 cm^{-1} band, as already suggested by McMillan (1984). In the NA75.00 and NA75.02 glasses, Q^3 units have been observed by previous studies (Maekawa et al., 1991; Mysen, 1999). Intertetrahedral bonds of such units give Raman signal near 530-540 cm^{-1}, according to the works of Brawer and White (1975, 1977) and Furukawa et al. (1981) for instance. The decrease of this band between the NA75.02 and NA75.06 glasses Raman spectra thus indicates a decrease of Q^3 units signal. Furthermore, it may point to a different organisation of the T-O-T arrangement in the NA75.00/NA75.02 glasses and in the NA75.06/09/12/16 glasses, the latter being composed of a three dimensional ring arrangement as observed in their mineral counterparts (Sharma et al., 1985).

*The intermediate frequency region **C** (700-870 cm^{-1})*

The Raman spectrum of the NA75.00 glass has a band located near 781cm^{-1}. This peak shifts to higher frequency when replacing Na_2O by Al_2O_3, reaching a value of 799 cm^{-1} for the NA75.16 glass. Furthermore, a shoulder near 810-820 cm^{-1} is visible in the spectra of the NA75.09, NA75.12

458 and NA75.16 samples (Table 5).

459 The 800 cm^{-1} band is attributed to Si-O stretching involving oxygen motions in the Si-O-Si plane
460 (McMillan et al., 1994) or to the motion of the Si atom in its oxygen cage (Mysen et al., 1982).
461 Another attribution arises from the central force model of Sen and Torpe (1977), which links the
462 800 cm^{-1} band to the threefold –degenerate "rigid cage" vibrational mode of TO_2 units (Galeener,
463 1979).
464
465 *The high frequency region **D** (870-1300 cm^{-1})*
466 In this frequency region, several changes occur during Na_2O substitution. The NA75.00 Raman
467 spectrum displays a small peak near 948 cm^{-1} and a band at 1098 cm^{-1} (Fig. 3). When *Al/(Al+Na)*
468 increases up to 0.24 (NA75.06 glass), i.e. during Na_2O substitution, the 1100 cm^{-1} band frequency
469 decreases slightly down to 1089 cm^{-1}. With further increases in the *Al/(Al+Na)* ratio, its frequency
470 increases up to 1120 cm^{-1} at 16 mol% Al_2O_3 (NA75.16 glass). In addition, the small peak near 950
471 cm^{-1} is no longer visible when *Al/(Al+Na)* is higher than 0.24. The main band also becomes broader
472 when increasing the *Al/(Al+Na)* ratio, and at *Al/(Al+Na)* ratios higher than 0.36 (i.e. for NA75.12
473 and NA75.16 glasses) a distinct shoulder near 1000 cm^{-1} appears. The NA75.12 and NA75.16
474 Raman spectra have this shoulder near 1000 cm^{-1}, a band near 1100 cm^{-1} and another slight
475 shoulder at higher frequency, near 1170-1190 cm^{-1}.
476 T-O stretching (T=Si,Al) is responsible for the broad band observed near 1100 cm^{-1} (Bell et al.,
477 1968; Sen and Thorpe, 1977). Several studies have noted that different peaks are convoluted in
478 this band and which arise from the T-O stretching in different Q^n tetrahedral units (see McMillan
479 [1984] and Mysen et al. [2003] and references therein).
480
481 *Spectra deconvolution:*
482 Three to five Gaussian bands have been used to obtain the minimization of the misfit function
483 (Tarantola, 2005) and to achieve a coherent description of the band behaviour in this spectral
484 region as a function of the chemical composition of the glasses. Deconvolution of Raman spectra
485 are shown in figure 4, and band parameters are listed in table 6. As peak areas do not represent
486 the Q^n species "real" concentrations (Mysen et al., 2003, and references therein), deconvolution
487 provides qualitative information about the presence and relative contribution of the different Q^n
488 species.
489 The spectra of NA75.00 glasses have been previously deconvolved using 4 to 5 bands located
490 near 960, 1070, 1100, 1150 and 1200 cm^{-1} (Mysen, 1990; Mysen and Frantz, 1994a; Mysen,
491 1999; Mysen et al., 2003) when only three bands near 1000, 1100 and 1200 cm^{-1} were necessary
492 to account for spectra of pure silica and Na tectosilicate - fully polymerized - glasses (Neuville and
493 Mysen, 1996). Some questions remain pending the attribution of these bands, despite a global
494 consensus in the literature. Firstly, it has to be said that no Transverse-Optic/Longitudinal Optic
495 (TO-LO) effect occurs in the 850-1300 cm^{-1} normal Raman spectral region (Denisov et al., 1984).
496 Bands expressed in this frequency range arise from only the expression of particular vibrational
497 modes of the TO_4 tetrahedra (Le Losq and Neuville, 2012). In the NA75.00 glass spectra, the 960
498 cm^{-1} band is assigned to Si-O^- stretching in Q^2 species (Brawer and White, 1975; Mysen et al.,
499 1982; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984; Mysen, 1999). The 1100 cm^{-1} band is ascribed to Si-O^-

stretching occurring in Q^3 units (Brawer and White, 1975, 1977; Virgo et al., 1980; McMillan, 1984).

The case of the 1070 cm^{-1} band is more complicated. This band is also observed on Raman spectra of pure silica, alkali and alkaline-earth aluminosilicate and silicate glasses (Mysen et al., 1982; McMillan, 1984; Mysen, 1990; Neuville and Mysen, 1996; Neuville, 2005; 2006, Le Losq and Neuville, 2012). It has been attributed to vibrations involving bridging oxygen atoms in structural units which do not need to be fully polymerized (Mysen et al., 1982), or to vibrations of Si-O doublets associated with alkaline-earth or alkali metals (Fukumi et al., 1991; McMillan et al., 1992). However, this band is present all along the SiO_2-$NaAlSiO_4$ and the SiO_2-M_xO joins (with M_x: alkaline earth (x=1) or alkali (x=2) elements; Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984; Neuville and Mysen, 1996; Neuville et al., 2004, 2006, 2008a). This indicates that the stretching of the Si-O pairs which causes this band is not really affected by the Q^n distribution, despite frequency and intensity variations that are compositionally dependent. Therefore it arises from a Si-O stretching type which is different from the Si-O stretching of the Q^n bands. The vibrational density of states of vitreous SiO_2 presents also a two-band splitting at high frequency: one band is located neat 1060 cm^{-1} and the other near 1200 cm^{-1}. Using a first-principle approach, Sarnthein et al. (1997) and Pasquarello et al. (1998) have ruled out the LO-TO splitting interpretation, and proposed that the two bands, observed both in the calculated vibrational density of states and in the measured neutron density of states, arise from two different vibrations of the tetrahedral subunits (i.e the Q units). The first band, at low-frequency, can be related to a stretching T_2 vibrational mode of the SiO_4 tetrahedron (Sarnthein et al., 1997; Taraskin and Elliott, 1997; Pasquarello et al., 1998). According to group theory, it corresponds to two oxygen atoms moving closer to the central Si atom while the two others oxygen atoms are moving away (Sarnthein et al., 1997; Dresselhaus, 2010). The second band, at higher frequency, corresponds to the A_1 vibrational mode, which is an in-phase motion of the four oxygen atoms toward the central Si atom (Sarnthein et al., 1997; Taraskin and Elliott, 1997; Pasquarello et al., 1998; Dresselhaus, 2010). By comparing Raman spectra and the vibrational density of state (measured and calculated) of vitreous SiO_2 (see spectra in Pasquarello and Car, 1998 for instance), it appears that frequencies of the two Raman bands (near 1060 and 1200 cm^{-1}) are close to those of T_2 and A_1 bands. As the high-frequency part of the vibrational density of state and the normal Raman spectra of the SiO_2 glass are both not affected by the LO-TO splitting effect (Sarnthein et al., 1997; Denisov et al., 1984), we suggest that the 1060 cm^{-1} band in Raman spectra of silica, silicate and aluminosilicate glasses can correspond to a stretching T_2 vibrational mode of TO_4 tetrahedra. Consequently, the other bands arise from the A_1 vibrational modes of the different Q^n units.

Following the previous discussion, in the NA75.00 Raman spectrum we can attribute the band near 960 cm^{-1} to the A_1 vibration of Q^2 species, the band near 1100 cm^{-1} to the A_1 vibration of Q^3 species, and the band near 1050 cm^{-1} to a stretching T_2 mode of TO_4 tetrahedra. The A_1 stretching mode of Q^4 units give a Raman signal at frequencies comprised between 1100 and 1200 cm^{-1} (see for example Mysen et al., 1982 and references therein). In the NA75.00 Raman spectrum, one can account for Q^4 vibrations using one band, located near 1150 cm^{-1} (see for instance Mysen et al., 2003). In the NA75.12 Raman spectrum, two bands located near 1100 and 1170 cm^{-1} have been used. This deconvolution pattern implies that the Q^4 band present in the NA75.00 spectrum splits into two bands in the NA75.12 spectrum. According to previous studies, these two bands have

been assigned to the A_1 vibrations of Q^4 species in two environments presenting different T-O-T bond angles (Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996). However, it has to be said that these two bands are used as a mathematical solution to account for a slightly asymmetric distribution of the A_1 vibrational mode of the Q^4 tetrahedra in aluminosilicate glasses, hence maybe of their mean angle, but do not indicate a real bimodal distribution of the Q^4 population and hence T-O-T angles.

For practical purposes, we used two bands, named $Q^{4,II}$ (1100 cm^{-1}) and $Q^{4,I}$ (1170 cm^{-1}), to account for the Q^4 signal in all spectra (Fig. 4). According to the Sen and Torpe (1977) model, the $Q^{4,II}$ band represents lower T-O-T angles than the $Q^{4,I}$ band, the angle difference being on the order of 3° for the NA75.12 glass (Le Losq and Neuville, 2012). Their frequency are very close in the NA75.00 spectrum, indicating a quite symmetric Q^4 vibrational distribution, and increasing the *Al/(Al+Na)* ratio they separate and the intensity of the $Q^{4,II}$ band in particular increases (Fig. 4).

In summary, when the ratio *Al/(Al+Na)* increases, several changes are observed (Figs. 4,5 and Table 5):

-i) The frequency, intensity and area of the Q^3 band decreases, disappearing when *Al/(Al+Na)* is higher than 0.36 (NA75.09 glass);

-ii) The intensity, width and hence area of the $Q^{4,II}$ band drastically increase, and its frequency decreases;

-iii) The intensity of the $Q^{4,I}$ band increases slightly, its full-width at half maximum (FWHM) slightly decreases, its frequency increases, but its area remains quite constant;

-iv) The frequency, intensity, FWHM and area of the Q^2 band increase slightly but the band disappears when *Al/(Al+Na)* is higher than 0.36 (NA75.09 glass);

–v) The frequency of the T_2 band decreases along with its FWHM and intensity firstly for *Al/(Al+Na)* lower than 0.5 (NA75.12 glass), but for *Al/(Al+Na)* comprised between 0.36 and 0.5, the intensity and FWHM increase; for *Al/(Al+Na)* higher than 0.5, there are no significant change in the FWHM and intensity.

These observations indicates that increasing the *Al/(Al+Na)* produces a decrease in Q^3 species proportion, while the $Q^{4,II}$ concentration increases and that of $Q^{4,I}$ remains constant. Thus the Na_2O substitution by the Al_2O_3 produces an strong increase of the $Q^{4,II}$ band. This indicates that, in agreement with Si-O-Al angles smaller than those of Si-O-Si (Navrotsky et al., 1985 and references therein), the Al^{3+} is incorporated in Q^4 units in the silicate network. This observation is in agreement with studies performed along the SiO_2-$NaAlO_2$ join which show a Si-Al mixing in a Q^4 tetrahedral network with decreasing T-O-T angles upon the addition of $NaAlO_2$ (Taylor and Brown, 1979b, Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996). However, because only 12.5% of Al_2O_3 is incorporated in the network, this cannot explains by itself the strong area increase of the $Q^{4,II}$ band (Fig. 5). This band must record also the signal of $Q^4_{(mAl)}$ silicon groups, i.e. SiO_4 tetrahedra linked to *m* Al atoms through Si-O-Al bonds. Interestingly, this last remark suggests that the $Q^{4,I}$ band mainly records $Q^4_{(0Al)}$ signal.

Raman spectra suggest a polymerized structure of the NA75.12 and NA75.16 glasses, composed of Q^4 species (Figs. 4,5). Previous NMR studies have shown the presence of a small amount of non-bridging oxygen in tectosilicate melts (Stebbins and Xu, 1997). Despite a higher sensitivity of Raman spectroscopy to the Q^3 species signal than to that of Q^4 species (Furukawa et al, 1981), we do not report such a signal here. Therefore, if present, the amount of NBOs is very low and cannot

be detected with Raman spectroscopy. The $Q^{4,I}/Q^{4,II}$ distribution do no change in the peraluminous field (Fig. 5), despite an increase of peak frequency pointing to an slight increase of T-O-T angles.

3.3 NMR Spectroscopy

Figures 6a,b,c present the ^{23}Na, ^{27}Al and ^{29}Si 1D MAS NMR spectra for the investigated NAS glasses. Values are reported in Table 6. In Fig. 6a, ^{27}Al 1D NMR spectra of NA75.00, NA75.02, NA75.06, NA75.09 and NA75.12 products are very similar, presenting mainly one contribution characterized by a mean isotropic chemical shift $\delta_{iso} \approx 60.4$ ppm and a mean quadrupolar coupling constant C_Q increasing from 4.43 to 4.86 MHz, which is characteristic of the signal of four-fold coordinated Al^{3+} ions, $Al^{[4]}$. In the NA75.16 spectrum, the first contribution broadens on its low ppm edge, and presents a markedly increased C_Q of 6.11 MHz. A second, very broad, contribution appears near 30ppm. This later contribution is characteristic of the presence of five-fold coordinated Al^{3+} ions, $Al^{[5]}$, in the NA75.16 glass. To fully account for the observed spectrum, one has to add a third minor contribution of $Al^{[6]}$ at δ_{iso} = 19.1 ppm. A quantitative modelling of the spectrum yields $Al^{[4]}$=75%, $Al^{[5]}$=22% and $Al^{[6]}$=3% (Table 6).

For the ^{23}Na 1D NMR spectra, the δ_{iso} of the NA75.00 sodium peak is close to 0 ppm (Fig. 6b) and can be simulated assuming a Czjzek-based distribution of quadrupolar interaction: $\delta_{iso} \sim 1.3$ ppm and $C_Q \sim 2.8$ MHz. When increasing the *Al/(Al+Na)* ratio, the peak shifts linearly to lower values, reaching -20 ppm at 16 mol% Al_2O_3 (NA75.16 glass), and broadens with an asymmetric tail developing on its left side. While for *Al/(Al+Na)* ratios of 0.08 (NA75.02) and 0.24 (NA75.06) the Czjzek-based distribution of quadrupolar interaction ($\delta_{iso} \sim$ -1.2 and C_Q of ~ 2.3 MHz / $\delta_{iso} \sim$ -6.8 ppm and C_Q of ~ 1.5MHz) satisfactorily account for the observed spectra, for higher values of *Al/(Al+Na)* the left asymmetry of the signal cannot be fitted with a single distribution.

The position of the ^{23}Na band has been related to Na-O distances (Lee and Stebbins, 2003). The decrease of δ_{iso} thus points to an increase of the mean Na-O distance. Lee and Stebbins (2003) comparing sodium aluminosilicate and silicate have pointed that Na-BO distances are greater than Na-NBO distances. Our Raman observations suggest a decrease of the Q^3 proportion and hence of the NBO proportions when *Al/(Al+Na)* increases. It thus appears that the observed δ_{iso} negative shift indicates that the higher *Al/(Al+Na)*, the lower the δ_{iso}, the lower the Na-NBO proportion and the higher the Na-BO concentration. Furthermore, Na-BO mean distance depend on the types of bridging oxygen atoms: Na-{Al-O-Al}, Na-{Si-O-Al}, and Na-{Si-O-Si} distances are respectively equal to 2.52 ±0.048, 2.65 ±0.10 and 2.81 ±0.10 Å (Lee and Stebbins, 2003 and references therein). The δ_{iso} of Na-{Al-O-Al} is thus at higher chemical shift than that of Na-{Si-O-Al}, and therefore of that of Na-{Si-O-Si}. As a result, the asymmetry of the ^{23}Na 1D spectra of NA75.12 and NA75.16 distances suggests that Na atoms are surrounded by a different amount of Al and Si atoms. The Na environment thus appears to be slightly variable.

^{29}Si NMR spectroscopy allows observing two contributions: Q^3 (δ_{iso} = -90.9 ppm, $\Delta\nu_{1/2}$ = 9.9 ppm, 65%) and Q^4 (δ_{iso} = -103.0 ppm, $\Delta\nu_{1/2}$ = 13.5 ppm, 35%) in the 1D MAS NMR spectrum of the NA75.00 glass (Fig. 6c). These results are in good agreement with Maekawa et al. (1991b). This latter study also assumed the presence of an extra peak located at -78.0 ppm and accounting for 1% of the total intensity. Although not needed in our simulation, such a small intensity (<1%) peak could be buried in the noise in our spectrum. Upon substitution of Na_2O by Al_2O_3, i.e. when

Al/(Al+Na) increases, the peaks progressively collapse into a broad line, shifting to lower ppm. For the NA75.16 glass, the peak can be fitted using a single line (δ_{iso} = -99.9 ppm and $\Delta\nu_{1/2}$ = 16.4 ppm).

Simulation of the ^{29}Si spectra allows, in principle, quantifying the proportion of Q^n units, and observing interactions between Si and Al in Q^n species. Nevertheless, if purely Q^n species are spectrally well separated by approx. 10 ppm (Magi et al., 1984; Engelhardt and Michel, 1987), the substitution of one Si by one Al atom in the second coordination sphere of the probed Si atom is known to produce a ~5.0 ppm shift of its initial signal (Lippmaa et al., 1981; Engelhardt and Michel, 1987). Hence as aluminium is added to NA75.00, Q^4 and Q^3 species are converted into $Q^4_{(mAl)}$ and $Q^3_{(pAl)}$ with m = 0 to 4 and p = 0 to 3, resulting in an increasing number of overlapping NMR lines. As a result, the NMR spectra become unresolved and it is not possible to extract the individual $Q^n_{(mAl)}$ components solely on the basis of a simulation. In the NMR spectrum of the NA75.00 glass, the two partly overlapping contributions can be unambiguously ascribed to $Q^3_{(0Al)}$ species [~-90.0ppm] and $Q^4_{(0Al)}$ species [~-103 ppm] (Fig. 7). No signal from $Q^2_{(0Al)}$ species is observed in the NMR spectra of the NA75.00 glass within detection limit. Upon substitution of Na_2O by Al_2O_3, the collapsing of the two $Q^3_{(0Al)}$ and $Q^4_{(0Al)}$ initial lines is due to the introduction of $Q^4_{(mAl)}$ species. For the decomposition of the NA75.02 NMR spectra, a new $Q^4_{(1Al)}$ line appears (δ_{iso} = -96.2 ppm, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.8 ppm), and the fit gives $Q^3_{(0Al)}$:$Q^4_{(1Al)}$:$Q^4_{(0Al)}$ in a 54:5:41 ratio (Fig. 7).

At 6 and 9 mol% Al_2O_3 (NA75.06 and NA75.09), the $Q^3_{(0Al)}$ contribution seems to be still present, decreasing with the *Al/(Al+Na)* ratio increase, and no obvious additional intensity can be observed on the left side of this peak (where $Q^3_{(pAl)}$ would appear). On the other hand, the contribution of $Q^4_{(mAl)}$ species rises, slightly shifts to a higher frequency and becomes broader, therefore indicating an increases of $Q^4_{(mAl)}$ species proportion and also an increase of the Si-Al interactions (broadening and shifting of the peak results from the increase of *m*). In the NA75.12 and NA75.16 NMR spectra, the broad band is centred near -100 ppm, its asymmetric shape indicating the occurrence of only $Q^4_{(mAl)}$ contributions.

4) Interpretation and Discussion

4.1 Peralkaline Region

Upon substitution of Na_2O by Al_2O_3, the proportion of Q^3 species decreases while the proportion of $Q^4_{(mAl)}$ species increase reaching close to 100% at *Al/(Al+Na)* = 0.5 (Fig. 8, Lee and Stebbins, 2009). ^{27}Al 1D MAS NMR spectra show that more than 98% of the Al atoms are four-fold coordinated by oxygen atoms taking part in an aluminosilicate tetrahedral network. The ^{23}Na 1D NMR spectra show an evolution of the average chemical shift, indicating an increasing Na-O average distance (Fig. 8). Previous NMR and XANES measurements have shown that in silicate glasses Na^+ ions are six-fold coordinated while in tectosilicate glasses (*Al/(Al+Na)* = 0.5) they are seven to eight-fold coordinated (George and Stebbins, 1996; Lee and Stebbins, 2003; Neuville et al., 2004b, Neuville 2006). Thus the increasing Na-O mean distance may indicate a change of coordination of the Na^+ ions. This is a clear experimental manifestation of the change of the structural role of Na^+ ions from network modifier (shorter Na-NBO distances) to charge compensator of $Al^{[4]}$ (longer Na-BO distances).

It is important to note that the first mixed Al/Si species formed upon Al/Na substitution are $Q^4_{(1Al)}$, while the proportion of $Q^3_{(0Al)}$ species decreases (Figs. 5,7c). Aluminium is thus exclusively linked to $Q^4_{(mAl)}$ silicon environments, residing in the more polymerized regions of a mixed Si-Al tetrahedral network. If we accept aluminium to be only linked to $Q^4_{(mAl)}$ silicons, these domains are at least 1 nm in diameter. This increased network polymerization is also indicated by both the growth of a silica-like 500 cm^{-1} peak and the $Q^{4,II}$ band in the Raman spectra of Al-bearing glasses (Figs. 3,4,5), and by the observed increases of melts *Tg* and viscosity, and the decrease of melts fragility (Fig. 1,2).

In addition to the observed Q^3 and Q^4 species, Raman spectroscopy also shows the presence of a minor amount of Q^2 species in the peralkaline silicate NA75.00 and aluminosilicate NA75.06-NA75.09 glasses, in agreement with Mysen and Frantz (1994a,b) and Mysen et al. (2003). T-O stretching modes of Q^2 units have an enhanced Raman cross-section compared to more polymerized Q^3 and Q^4 species (Furukawa et al., 1981). The Q^2 signal visible in the Raman spectra represents less than 4% of the total Q^n signal (Figure 5) and potentially less than a few percent of the silicon species. Such an amount would be very difficult to observe in the ^{29}Si NMR spectra.

4.2 Crossing the Compensation Line

When crossing the compensation line (Al/(Al+Na) = 0.5), we observed a large increase of *Tg* occurring between the NA75.09 and NA75.12 compositions (Fig. 1b). This major change corresponds to the complete transformation of silicon atoms in Q^4 species (Raman and NMR, Figs. 7,8b), which also translates in the second momentum of ^{29}Si spectrum, the isotropic ^{23}Na chemical shift, and the quadrupolar coupling constant of ^{27}Al (Fig. 8a). These nano-scale observations are directly connected to the macroscopic thermodynamic properties through the configurational entropy. This corresponds to a drastic increase of the $\Delta\mu$ Gibbs-free energy potential barrier opposed to the movements of rearranging subunits of constant size (Figs. 1b,8; equations 4 and 5). NBOs presence becoming negligible, subunits become more connected and less mobile, keeping their intrinsic entropy S_c^*. It is remarkable to notice that the NA75.12 compensation line composition correspond to the less fragile liquid (Fig. 2b).

4.3 Peraluminous Field: the role of Al$^{[5]}$

In the peraluminous field, the Si-Al tetrahedral network is fully connected according to Raman results (Fig. 8b), the excess aluminum going to five-fold coordination as shown by NMR spectroscopy. The *Tg* increase by 16° from NA75.12 to NA75.16 but the melt fragility also increases (Fig. 2b). This highlights the question of the dual structural and dynamic role of Al$^{[5]}$ at low and high temperature.

At the glass transition temperature

The strong decrease of $S^{conf}(Tg)$ combined with the very slight variations of $Be/S^{conf}(Tg)$ in the peraluminous field indicate a strong decrease of the entropy of subunits S_c^*, while $\Delta\mu$ and their size z^* do not evolve (Fig. 8, Table 4). Therefore, formation of Al$^{[5]}$ in the peraluminous field produces a decrease of the system thermodynamical disorder at the *Tg* and inhibits slightly its ability to perform viscous flow. This results in an increase of melts *Tg* in the peraluminous field.

At high temperature

$Al^{[5]}$ have been observed in various aluminosilicate glasses (Stebbins et al., 2000; Neuville et al., 2007, 2008a,b; Massiot et al., 2008; Stebbins, 2008). It appears that the proportion of $Al^{[5]}$ increases at high temperature in the studied NA75.12 and NA75.16 glasses (*soon to be published*), in agreement with previous findings at high-temperature for yttrium and lanthanum aluminosilicates (Florian et al., 2007) and calcium aluminosilicates (Côté et al., 1992; Kanehashi and Stebbins, 2007; Neuville et al., 2008b), and also in fast-quenched calcium aluminosilicate glasses (Stebbins et al., 2008). The proportion of $Al^{[5]}$ is higher in both the peraluminous glass and melt (NA75.16) than in the tectosilicate composition (NA75.12, Table 7 for glass values). The increase of fragility when going into the peraluminous field, and hence the lower high-temperature viscosity of peraluminous NA75.15 and NA75.16 melts compared to that of the NA75.12 melt, confirms that $Al^{[5]}$ is a dynamic, transient species which allows viscous flow in highly polymerized melts, in agreement with previous inferences of transient units proposed by Stebbins (1991), Stebbins et al. (2000) and Neuville et al. (2008a,b). The transient, dynamic character of $Al^{[5]}$ species at high temperature is also in agreement with the observed diminution of the NA75.12 albite melt viscosity upon pressure increases (Kushiro, 1978), which leads to the formation of $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ in aluminosilicates melts (Lee, 2004). In agreement with this idea, Allward et al. (2007) in a recent study have linked a maximum of the $Al^{[5]}$ concentration in an $Ca_3Al_2Si_2O_{18}$ melt to a minimum of its viscosity. Formation of $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ species when increasing temperature in highly tectosilicate and peraluminous melts can also account for their temperature-dependent heat capacities. The temperature independent Cp_l of peralkaline Na aluminosilicate glasses ($Al/(Al+Na)$ < 0.5; Tangemann and Lange, 1998) combined with the large proportion of Al in CN 4 in peralkaline melts even at high temperature indicates that the Cp_l of $Al^{[4]}$ seems to be temperature independent. $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ species clearly do not present the same thermodynamic properties as $Al^{[4]}$ as indicated by the behaviour of $S^{conf}(Tg)$ when crossing the tectosilicate join in this study, and also by the lower configurational entropy of $Al^{[5]}$ than that of $Al^{[4]}$ in calcium aluminosilicate glasses (Richet et al., 2009). Thus, increasing their proportion in tectosilicate and peraluminous melts when changing the temperature will change the partial molar Cp_l of the total Al_2O_3, and hence the Cp_l of the melt.

5) Final Conclusions

Along the NA75.00-NA75.16 join, we observed several structural, thermodynamic and rheological changes using different instrumental methods. The NA75.00 silicate glass is composed of Si atoms in Q^3 and Q^4 species, with six-fold coordinated Na^+ ions acting as network modifiers. Raman spectroscopy also suggests the presence of Q^2 species, in a proportion lower than 1% as indicated by the absence of any ^{29}Si Q^2 NMR signal. Both spectroscopies point to the transformation of Q^3 species into Q^4 species when Al_2O_3 substitutes for Na_2O (i.e. when going from the NA75.00 to the NA75.16 composition). During the substitution, Al atoms are incorporated in four-fold coordination, connected to silicon atoms in $Q^4_{(mAl)}$ species according to NMR and Raman spectra. A decrease of the ^{23}Na NMR chemical shift indicates that a change of the role of Na in the Si-Al network occurs during the substitution. In peralkaline melts Na atoms interact both with BO and NBOs, playing both network modifier and charge compensator roles. Increasing the proportion of Al_2O_3 and decreasing that of Na_2O results in an increase of Na atoms connected to BO and charge-

balancing the $Al^{[4]}$. This produces a slight increase of the network polymerization and hence potential energy barriers opposed to viscous flow. As a result, *Tg* and melt viscosities increase slightly.

Just before crossing the tectosilicate join, the transformation of all Si atoms in $Q^2_{(mAl)}$ and $Q^3_{(mAl)}$ species to $Q^4_{(mAl)}$ species results in the disappearance of most of the NBOs. This causes a strong increase of the $\Delta\mu$ Gibbs-free energy potential barrier opposed to viscous flow while the configurational entropy does not change, indicating that the size and intrinsic configurational entropy of flowing subunits do not change. Because of these structural and thermodynamical changes, the melts *Tg* and viscosity increase strongly. Going to the peraluminous field, formation of $Al^{[5]}$ is particularly promoted. Near *Tg*, these $Al^{[5]}$ species minimize the melt disorder and increase its *Tg*. At high temperature, they play the role of transient, dynamic units and allow the viscous flow of highly polymerized melts. The change of the $Al^{[4]}/Al^{[5]}$ proportion upon temperature increase impact melt fragility and heat capacity.

As inferred in earlier studies, transient species such as $Al^{[5]}$ and $Si^{[5]}$ can promote viscous flow. In the NA75.00 melt, NBOs and $Si^{[5]}$ species are the main transient species which ensure the system mobility. When an SiO_4 tetrahedron with one NBO approach two other SiO_4 tetrahedra, formation of a $Si^{[5]}$ specie allows to dynamically exchange the NBO (Fig. 9). Interestingly, an increase of the $Si^{[5]}$ proportion with the temperature can account for the non-arrhenian temperature dependence of this melt. Increasing the aluminium proportion at constant SiO_2 content leads to a decrease in the number of Q^3 species and hence NBOs proportions. However, before reaching a critical step which is situated between *Al/(Al+Na)* = 0.36 and 0.5, it appears that viscosity increases slightly and quite linearly. This can indicate that the viscosity of peralkaline melts is driven by exchange of Si-O bonds through $Si^{[5]}$ formation as shown in figure 9. The aluminium atoms in CN 4 being connected to the silicon $Q^4_{(mAl)}$ species, they do not interact with NBOs and thus they seem to not participate greatly to the melt viscous process.

Crossing the tectosilicate join, where *Al/(Al+Na)* = 0.5, this pattern changes. The very low presence of NBOs does not ensure easy exchange of T-O bonds, as indicated by the strong observed viscosity increase. Because of the charge-balancing needs of Al atoms, we can infer that alkali elements are close to AlO_4 tetrahedra. During viscous flow at high temperature, $Al^{[5]}$ concentration increases because these species allow the dynamic exchange of the slight proportion of NBOs through the process presented in figure 9, and thus the melt viscous flow. This role is also indicated by the viscosity decrease of albite melt when increasing the pressure and hence the $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ concentration (Kushiro, 1978; Lee, 2004). However, according to the ^{17}O MAS NMR experiments of Lee (2004), the fraction of NBOs also decrease in the albite melt with the increase of the pressure. Thus an inconsistency appears here: viscosity of albite decreases with pressure increase while the NBOs fraction decreases. This observation can indicate that another mechanism of viscous flow involving $Al^{[5]}$ in highly polymerized melts occurs: $Al^{[5]}$ species maybe allow the diffusion of BOs. Indeed, $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ species in the Sillimanite and Andalusite minerals are linked by oxygen anions three-fold coordinated by (Si,Al) cations ($O^{[3]}$), while $Al^{[4]}$ and $Si^{[4]}$ species are linked by two-fold coordinated oxygen anions ($O^{[2]}$) in Sillimanite or in other minerals like Low or High Albite for instance. This highlights the possibility of $O^{[3]}$ oxygen to be carried by $Al^{[5]}$ species. It is interesting to note that an $Al^{[5]}$ specie bringing only $O^{[2]}$ anions will have a higher (2^+) charge deficiency than an $Al^{[4]}$ tetrahedron (1^+), while if $Al^{[5]}$ brings $O^{[3]}$ atoms, its charge deficiency

decreases, reaching 0.3^+ if all O atoms are 3-fold coordinated. Consequently, we suggest that $Al^{[5]}$ and $Al^{[6]}$ species could also be dynamically linked to two other TO_4 tetrahedra during exchange of Si-O-Al bonds, as presented in figure 9. Exchange of BO and of the few NBOs through the dynamic transformation of $Al^{[4]}$ into $Al^{[5]}$ species will ensure the mobility of highly polymerized systems. Finally, formation of $Al^{[5]}$ with increasing temperature also seems to account for the temperature-dependent heat capacities of alkali tectosilicate melts.

$Al^{[5]}$ species are promoted in the peraluminous field, apparently because of the lack of charge compensating Na^+ cations. We also have detected a small proportion of $Al^{[6]}$ on the ^{27}Al 1D MAS NMR spectrum of the NA75.16 peraluminous glass. The presence of $Al^{[5]}$ species in glasses seems to decrease strongly their residual entropy ($S^{conf}(Tg)$), indicating that $Al^{[5]}$ species ensure a global minimization of the system entropy. Transformation of NBOs to BOs in the first coordination shell of an $Al^{[5]}$ as well as the presence of three-fold coordinated oxygen atoms, as shown in figure 9, can increase melt connectivity and near *Tg* its viscosity, in agreement with observations. Furthermore, the presence of three-fold coordinated O atoms can minimized electronic depletion around Al^{3+} ions, by apportioning oxygen electrical charge lacks on the other surrounding tetrahedra. Interestingly, this process can also explain why $Al^{[5]}$ units are observed in Na charge-compensator depleted glasses. The particular structural behaviour of $Al^{[5]}$ implies its localisation in the system, and hence a particular ordering of this last one in the glassy state. This ordering can be the source of the low configurational entropy of peraluminous glasses.

It finally appears that in the oncoming rheologic and thermodynamic studies of aluminosilicate melts, the presence of $Al^{[5]}$ units need to be taken into account, particularly for heat capacity and entropy calculations. These units, by impacting melt mobility at high temperature and high pressure, maybe play a more crucial role than previously inferred from RT experiments at the depths of magma generation in the Earth interior. To conclude, we have mainly discuss about $Al^{[5]}$ species in the previous discussion, but it appears that more knowledge about the effects of $Al^{[6]}$ on melts structure and rheology are necessary, these species maybe playing a complementary role to $Al^{[5]}$ units.

References

Adam, G. and Gibbs, J. H. (1965) On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 139-146.

Allwardt, J.R., Stebbins, J.F., Terasaki, H., Du, L.D, Frost D.J., Withers, A.C., Hirschmann, M.M., Suzuki A., and Ohtani E. (2007) Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: ^{27}Al NMR, glass densities, and melt viscosities. *American Mineralogist* **92**, 1093-1104.

Angell, C. A. (1991) Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **131-133**, 13-31.

Bell, R. J., Bird, N. F., and Dean, P. (1968) The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *Journal of Physics C (Proc. phys. soc.)* **1**, 299-303.

Bockris, J. O. M., MacKenzie, J. D., and Kitchener, J. A. (1955) Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society* **51**, 1734-1748.

Bottinga, Y. and Richet, P. (1996) Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chemical Geology* **128**, 129-141.

841 Bottinga, Y., Richet, P., and Sipp., A. (1995) Viscosity regimes of homogeneous silicate melts.
842 *American Mineralogist* **80**, 305-318.
843 Brawer, S. A. and White, W. B. (1975) Raman spectroscopic investigation of the structure of
844 silicate glasses. I. The binary alkali silicates*. *The Journal of Chemical Physics* **63**, 2421-2432.
845 Brawer, S. A. and White, W. B., 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate
846 glasses (II). Soda-Alkaline earth-Alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-*
847 *Crystalline Solids* **23**, 261-278.
848 Bunker, B.C., Kirkpatrick, R.J., Brow, R.K., Turner, G.L., and Nelson, C. (1991) Local structure of
849 alkaline-eath boroaluminate crystals and glasses. II, ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of
850 alkaline-earth boroaluminate glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **74**,1430-1438.
851 Bucheneau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A. J., Ahmad, N., and Phillips, W. A. (1986) Low-
852 frequency modes in vitreous silica. *Physical Review B* **34**, 5665-5673.
853 Coté, B., Massiot, D., Taulelle, F., Coutures, J.-P. (1992) ^{27}Al NMR spectroscopy of aluminosilicate
854 melts and glasses. *Chemical Geology* **96**, 367-370.
855 Day, D.E. and Rindone, G.E. (1962a) Properties of soda aluminosilicate glasses: I refractive index,
856 density, molar refractivity and infrared absorption spectra. *Journal of the American Ceramics*
857 *Society* **45**, 489-496.
858 Day, D. E. and Rindone, G. E. (1962b) Properties of soda aluminosilicate glasses: II, internal
859 friction. *Journal of the American Ceramic Society* **45**, 496-504.
860 Day, D. E. and Rindone, G. E. (1962c) Properties of soda aluminosilicate glasses: III, coordination
861 of aluminum ions. *Journal of the American Ceramic Society* **45**, 579-581.
862 Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A. (2010) *Group Theory, Application to the physics*
863 *of condensed matter*. Springer-Verlag, Berlin.
864 Engelhardt, G. and Michel, D. (1987) High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites.
865 Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, John Wiley & Sons.
866 Florian, P., Sadiki, N., Massiot, D., and Coutures J.P (2007) ^{27}Al NMR study of the Structure of
867 Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry*
868 *B*, **111**, 9747-9757.
869 Fukumi, K., Hayakawa, J., and Komiyama, T. (1990) Intensity of Raman band in silicate glasses.
870 *Journal of Non-Crystalline Solids* **119**, 297-302.
871 Furukawa, T., Fox, K. E., and White, W. B. (1981) Raman spectroscopic investigation of the
872 structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate
873 glasses. *Journal of Chemical Physics* **75**, 3226-3237.
874 Galeener, F.L. (1979) Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Physical*
875 *Review B* **19**, 4292-4297.
876 Galeener, F. L. (1982a) Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **49**, 53-62.
877 Galeener, F. L. (1982b) Planar rings in glasses. *Solid State Communications* **44**, No. 7, 1037-1040.
878 Galeener, F. L., Barrio, R. A., Martinez, E., and Elliott, R. J. (1984) Vibrational Decoupling of Rings
879 in Amourphous Solids. *Physical Review Letters* **53**, 2429-2432.
880 George, A. M. and Stebbins, J. F. (1996) Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and
881 liquids. *Physic and Chemistry of Minerals* 23, 526-534.
882 Hehlen, B., Courtens, E., Vacher, R., Yamanaka, A., Kataoka, M., and Inoue, K. (2000) Hyper-
883 Raman scattering observation of the Boson peak in vitreous silica. *Physical Review Letters* **84**,

884 5355-5358.
885 Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A., and Inoue, K. (2002) Nature of the Boson peak of silica
886 glasses from hyper-Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310, 87-91.
887 Iuga, D., Morais, C., Gan, Z., Neuville, D. R., Cormier, L., Massiot, D. (2005) NMR heteronuclear
888 correlation between quadrupolar nuclei in solids. *Journal of the American Chemical Society* **127**,
889 11540-11541.
890 Kalampounias, A.G., Yannopoulos, S.N., Papatheodorou, G.N. (2006) A high-temperature Raman
891 spectroscopic investigation of the potassium tetrasilicate in glassy, supercooled, and liquid
892 states. *The Journal of Chemical Physics* **125(16)**, 164502-1:164502-8.
893 Kanehashi, K. and Stebbins J.F. (2007) In situ high temperature ^{27}Al NMR study of structure and
894 dynamics in a calcium aluminosilicate glass and melt. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**,
895 4001–4010.
896 Kushiro, I., 1978. Viscosity and structural changes of albite ($NaAlSi_3O_8$) melt at high pressures.
897 *Earth and Planetary Science Letters* **41**, 87-90.
898 Lacy, E.D. (1963) Aluminum in glasses and melts. Physics and Chemistry of Glasses 4, 234-238.
899 Le Caer, G., Brand, R. A. (1998) General models for the distributions of electric field gradients in
900 disordered solids. *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 10715-10774.
901 Le Losq, C., Neuville, D.R. (2012) Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of
902 tectosilicate silica-rich melts. Chemical Geology,
903 http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009
904 Lee, S. K. (2004) Structure of silicate glasses and melts at high pressure: quantum chemical
905 calculations and solid-state NMR. Journal of Physical Chemistry B 108, 5889-5900.
906 Lee, S. K. and Stebbins, J. (2003) The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A
907 high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1699-
908 1709.
909 Lee, S. and Stebbins, J. (2009) Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium
910 silicate and aluminosilicate glasses and melts: An ^{17}O NMR study. *Geochimica et Cosmochimica*
911 *Acta* **73**, 1109-1119.
912 Lee, S., Cody, G., Fei, Y., and Mysen, B. (2006) The effect of Na/Si on the structure of sodium
913 silicate and aluminosilicate glasses quenched from melts at high pressure: A multi-nuclear (Al-
914 27, Na-23, O-17) 1D and 2D solid-state NMR study. *Chemical Geology* **229**, 162-172.
915 Lippmaa, E., Samoson, A., Magi, M. (1986) High-Resolution Al-27 NMR of Aluminosilicates. *Journal*
916 *of the American Chemical Society* **108**, 1730-1735.
917 Long, D. A. (1977) Raman spectroscopy. New York, McGraw-Hill.
918 MacKenzie, K.J.D. and Smith, M.E. (2002) Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials,
919 Pergamon.
920 Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokohama, T. (1991a) ^{29}Si MAS NMR Investigatlon
921 of the Na_20-Al_2O_3-SiO_2 glasses. *Journal of Physical Chemistry* **95**, 6822-6827.
922 Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokohama, T. (1991b) The Structural Groups of
923 Alkali Silicate-Glasses Determined From Si-29 MAS-NMR. *Journal of Non Crystalline Solids* **127**,
924 53-64.
925 Magi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. (1984) Solid-State High-Resolution Si-29
926 Chemical Shifts in Silicates. *The Journal of Physical Chemistry* **88(8)**, 1518-1522.

927 McKeown, D. A., Galeener, F. L., and Brown Jr, G. E. (1984) Raman studies of Al coordination in
928 silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. *Journal of Non-Crystalline*
929 *Solids* **68**, 361-378.
930 McMillan, P. F. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts - Applications and limitations
931 of Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **69**, 622-644.
932 McMillan, P. and Piriou, B. (1982) The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in
933 the silica-alumina system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 53, 279–298.
934 McMillan, P., Piriou, B., and Navrotsky, A. (1982) A Raman spectroscopic study of glasses along the
935 joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate.
936 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2021-2037.
937 McMillan, P. F., Wolf, G. H., and Poe, B. T. (1992) Vibrational spectroscopy of silicate liquids and
938 glasses. *Chemical Geology* **96**, 351-366.
939 McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P., and Reynard, B. (1994) A study of SiO_2 glass and supercooled
940 liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
941 **58**, 3653–3664.
942 Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J-O., Bujoli, B., Gan,
943 Z., and Hoatson, G. (2002) Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra.
944 *Magnetic Resonance Chemistry* **40**, 70-76.
945 Massiot, D., Fayon, F., Montouillout, V., Pellerin, N., Hiet, J., Roiland, C., Florian, P., Coutures, J.,
946 Cormier, L., and Neuville, D. (2008) Structure and dynamics of oxide melts and glasses: A view
947 from multinuclear and high temperature NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 249-254.
948 Medek, A., Harwood, J. S., and Frydman, L. (1995) Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR:
949 a new method for the study of quadrupolar nuclei in solids. *Journal of the American Chemical*
950 *Society* **117**, 12779-12787.
951 Merzbacher, C. I. and White, W. B. (1988). Structure of Na in aluminosilicate glasses: A far-
952 infrared reflectance spectroscopic study. *American Mineralogist* **73**, 1089-1094.
953 Mysen, B. O. (1990) The role of aluminum in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in
954 the systems Li_2O-Al_2O_3-SiO_2, Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 and K_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist*
955 **75**, 120-134.
956 Mysen, B.O. (1999). Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to
957 haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 95-112.
958 Mysen, B. O. (2003). Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of*
959 *Mineralogy* **15**, 781-802.
960 Mysen, B. O. and Frantz, J. D. (1992) Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic
961 temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range
962 25-1475°C. *Chemical Geology* **96**, 321-332.
963 Mysen, B.O. and Frantz, J.D. (1994a) Alkali silicate glass and melts structure in the temperature
964 range 25-1651°C at atmospheric pressure and implications for mixing behavior of structural
965 units. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **117**, 1-14.
966 Mysen, B.O. and Frantz, J.D. (1994b) Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures:
967 In-situ, high-temperature study of melts on the join $Na_2Si_2O_5$-$Na_2(NaAl)_2O_5$. *Geochimica et*
968 *Cosmochimica Acta* **58**, 1711-1733.

969 Mysen, B.O., Lucier, A., and Cody, G.D. (2003) The structural behavior of Al^{3+} in peralkaline melts
970 and glasses in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist* **88**, 1668-1678.
971 Mysen, B.O., Virgo, D., and Kushiro, I. (1981) The structural role of aluminum in silicate melts -A
972 Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *American Mineralogist* **66**, 678-701.
973 Mysen, B. O., Virgo, D., and Scarfe, C. M. (1980) Relations between the anionic structure and
974 viscosity of silicate melts - A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist* **65**, 690-710.
975 Mysen, B.O., Virgo, D., and Seifert, F. (1982) The structure of silicate melts: Implications for
976 chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics* **20**, 353-383.
977 Mysen, B.O., Virgo, D., and Seifert, F. (1985) Relationships between properties and structure of
978 aluminosilicate melts*. American Mineralogist* **70**, 834-847.
979 Navrotsky, A., Perandeau, P., McMillan, P.F., and Coutures, J.P. (1982) A thermochemical study of
980 glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate.
981 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2039-2049.
982 Navrotsky, A., Geisinger, K. L., McMillan, P., and Gibbs, G. V. (1985) The tetrahedral framework in
983 glasses and melts - Inferences from molecular orbital calculations and implications for structure,
984 thermodynamics and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals* **11**, 284-298.
985 Neuville, D. R. (2005) Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. *Physic and*
986 *Chemistry of Glasses* **46**, 112-118.
987 Neuville, D.R. (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chemical Geology,
988 **229**, 28-42.
989 Neuville, D.R. and Richet, P. (1991) Viscosity and mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and
990 garnets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1011-1020.
991 Neuville, D.R. and Mysen, B.O. (1996) Role of aluminum in the silicate network: in situ, high-
992 temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAlO_2$. *Geochimica et Cosmochimica*
993 *Acta* **66**, 1727-1737.
994 Neuville, D.R., Cormier, L., and Massiot, D. (2004a) Al environment in tectosilicate and
995 peraluminous glasses: a ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman and XANES investigation. *Geochimica et*
996 *Cosmochimica Acta* **68**, 5071-5079.
997 Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A.-M., Prado, R. J., and Lagarde, P. (2004b) Na K-edge XANES
998 spectra of minerals and glasses. *European Journal of Mineralogy* **16**, 809-816.
999 Neuville, D.R., Cormier, L., and Massiot, D. (2006) Al coordination and speciation in calcium
1000 aluminosilicate glasses: effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman
1001 spectroscopy. *Chemical Geology* **229**, 173-185.
1002 Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., and Massiot, D. (2007) Local Al site distribution in
1003 aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 180-184.
1004 Neuville D.R., Cormier L., Montouillout V., Florian P., Millot F., Rifflet J.C. and Massiot D. (2008a)
1005 Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy
1006 investigations. *American Mineralogist* **93**, 1721-1731.
1007 Neuville D.R. Cormier L., Flank AM, de Ligny D., Roux J. and Lagarde P. (2008b) Environment
1008 around Al, Si and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at
1009 high temperature. *American Mineralogist* **93**, 228-234.
1010 Pasquarello, A. (2001) First-principles simulation of vitreous systems. *Current Opinion in Solid*
1011 *State and Materials Science* **5**, 503-508.

1012 Pasquarello, A. and Car, R. (1998) Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring
1013 Structures in Vitreous Silica. *Physical Review Letters* **80, No. 23**, 5145-5147.
1014 Pasquarello, A., Sarnthein, J., and Car, R. (1998) Dynamic structure factor of vitreous silica from
1015 first principles: Comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. *Physical Review B* **57**,
1016 14133-14140.
1017 Rahmani, A., Benoit, M., and Benoit, C. (2003) Signature of small rings in the Raman spectra of
1018 normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study. *Physical*
1019 *Review B* **68**, 184202-1:184202-12.
1020 Richet, P. (1982) Propriétés thermodynamiques des silicates fondus. Thèse Université de Paris VII.
1021 Richet, P. (1984) Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et*
1022 *Cosmochimica Acta* **48**, 471-483.
1023 Richet, P. (1987) Heat capacity of silicate glasses. *Chemical Geology* **62**, 111-124.
1024 Richet, P. and Bottinga, Y. (1984) Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous
1025 $Si0_2$, $NaAlSi_n0_{2n+2}$ and $KAlSi_30_8$*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 453-470.
1026 Richet, P. and Bottinga, Y. (1986) Thermochemical properties of silciate glasses and liquids: a
1027 review. *Reviews of Geophysics* **24**, 1-25.
1028 Richet, P., Nidaira, A., Neuville, D. R., and Atake, T. (2009) Aluminum speciation, vibrational
1029 entropy and short-range order in calcium aluminosilicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica*
1030 *Acta* **73**, 3894-3904.
1031 Riebling, E.F. (1966) Structure of molten sodium aluminosilicate liquids containing at least 50
1032 mol% SiO_2 at 1500°C. *Journal of Chemistry and Physics* **44**, 2857-2865.
1033 Roy, B.N. and Navrostsky, A. (1984) Thermochemistry of charge-coupled subsitution in silicate
1034 glasses: the system $M_{1/n}{}^{n+}$AlO2-SiO2 (M=Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb). *Journal of the*
1035 *American Ceramic Society* **67**, 606-610.
1036 Schairer, J. F. and Bowen, N. L. (1956) The system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Journal of Science*
1037 **254**, 129-195.
1038 Sen, P.N. and Thorpe, M.F. (1979) Phonons in AX_2 glasses: from molecular to band-like modes.
1039 *Physical Reviews B* **15**, 4030-4038.
1040 Seifert, F., Mysen, B.O., and Virgo, D. (1982) Three-dimensional network structure of quenched
1041 melts (glass) in the system SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. *American Mineralogist*
1042 **67**, 696-717.
1043 Sharma, S. K., Mammone, J. F., and Nicol, M. F. (1981) Raman investigation of ring configurations
1044 in vitreous silica. *Nature* **292**, 140-141.
1045 Sharma, S. K., Philpotts, J. A., and Matson, D. W. (1985) Ring distributions in alkali- and alkaline-
1046 earth aluminosilicate framework glasses - A Raman spectroscopic study. *Journal of Non-*
1047 *Crystalline Solids* **71**, 403-410.
1048 Stebbins, J. F. (2008) Temperature effects on the network structure of oxide melts and their
1049 consequences for configurational heat capacity. *Chemical Geology* **256**, 80-91.
1050 Stebbins, J. F., Dubinsky, E., Kanehashi, K., and Kelsey, K. (2008) Temperature effects on non-
1051 bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and
1052 melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 910-925.
1053 Stebbins, J. F., Farnan, I., and Xue, X. (1992) The structure and dynamics of alkali silicate liquids:

A view from NMR spectroscopy. *Chemical Geology* **96**, 371-385.

Stebbins, J.F., Kroeker, S., Lee, S.K., Kiczenski, T.J. (2000) Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **275**, 1-6.

Stebbins J.F. and Xue, Z. (1997) NMR evidence for excess non-bridging oxygens in an aluminosilicate glass. *Nature* **390**, 60-62.

Tangemann, J. A. and Lange, R. A. (1998) The effect of Al^{3+}, Fe^{3+}, and Ti^{4+} on the configurational heat capacities of sodium silicate liquids. *Physic and Chemistry of Minerals* **26**, 83-99.

Tarantola, A. (2005) *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 342pp.

Taraskin, S. N. and Elliott, S. R. (1997) Nature of vibrational excitations in vitreous silica. *Physical Review B* **56**, 8605-8622.

Taylor, M. and Brown Jr, G.E. (1979a) Structure of mineral glasses - I. The feldspar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$. Geochimica et Cosmochimica Acta **43**, 61-75.

Taylor, M. and Brown, G. E. (1979b) Structure of mineral glasses--II. The SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1467-1473.

Taylor, T. D. and Rindone, G. E. (1970) Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: V, Low-Temperature Viscosities. *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 692-695.

Toplis, M. J. (1998) Energy barriers to viscous flow and the prediction of glass transition temperatures of molten silicates. *American Mineralogist* **83**, 480-490.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K. U., and Lenci, T. (1997a) Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join SiO2-NaAlSiO4. *American Mineralogist* **82**, 979-990.

Toplis, M.J., Dingwell, D.B., and Lenci, T. (1997b) Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids: the role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2605-2612.

Umari, P. and Pasquarello, A. (2002) Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures. *Physica B* **316-317**, 572-574.

Umari, P., Gonze, X., and Pasquarello, A. (2003) Concentration of Small Ring Structures in Vitreous Silica from a First-Principles Analysis of the Raman Spectrum. *Physical Review Letters* **90**, 867-755.

Urbain, G., Bottinga, Y., and Richet, P. (1982) Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1061.

Virgo, D., Mysen, B. O., Kushiro, I. (1980) Anionic constitution of silicate melts quenched at 1 atm from Raman spectroscopy : Implications for the structure of igneous melts. *Science* **208**, 1371-1373.

Zirl, D. M. and Garofalini, S. H. (1990) Structure of sodium aluminosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 2848-2856.

Table 1: Chemical analysis in wt% of studied glasses and density measurements. *: Nominal values calculated from weight measurements; the analysis of the NA75.00 was not possible with the microprobe because Na loss was observed; **: Nominal composition, this glass was not prepared, but viscosity values from Riebling (1966), Taylor and Rindone (1970) and Toplis et al., (1997a,b) were used in this study. Errors on density measurements are equal to 0.001.

	NA75.00*	NA75.02	NA75.06	NA75.09	NA75.12	NA75.15**	NA75.16
SiO_2	75.18	74.24 (0.51)	71.19 (0.54)	70.01 (0.51)	68.71(0.46)	67.91	66.89 (0.52)
Al_2O_3	0	3.40 (0.09)	10.29 (0.32)	14.60 (0.10)	12.53(0.23)	22.98	24.29 (0.55)
Na_2O	24.81	21.40 (0.52)	17.94 (0.23)	15.139 (0.34)	12.49(0.20)	9.31	8.04 (0.20)
K_2O	0	0.04 (0.04)	0.07 (0.05)	0.07 (0.02)	0.00(0.01)	0	0.04 (0.02)
CaO	0	0.02 (0.02)	0.04 (0.03)	0.02 (0.02)	0.00(0.01)	0	0.01 (0.02)
MgO	0	0.01 (0.01)	0.03 (0.03)	0.01 (0.01)	0.00(0.01)	0	0.01 (0.02)
FeO	0	0.02 (0.03)	0.05 (0.03)	0.02 (0.02)	0.00(0.01)	0	0.02 (0.02)
Sum	99.99	99.19 (0.88)	100,01 (0.30)	99.93 (0.50)	99.99 (0.40)	100	99.41 (0.50)
Al/(Al+Na)	0	0.08	0.24	0.36	0.50	0.60	0.64
d	2.430	2.415	2.402	2.374	2.369		2.374

Table 2: Viscosity measurements performed with the creep apparatus on NA75.XX glasses.

NA75.00		**NA75.02**		**NA75.06**		**NA75.09**		**NA75.12**	
T, K	***n, Pa.s***	***T, K***	***n, Pa.s***	***T, K***	***n, Pa.s***	***T, K***	***n, Pa.s***	***T, K***	***n, Pa.s***
806.7	9.12	820.1	9.07	872.1	9.42	956.5	8.80	1243.1	8.91
801.1	9.31	814.2	9.23	860.9	9.74	940.2	9.21	1227.6	9.16
794.0	9.58	798.7	9.74	851.2	10.05	930.0	9.47	1212.8	9.41
785.3	9.86	791.9	9.99	846.4	10.20	919.6	9.72	1198.6	9.65
773.6	10.32	787.1	10.16	844.4	10.23	908.9	10.00	1186.3	9.89
764.9	10.69	780.8	10.41	841.5	10.36	901.4	10.21	1171.2	10.15
754.7	11.16	776.6	10.56	841.1	10.34	898.3	10.33	1155.3	10.45
743.8	11.66	771.7	10.75	836.5	10.54	894.1	10.47	1145.2	10.65
733.7	12.17	761.1	11.20	830.9	10.70	887.6	10.64	1133.9	10.88
		746.7	11.86	820.2	11.11	877.0	10.98	1123.9	11.11
		735.6	12.43	809.3	11.53	866.9	11.27	1114.1	11.32
				803.5	11.73	856.9	11.65	1103.3	11.56
				796.5	12.04	851.4	11.86	1093.2	11.81
				788.7	12.34	845.0	12.08	1082.3	12.08
								1072.2	12.37
								1062.4	12.60

Table 3: Glass transition temperatures Tg, and A, B and T1 parameters for the TVF Eq. 1 estimated on the low-temperature viscosity data (Fig. 1 and Table 2). Uncertainties on Tg estimations are less than 0.2 K.

	NA75.00	**NA75.02**	**NA75.06**	**NA75.09**	**NA75.12**	**NA75.15**	**NA75.16**
Tg (K)	*736.9*	*744.0*	*797.1*	*847.1*	*1085.7*	*1100.8*	*1102.4*
A TVF	*-2.4585*	*-1.4730*	*-3.4234*	*-3.0428*	*-2.2034*	*-14.9827*	*-5.7498*
B TVF	*4077.1*	*3672.9*	*5734.3*	*6115.5*	*8080.5*	*29652.0*	*12054.8*
T1 TVF	*454.9*	*471.3*	*425.3*	*440.6*	*516.7*	*1.9*	*423.2*

Table 4: Cp_g, Cp_l and Adam and Gibbs parameters determined from viscosity data used in Fig. 2a. Cp_g, Cp_l, Be and $S^{conf}(Tg)$ values are in $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Ae is in log Pa.s. Cp_g values are from the model of Richet (1987), except for the NA75.12 glass data come from Richet and Bottinga (1984). Cp_l values for melts having an $X_{Al/(Al+Na)}$ ratio lower than 0.5 come from Tangemann and Lange (1998). For the NA75.12 and NA75.15 melts, data come from Richet (1982) and Richet and Bottinga (1984). The NA75.16 Cp_l is an extrapolation of the NA75.12 and NA75.15 values. Errors are given in brackets at the 2σ confidence interval. σ in the Table is the standard deviation between calculated and measured viscosities.

	NA75.00	**NA75.02**	**NA75.06**	**NA75.09**	**NA75.12**	**NA75.15**	**NA75.16**
Cp_g	*71.96*	*72.71*	*75.10*	*77.03*	*80.12*	*82.61*	*82.90*
Cp_l	*85.296*	*84.914*	*87.869*	*89.014*	*75.168 +0.0107xT**	*75.159 +0.0121xT**	*75.155 +0,0127*T$^{\phi}$*
Ae	*-1.565 (0.115)*	*-1.550 (0.059)*	*-1.508 (0.032)*	*-1.137 (0.062)*	*-1.925 (0.239)*	*-1.557 (0.190)*	*-1.411 (0.111)*
Be	*76976 (5006)*	*75301 (2783)*	*94996 (1795)*	*96258 (3576)*	*127800 (12660)*	*87297 (6116)*	*84646 (4023)*
$S^{conf}(Tg)$	*7.71 (0.46)*	*7.47 (0.25)*	*8.82 (0.15)*	*8.65 (0.29)*	*8.47 (0.70)*	*5.85 (0.33)*	*5.73 (0.23)*
σ	*0.03*	*0.02*	*0.01*	*0.02*	*0.04*	*0.02*	*0.02*

Table 5: Raman shift of observed bands' maxima (**v**) and shoulders (**s**) on raw spectra in cm^{-1}. *: Some well-defined bands in particular spectra are only shoulder in another spectra, therefore we indicated them (in their "shoulder" shape) with a * in the table. Errors are given in brackets at the 2σ confidence interval.

	NA75.00	**NA75.02**	**NA75.06**	**NA75.09**	**NA75.12**	**NA75.16**
v1	69.0 (1.8)	69.0 (3.5)	69.0 (1.5)	80.5 (1.5)	70.0 (1.5)	78.0 (1.6)
v2	-	-	-	-	455.0* (2.0)	455.0 (1.5)
v3	538.4 (0.9)	538.2 (1.3)	493.9 (1.5)	495.9 (1.1)	482.5 (0.7)	497.0 (2.0)
v4a	-	-	573.0 (2.0)	580.3 (2.0)	573.7 (1.0)	-
v4b	595.8 (1.2)	593.1 (2.0)	594.0* (2.0)	600.0* (2.0)	590.2* (1.5)	592.0 (2)
v5	781.6 (0.7)	780.4 (1.4)	781.9 (0.9)	796.0 (1.5)	795.0 (1.5)	799.0 (1.5)
s6	-	-	-	814.0 (3.0)	816.0 (3.0)	825.0 (3.0)
v7	948.6 (1.2)	946.8 (1.4)	950.4 (1.2)	-	-	-
s8	-	-	-	-	995.0 (5.0)	997.0 (5.0)
v9	1098.4 (1.5)	1095.1 (1.5)	1086.2 (1.0)	1090.0 (2.0)	1107.0 (3.0)	1120.0 (2.0)

Table 6: Raman shift (cm^{-1}), Full-Width at Half Maximum Height (FWHM, cm^{-1}) and Intensity (relative, the intensity maximum of the 1100 cm^{-1} band was normalized to 100 before deconvolution) of bands used for deconvolution of spectra. Errors are given in brackets at the 1σ confidence interval.

	NA75.00	NA75.02	NA75.06	NA75.09	NA75.12	NA75.16
Raman shift						
v5	958.5 (0.5)	960.7 (0.5)	960.4 (2.1)	969.7 (2.7)	-	-
v6 a	1064.2 (1.2)	1056.8 (2.2)	1011.4 (2.7)	1002.4 (3.0)	997.77 (0.9)	1008.4 (2.6)
v6 b	1098.7 ((0.3)	1092.6 (0.5)	1069.4 (0.6)	1052.4 (0.9)	-	-
v6 c	1143 (0.9)	1130.6 (1.1)	1109.7 (0.7)	1100.5 (1.6)	1103 (1.1)	1115.3 (2.5)
v6 d	1151.6 (1.8)	1160.7 (1.9)	1166.3 (1.7)	1169.2 (1.7)	1174.4 (1.6)	1186.8 (2.1)
FWHM						
v5	62.1 (0.9)	62.6 (0.7)	67.0 (1.7)	72.4 (2.9)	-	-
v6 a	79.5 (1.4)	80.6 (2.3)	65.5 (3.4)	57.8 (3.8)	91.8 (1.0)	96.6 (2.9)
v6 b	53.8 (0.4)	57.8 (0.4)	69.1 (1.9)	63.9 (3.3)	-	-
v6 c	54.8 (1.3)	64.7 (1.4)	75.7 (1.7)	88.3 (2.9)	117.2 (3.2)	120.4 (7.1)
v6 d	88.8 (1.6)	78.6 (1.2)	73.4 (1.2)	77.9 (1.5)	72.5 (3.7)	72.9 (5.2)
Intensity						
v5	4.18 (0.04)	4.62 (0.05)	7.3419 (0.51)	9.57 (1.05)	-	-
v6 a	25.55 (0.65)	21.972 (1.02)	12.894 (1.15)	11.37 (1.80)	43.09 (1.03)	41.72 (2.46)
v6 b	73.36 (0.96)	69.32 (0.97)	58.17 (0.96)	35.185 (4.95)	-	-
v6 c	25.79 (1.38)	35.01 (1.71)	61.27 (1.36)	84.98 (2.29)	94.67 (0.91)	91.19 (3.16)
v6 d	12.55 (0.95)	10.31 (0.87)	16.38 (1.12)	22.06 (1.58)	19.31 (3.16)	28.19 (6.16)

Table 7: ^{27}Al mean NMR parameters retrieved from the simulation of the experimental spectra using a Czjzek model. Values in italic where not optimized during the fitting process.

	NA75.00	NA75.02	NA75.06	NA75.09	NA75.12	NA75.16
δ_{iso} (ppm)						
$Al^{[4]}$	-	60.4	60.4	60.3	60.4	60.1
$Al^{[5]}$	-	-	-	-	-	40.2
$Al^{[6]}$	-	-	-	-	-	19.1
$\Delta\delta_{iso}$ (ppm)						
$Al^{[4]}$	-	5.9	10.4	10.8	10.7	12.0
$Al^{[5]}$	-	-	-	-	-	*15.0*
$Al^{[6]}$	-	-	-	-	-	*15.0*
C_Q (MHz)						
$Al^{[4]}$	-	4.43	4.55	4.60	4.86	6.11
$Al^{[5]}$	-	-	-	-	-	*9.00*
$Al^{[6]}$	-	-	-	-	-	*9.00*
Population						
$Al^{[4]}$	-	98	99	99	100	75
$Al^{[5]}$	-	-	-	-	-	22
$Al^{[6]}$	-	-	-	-	-	3

Fig. 1: a) Viscosity (log Pa.s) of NA75.XX products reported depending on the reciprocal temperature (K^{-1})(see Tables 1 and 2 for data and glass chemistry). NA75.15 and NA75.16 data came from Taylor and Rindone (1970), and others data are from this study. b) Glass transition temperature determined from viscosity curves (*Tg* is for $\eta = 10^{12}$ Pa.s) and $S^{conf}(Tg)$ reported as a function of the *Al/(Al+Na)* ratio (mol%Al_2O_3/(mol%Al_2O_3+mol%Na_2O). Lines between points are guides for the eyes. When not represented, errors are smaller than symbol sizes.

Fig. 2: a) Viscosity data of figure 1 at low temperature combined to the high temperature data from Bockris (1955, NA75.00 melt), Riebling (1966, NA75.06, NA75.09, NA75.16), Riebling (1966) and Urbain et al. (1982)(NA75.12) and Toplis et al., (1997b, NA75.15). HT viscosities of NA75.02 melt were determined using a linear interpolation between data of Bockris (1955) and Riebling (1966); Lines are TVF fits made on the entire temperature range; b) Viscosity of melts reported depending on Tg/T. This representation highlights the strong or fragile character of a melt according to Angell (1991). Errors are smaller than symbol sizes.

Figure 3: Raw raman spectra of NA75.XX glasses. Arrows indicate some interesting evolutions discussed in the text. D_1 and D_2 refer to respectively the signal of four- and three-membered rings.

Figure 4: Deconvolution of the 850-1300 cm^{-1} frequency range of Long-corrected Raman spectra of NA75.XX products. Bands near 950, 1100, 1150 and 1200 cm^{-1} in the NA75.00 Raman spectra are related to Q^2, Q^3, $Q^{4,II}$ and $Q^{4,I}$ tetrahedral units (see text for further explanations and attributions). The 1150 cm^{-1} is related to the stretching T_2 vibrational mode of TO_2 units.

Figure 5: Raman relative areas of bands (1 is the sum of all areas) used to fit the region 4 (850-1300 cm^{-1}) of Long-corrected Raman spectra, reported as a function of the *Al/(Al+Na)* ratio. Dotted lines between points came from interpolation of data, in order to serve as eyeguides.

Fig. 6: a) 1D ^{27}Al NMR spectra of NA75.XX products. b) 1D ^{23}Na NMR spectra of NA75.XX products. c) 1D ^{29}Si NMR spectra of NA75.XX glasses. The peak close to -91ppm observed on the NA75.00 spectra indicates the occurrence of $Q^3_{(0Al)}$ units, whereas the shoulder at -105 ppm indicates the presence of $Q^4_{(0Al)}$ units. When *Al/(Al+Na)* increases, frequency and shape evolutions indicates the evolution of the structure toward a network which contains only $Q^4_{(mAl)}$ species.

Fig. 7: Deconvolution of the ^{29}Si NMR spectra shown in Fig. 6C, showing the two and three-sites simulations for NA75.00 and NA75.02 respectively (experimental spectra in black, simulation in red dashed lines, individual $Q^3_{(0Al)}$, $Q^4_{(0Al)}$ and $Q^4_{(1Al)}$ component in green, purple and yellow continuous lines respectively). Vertical lines report the position of $Q^3_{(0Al)}$, $Q^4_{(0Al)}$ in the NA75.00 glass and the expected position of $Q^4_{(1Al)}$.

Fig. 8: a) δ_{ISO} ^{23}Na (black circles), second momentum M_2 of ^{29}Si (red triangles) and quadrupolar coupling C_Q of ^{27}Al (blue square) represented as a function of the $X_{Al/(Al+Na)}$ ratio. b) $Be/S^{conf}(Tg)$ (black squares) and Raman area ratio of Q^4 ($Q^{4,I}$+$Q^{4,II}$) bands over ΣQ^n bands (red diamonds). When not visible, errors are smaller than symbol sizes.

Fig. 9: Exchange of NBOs (top) and BO (bottom) through the dynamic transformation of $Al^{[4]}$ into $Al^{[5]}$. The arrow indicates the time t. In red, BO atoms; in orange, NBO atoms; in purple, Na^{+} ion; in pink, BO atoms surrounding an $Al^{[5]}$ or $Si^{[5]}$ unit; in blue, Si or Al atom. At the bottom, the exchange of BO implies the presence of three-fold coordinated oxygen atoms, as indicated by three black dotted lines. See text for explanations.

Figure 1a

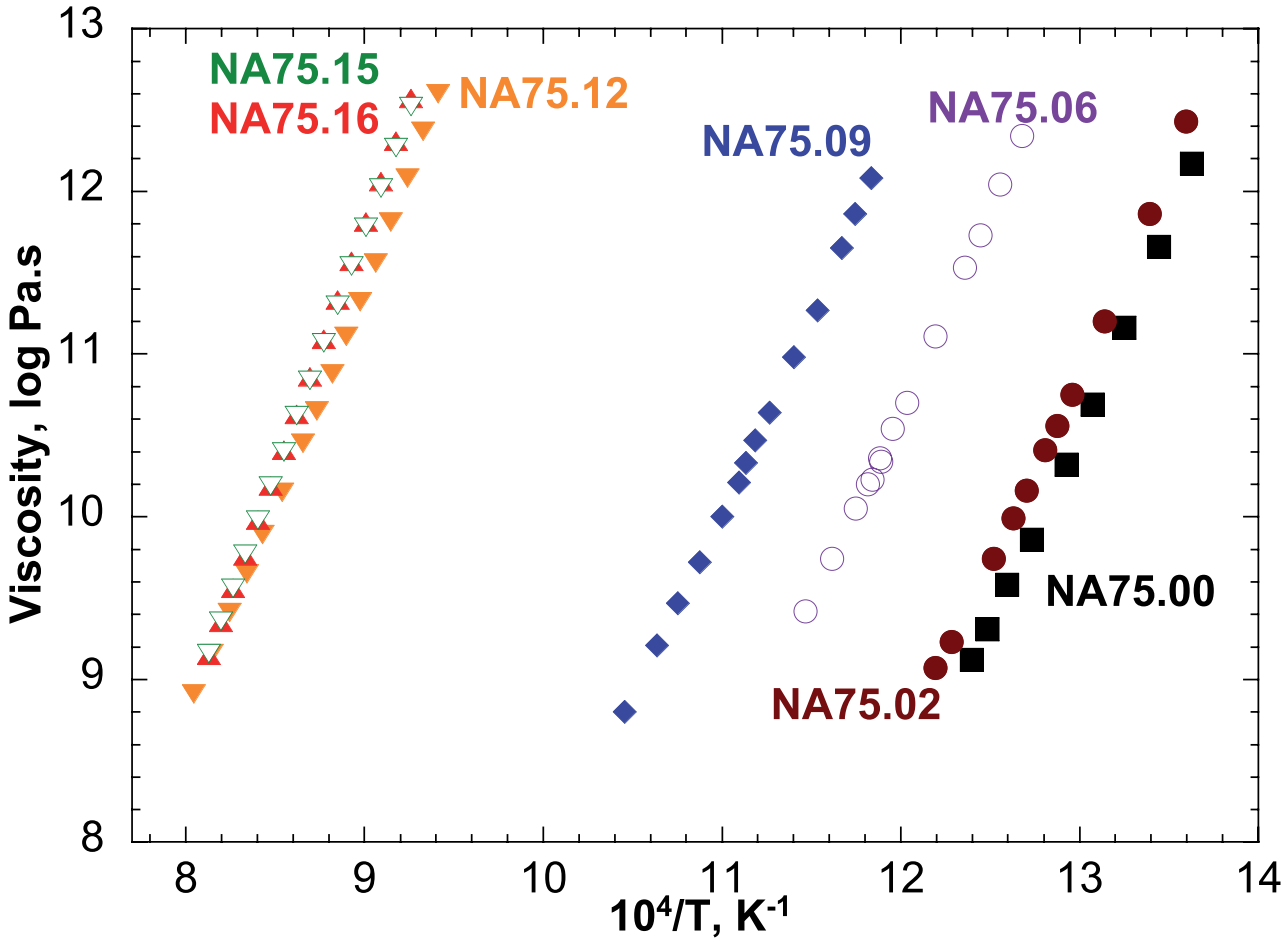

NA75.15
NA75.16
NA75.12
NA75.09
NA75.06
NA75.00
NA75.02
Viscosity, log Pa.s
10⁴/T, K⁻¹
13
12
11
10
9
8
8
9
10
11
12
13
14

Figure 1b

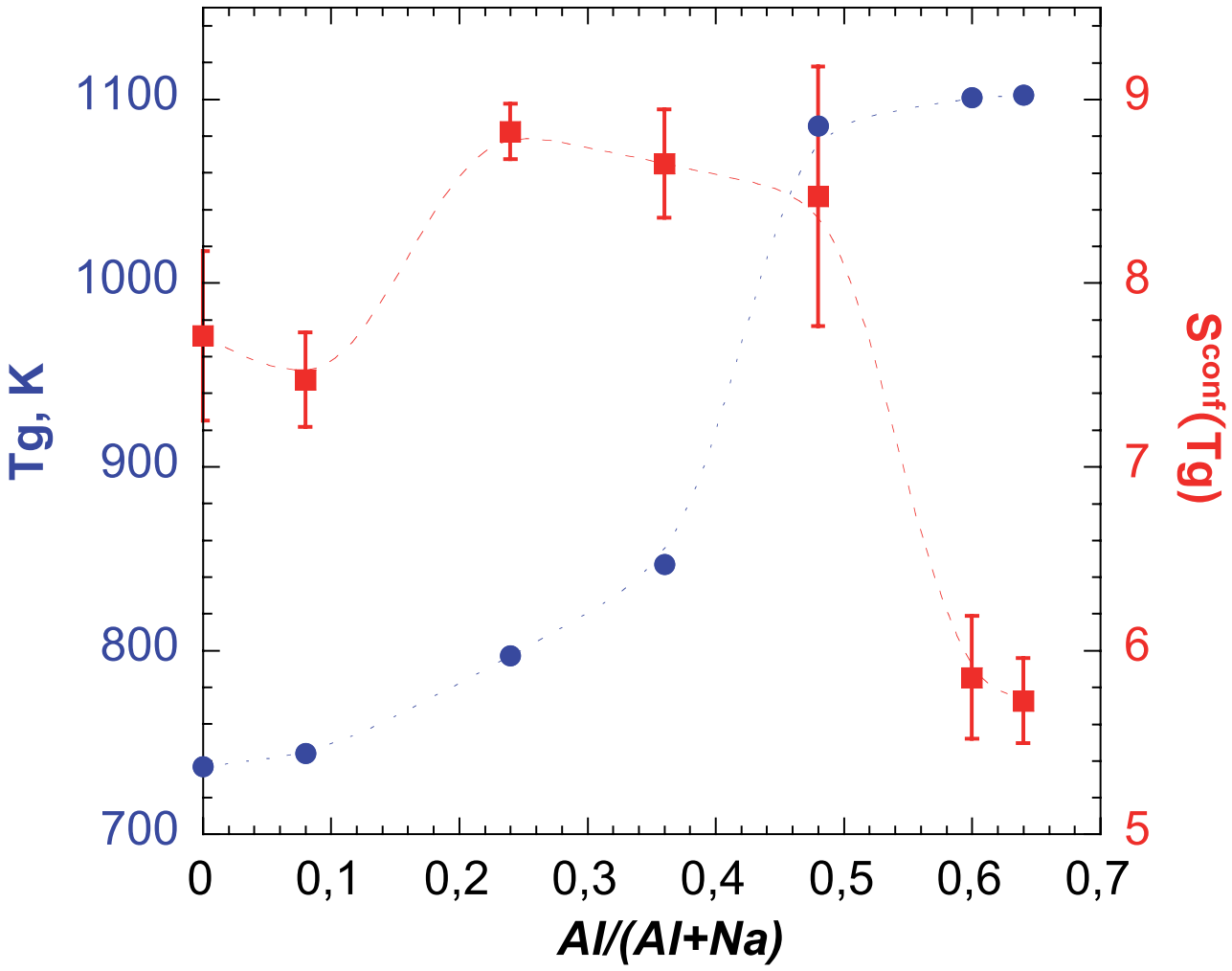

Tg, K
1100
1000
900
800
700
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
Al/(Al+Na)
9
8
7
6
5
Sconf(Tg)

Figure 2a

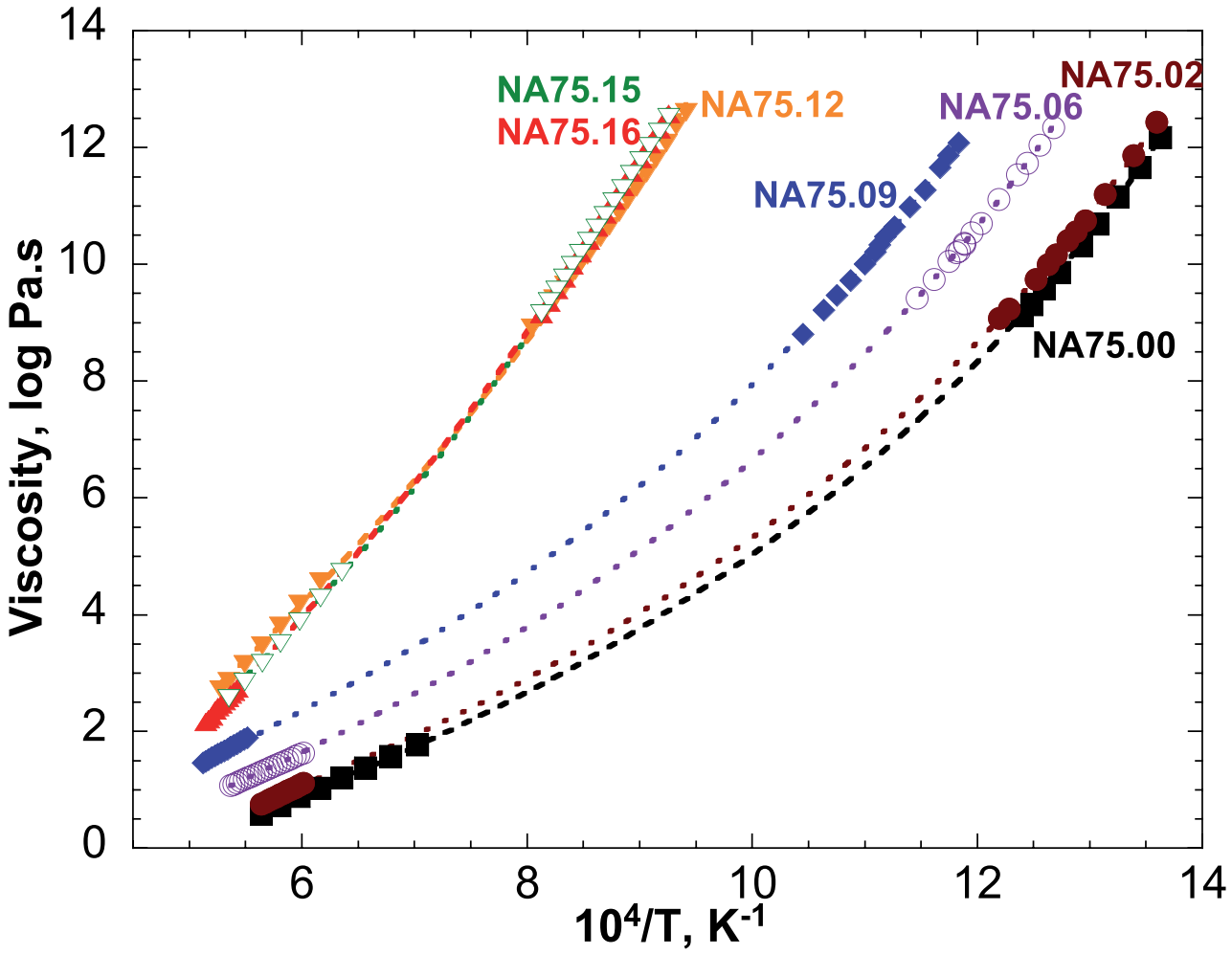

Viscosity, log Pa.s
10^4/T, K^{-1}
NA75.15
NA75.16
NA75.12
NA75.09
NA75.06
NA75.02
NA75.00

Figure 2b

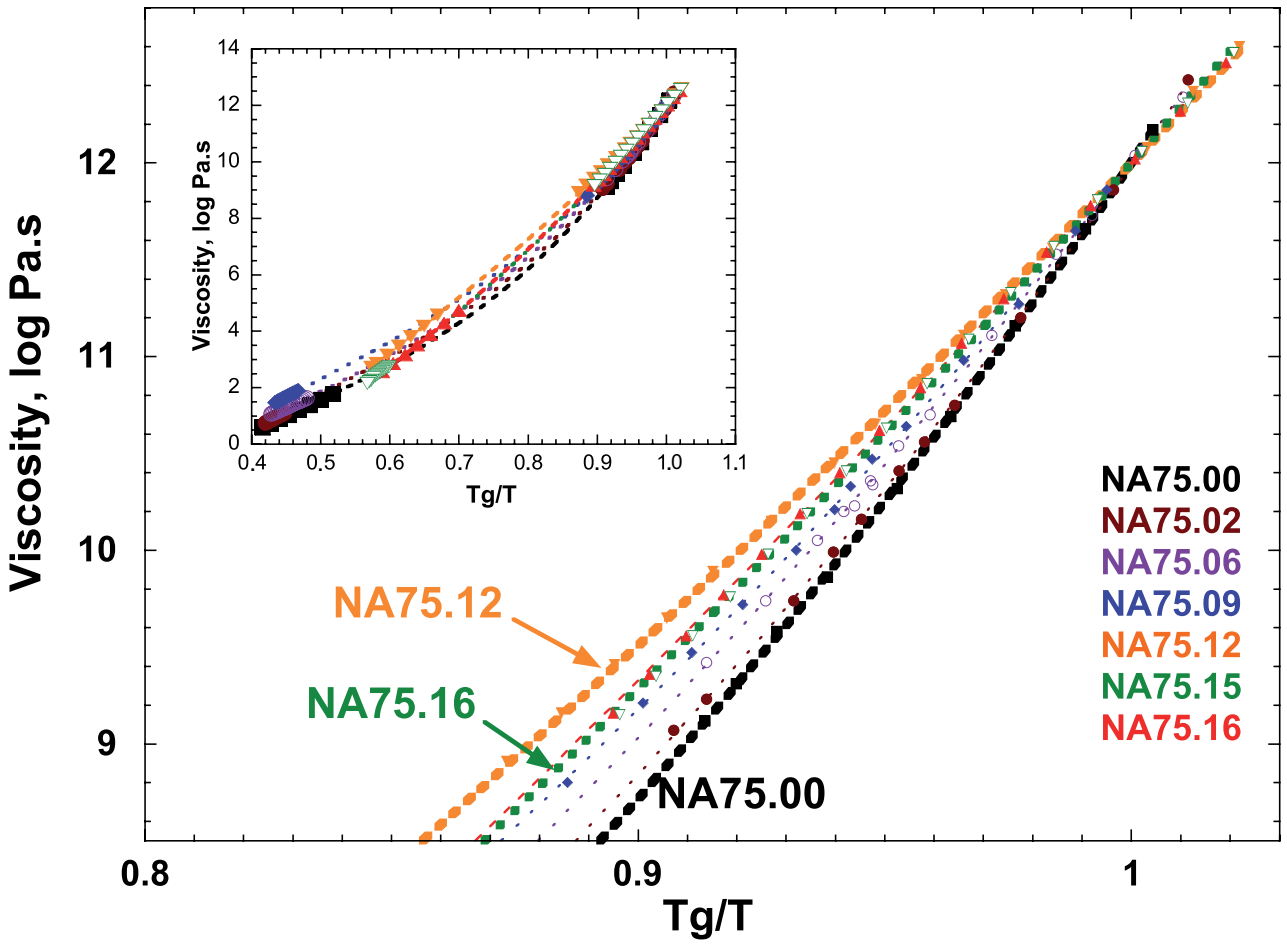

Viscosity, log Pa.s
Tg/T
NA75.00
NA75.02
NA75.06
NA75.09
NA75.12
NA75.15
NA75.16
NA75.12
NA75.16
NA75.00
Viscosity, log Pa.s
Tg/T

Figure 3

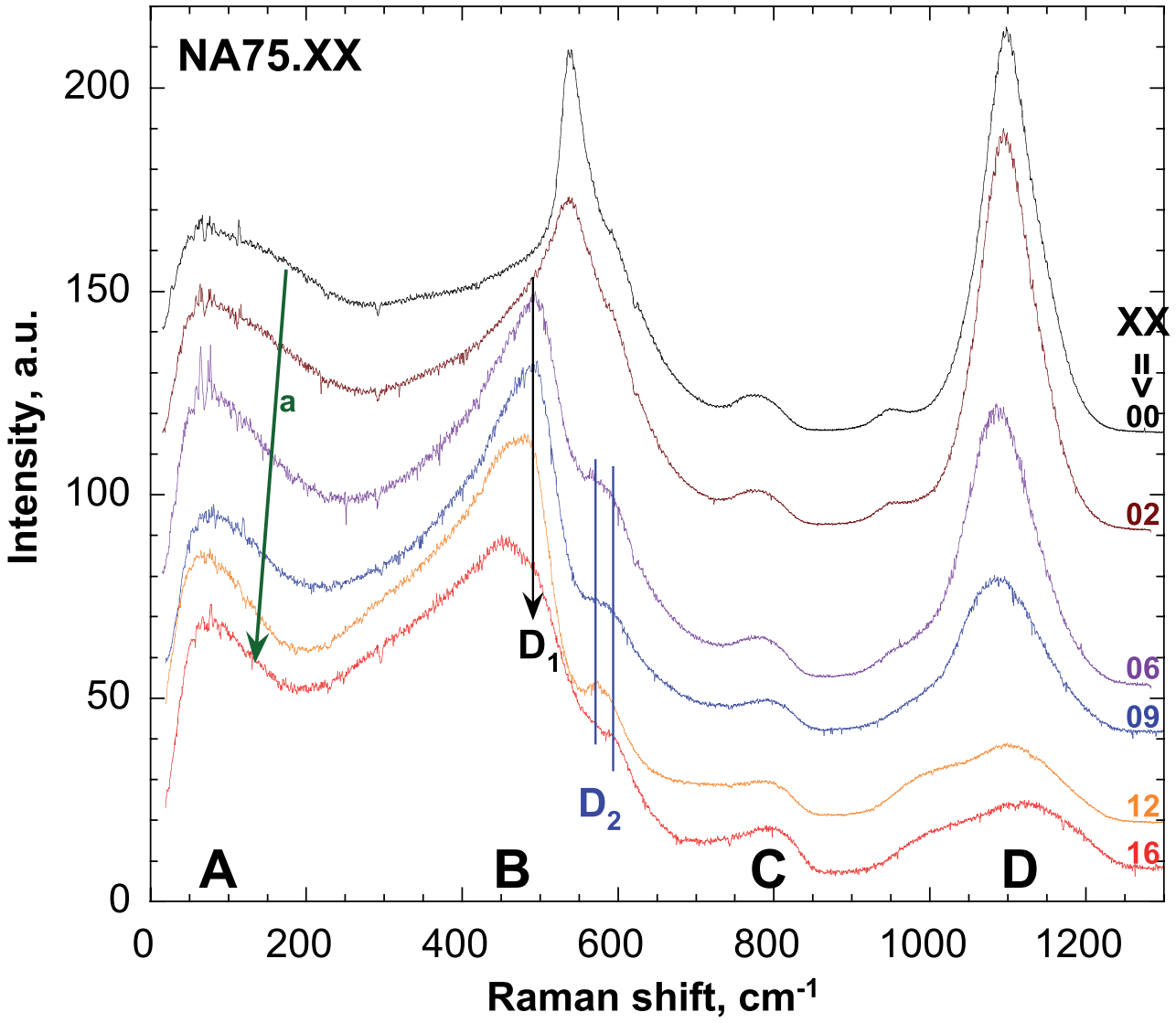

NA75.XX
Intensity, a.u.
Raman shift, cm-1
0
50
100
150
200
0
200
400
600
800
1000
1200
A
B
C
D
a
D1
D2
XX
II
V
00
02
06
09
12
16

Figure 4

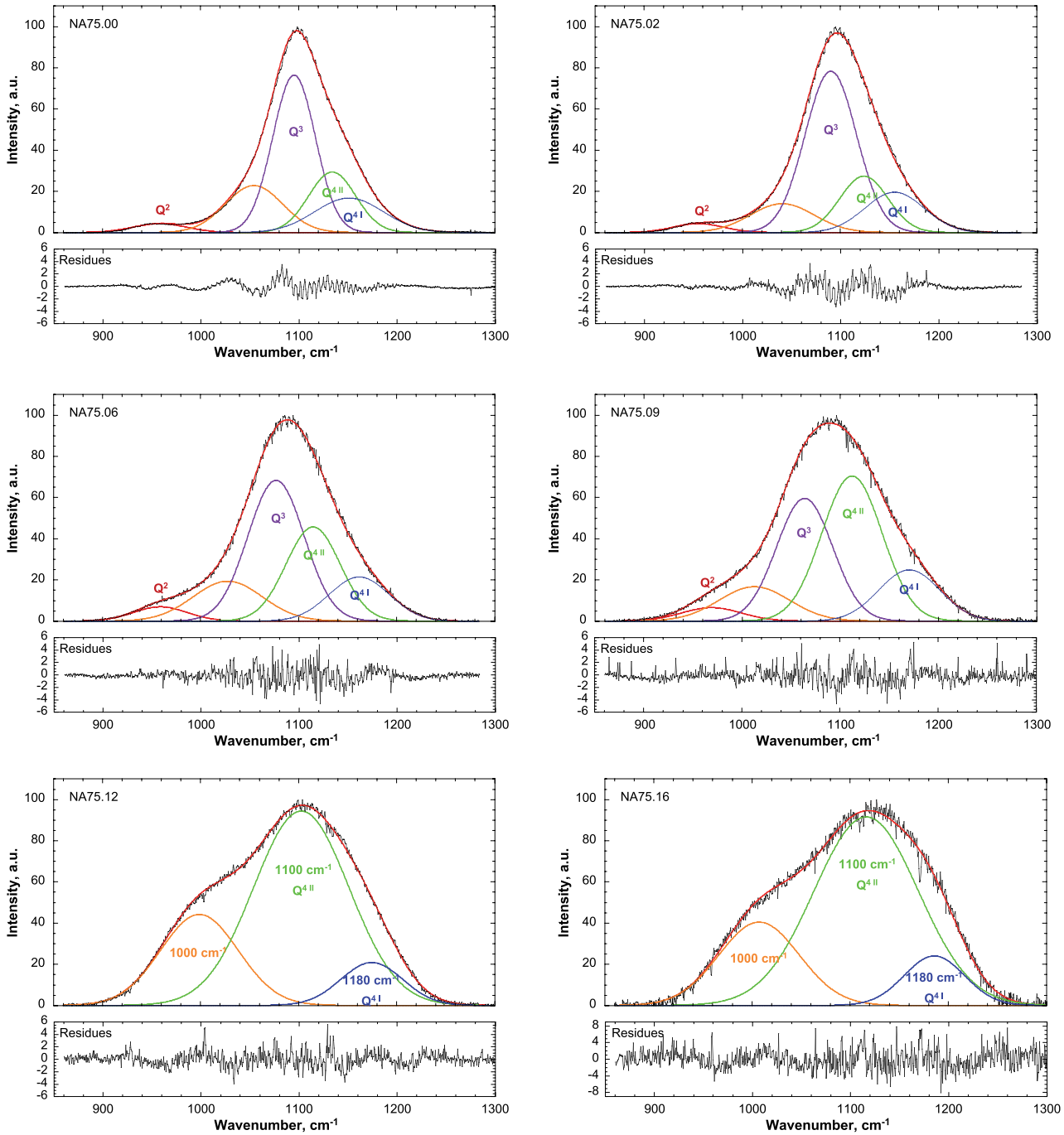

NA75.00
NA75.02
NA75.06
NA75.09
NA75.12
NA75.16
Intensity, a.u.
Residues
Wavenumber, cm-1
Q2
Q3
Q4 II
Q4 I
1000 cm-1
1100 cm-1
1180 cm-1

Figure 5

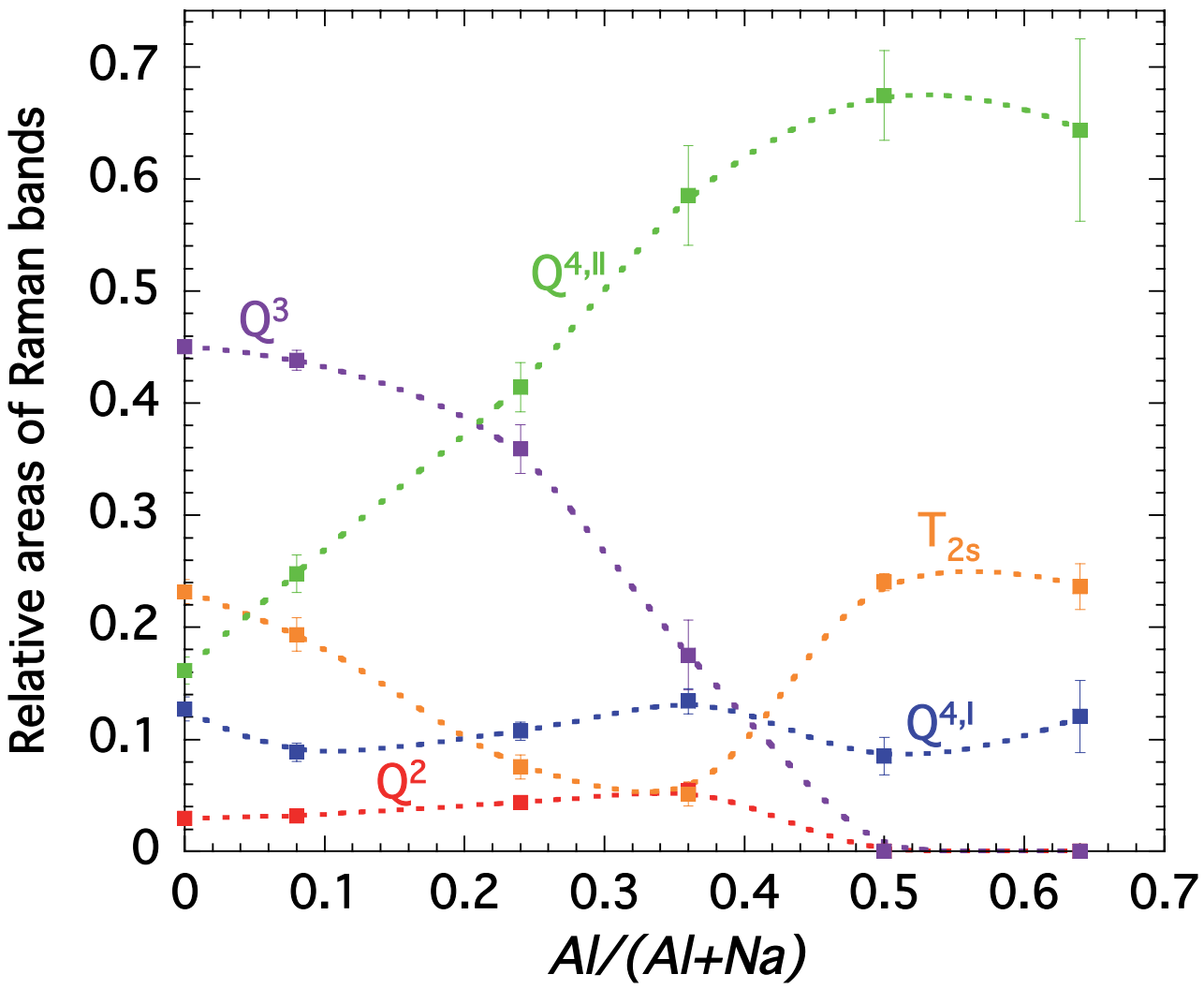

Relative areas of Raman bands
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Al/(Al+Na)
Q3
Q4,II
T2s
Q4,I
Q2

Figure 6a

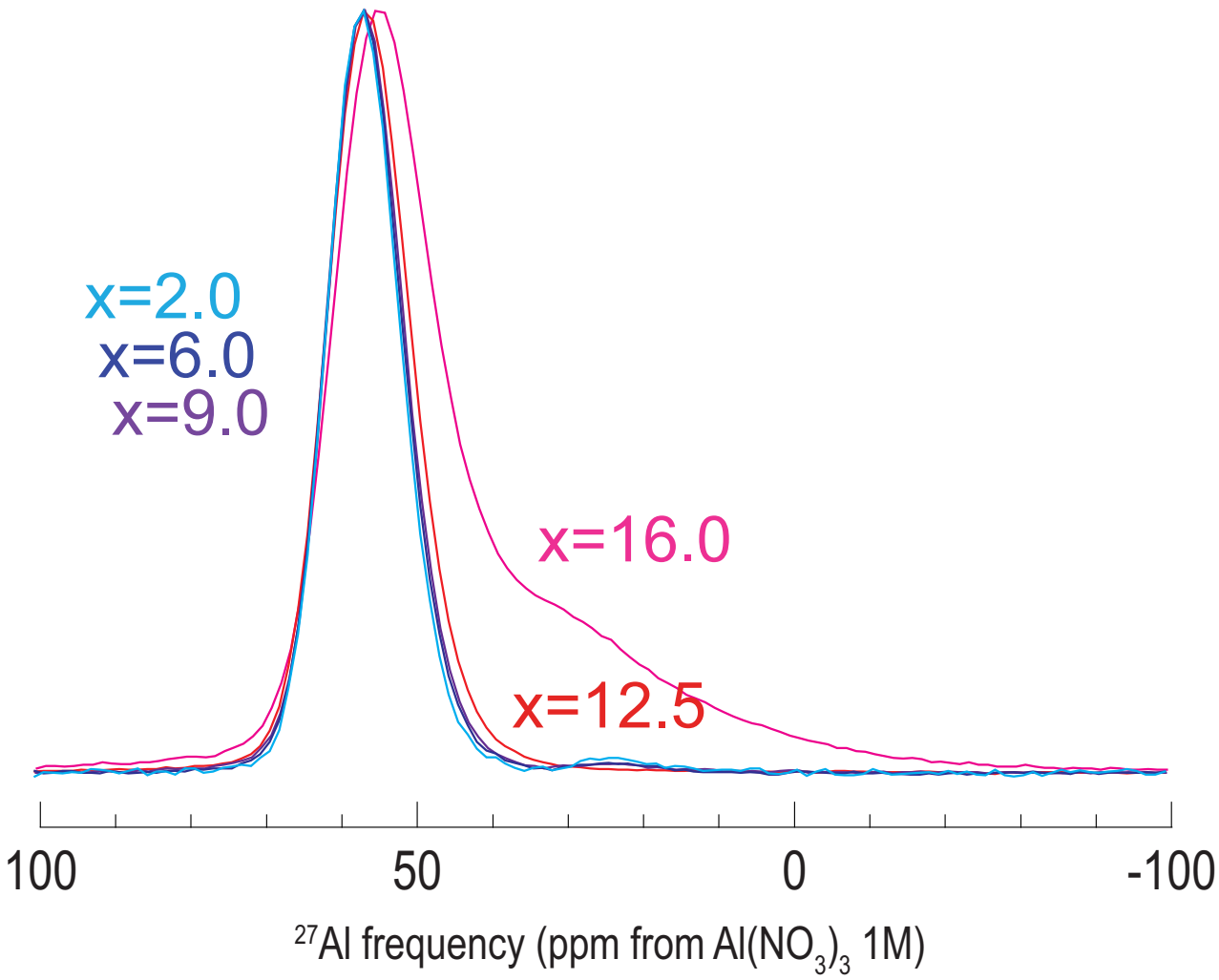

x=2.0
x=6.0
x=9.0
x=16.0
x=12.5
100
50
0
-100
^{27}Al frequency (ppm from Al(NO$_3$)$_3$ 1M)

Figure 6b

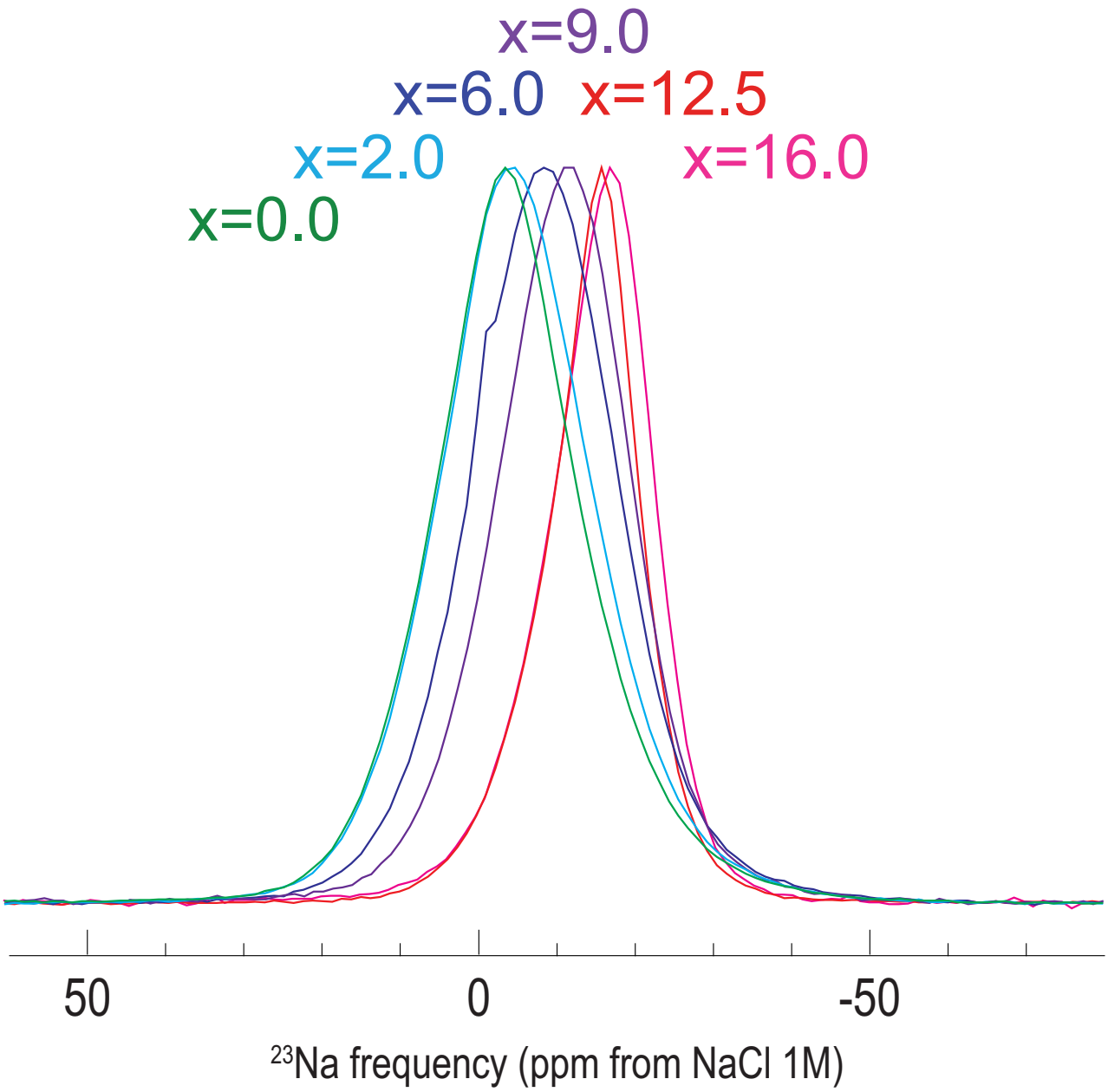

x=9.0
x=6.0
x=12.5
x=2.0
x=16.0
x=0.0
50
0
-50
23Na frequency (ppm from NaCl 1M)

Figure 6c

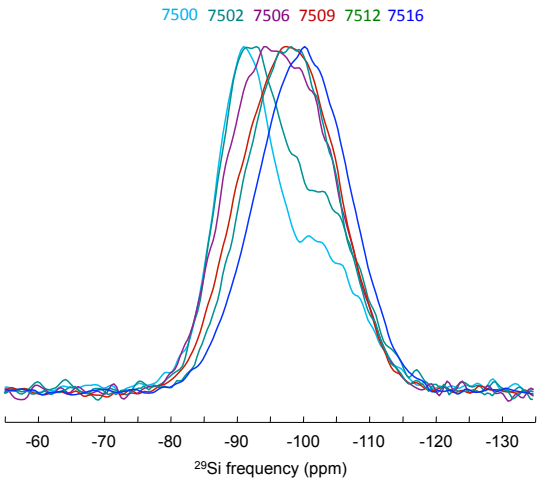

7500 7502 7506 7509 7512 7516
-60 -70 -80 -90 -100 -110 -120 -130
29Si frequency (ppm)

Figure 7

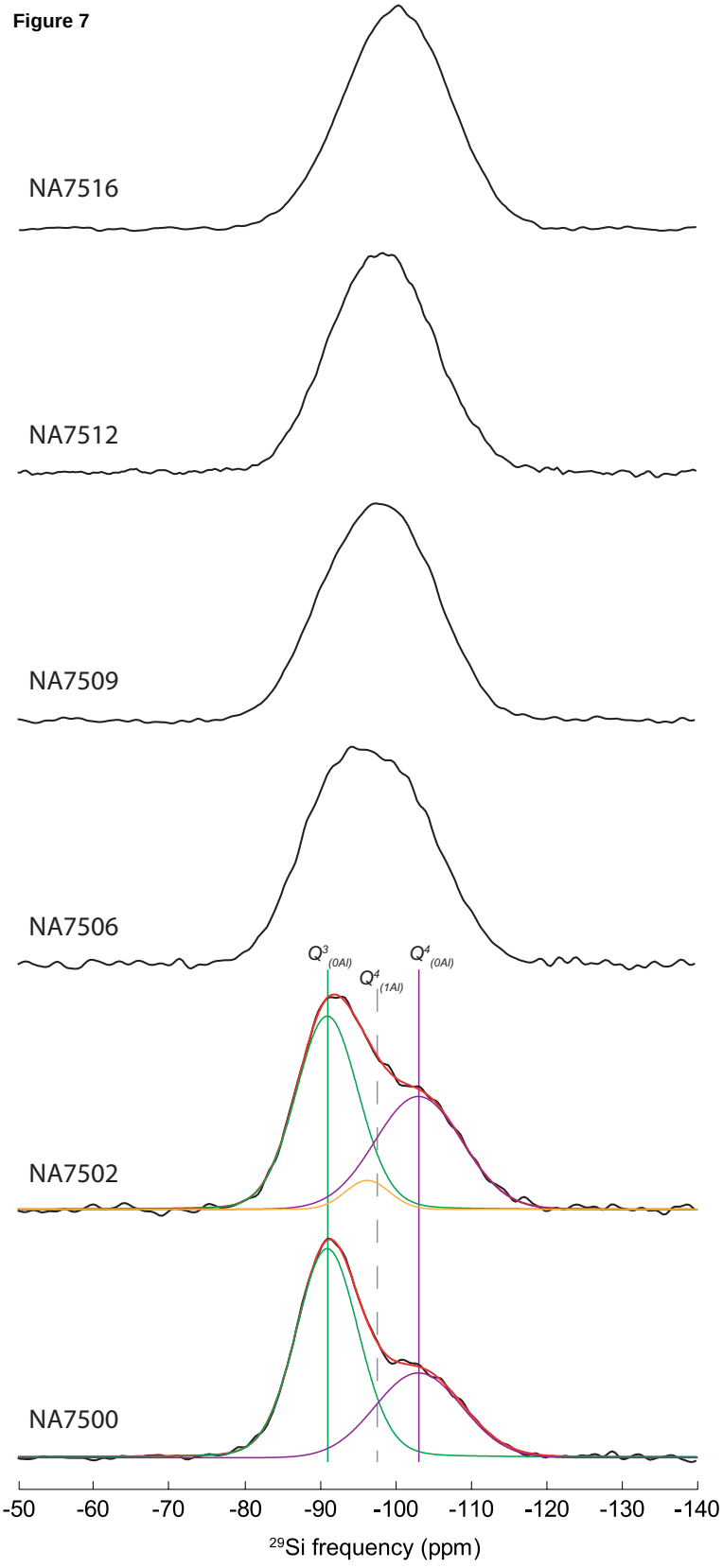

NA7516
NA7512
NA7509
NA7506
$Q^3_{(0Al)}$
$Q^4_{(1Al)}$
$Q^4_{(0Al)}$
NA7502
NA7500
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
^{29}Si frequency (ppm)

Figure 8a

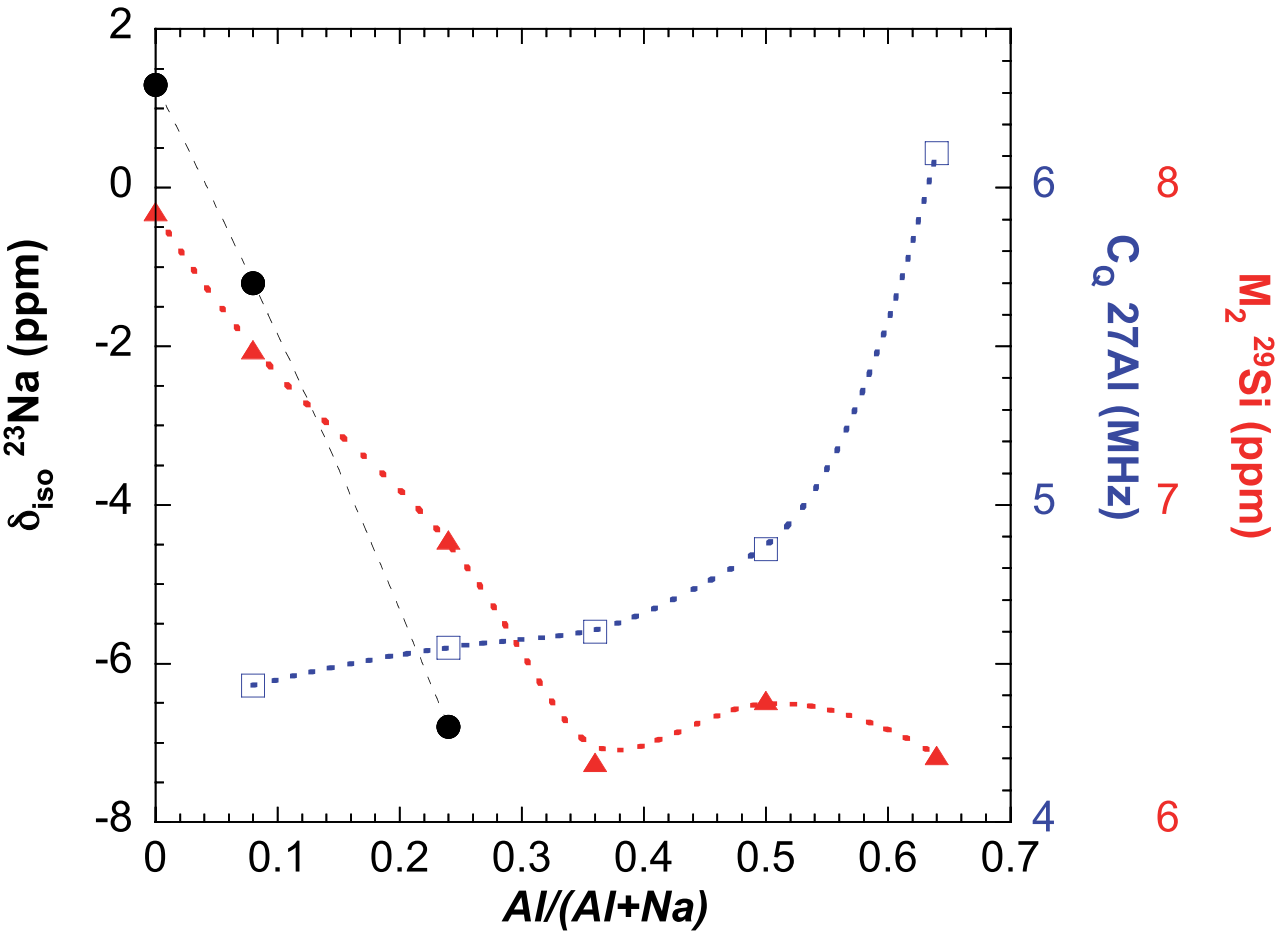

2
0
-2
-4
-6
-8
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Al/(Al+Na)
δiso 23Na (ppm)
6
5
4
CQ 27Al (MHz)
8
7
6
M2 29Si (ppm)

Figure 8b

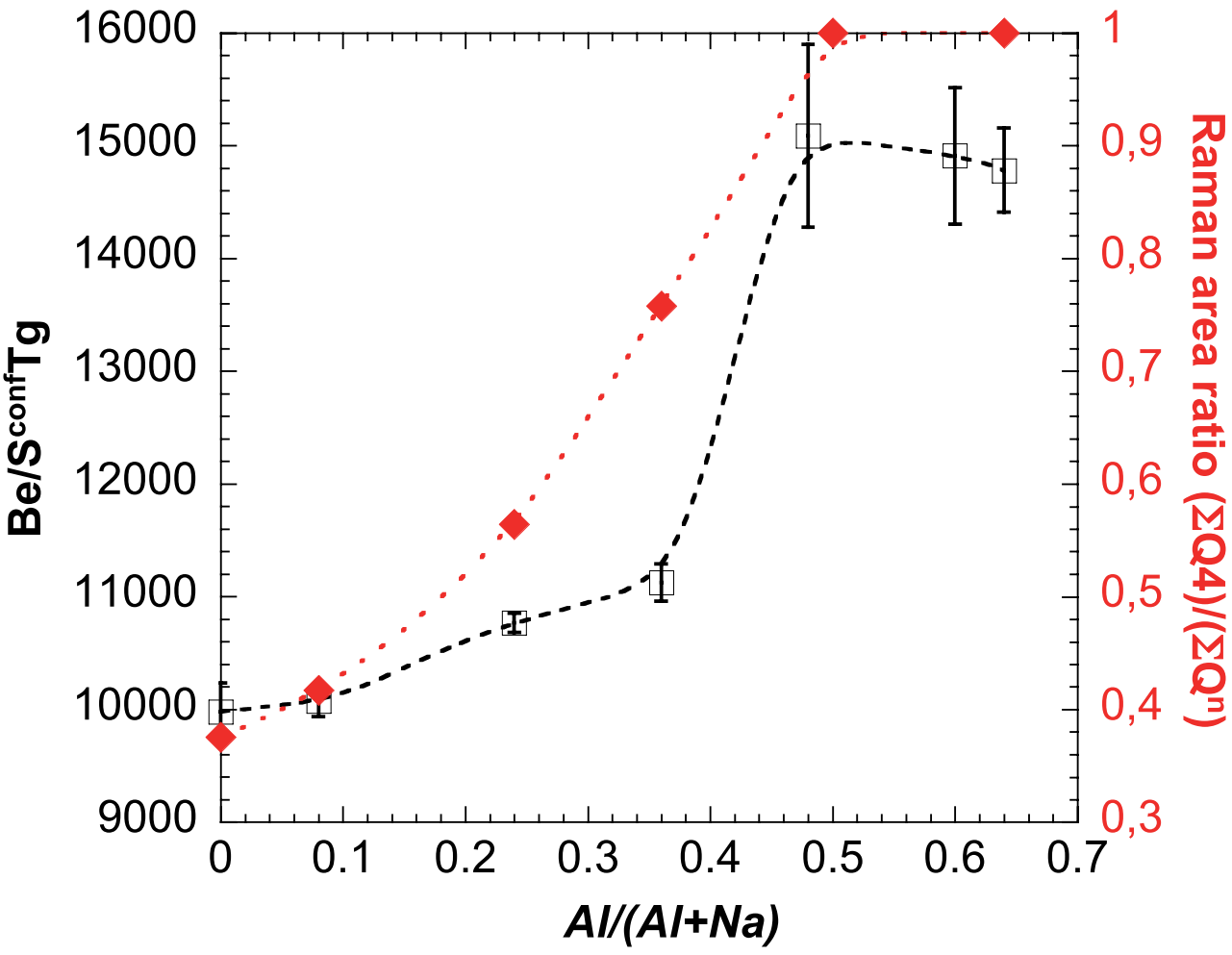
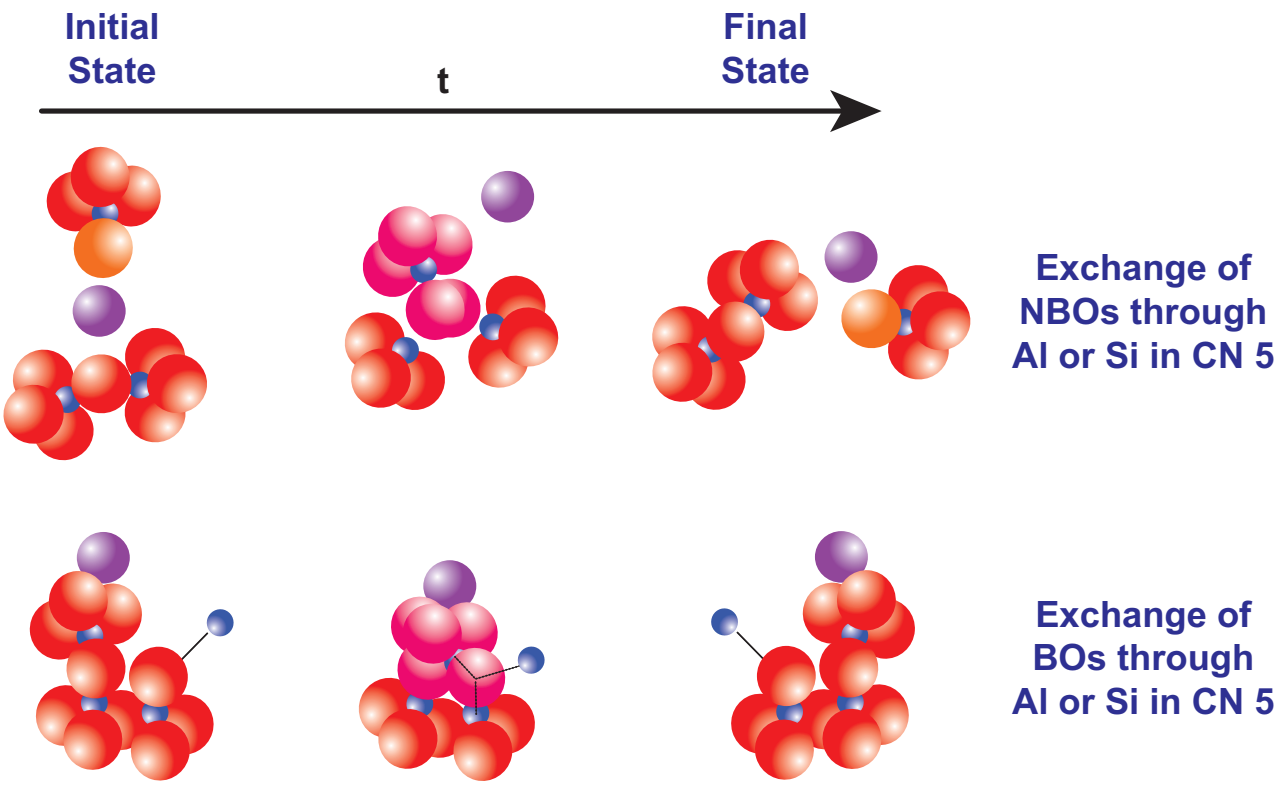

16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
Be/S^conf Tg
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
Raman area ratio (ΣQ4)/(ΣQ^n)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Al/(Al+Na)

Figure 9


Initial State
t
Final State
Exchange of NBOs through Al or Si in CN 5
Exchange of BOs through Al or Si in CN 5

4.2.2 Remarques complémentaires : RMN à haute température

L'article présenté dans la sous-section précédente montre que le rapport Al/(Al+Na) affecte fortement propriétés et structures des aluminosilicates fondus et vitreux. Les données RMN acquises sur les verres nous ont montré que lorsque Al/(Na+Al) augmente : -i) les distances Na-O augmentent, en accord avec une augmentation de la coordinence du Na ; celui-ci devient compensateur de charge de l'Al ; -ii) l'Al est incorporé dans le réseau en CN 4 dans les régions les plus polymérisées du réseau aluminosilicaté ; -iii) et lorsque Al/(Al+Na) > 0.5, on observe une augmentation de la proportion de l'Al en CN 5. La présence d'$^{[5]}$Al dans les verres peralumineux semble liée au déficit de cations Na^+ pour compenser la charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$. Ces compositions peralumineuses fondues ont une fragilité plus forte que les tectosilicates fondus, mais aussi des Tg plus élevées. Ceci semble indiquer que l'$Al^{[5]}$ joue un rôle d'espèce transitoire à haute température, favorisant la mobilité du réseau, alors qu'à Tg il semble favoriser la connectivité du réseau (Neuville *et al.* , 2008b). Nous avons de plus indiqué qu'une augmentation de la concentration de l'$Al^{[5]}$ à haute température, comme observé dans les aluminosilicates de Lanthane et d'Yttrium (Florian *et al.* , 2007) ou de calcium (Neuville *et al.* , 2008b), pourrait permettre la mobilité des réseaux fortement polymérisés. Ceci pourrait de plus expliquer la dépendance à la température de la capacité calorifique des aluminosilicates fondus présentant un rapport Al/(Al+Na) ≥ 0.5.

Pour compléter cette étude, nous avons acquis des spectres RMN 1D statique de l'^{27}Al et du ^{23}Na de 20 à 1300°C sur les produits NA75.02, NA75.06, NA75.09, NA75.12 et NA75.16. Les expériences et traitements des spectres ont été effectués par Pierre Florian au CEHMTI-CNRS Orléans. Les études RMN précédentes, portant sur la structure des aluminosilicates et silicates de sodium en fonction de la température, ont montré que les cations Na^+ sont mobiles à basse température dans les verres, produisant un affinement et un déplacement des raies RMN du ^{23}Na (Liu *et al.* , 1987; George & Stebbins, 1996). Les données acquises confirment ces précédents observations (Fig. 4.1). En combinant nos mesures avec celles effectuées par George & Stebbins (1996) à un champ magnétique différent (9.4T) sur les compositions NA75.06 et NA75.12, il nous a été possible de retrouver le vrai déplacement chimique isotropique (Fig. 4.3). On observe que celui-ci diminue jusqu'à 800-900°C, température à partir de laquelle les mesures effectuées sur les deux champs magnétiques différents se rencontrent. La légère pente de -0.24ppm/100°C, observée entre 300 et 900 °C, est comparable à celle de -0.52 ppm/100°C observée dans de l'Albite cristalline, et attribuée à la dilatation thermique (George & Stebbins, 1995). Ceci indique que le déplacement chimique du ^{23}Na est contrôlé par la dilatation thermique, et que son environnement moyen n'est pas affecté par la température. On remarque de plus que, à haute température, le déplacement chimique du Na diminue lors de l'ajout d'Al. Ceci confirme les observations effectuées dans les verres, montrant une augmentation des distances Na-O corrélée à une augmentation de la coordinence de Na. Comme l'environnement moyen du Na ne change pas avec la température, nous pouvons donc conclure que celle-ci n'affecte pas les proportions de Na en tant que modificateur ou compensateur de charge pour une composition donnée.

Les spectres de l'^{27}Al des produits NA75.XX évoluent de deux façons différentes en fonction de la température. Pour les compositions ayant un rapport Al/(Al+Na) < 0.5, on observe que les raies s'affinent et deviennent Lorentziennes lorsque la température augmente, avec une FWHM d'approxima-

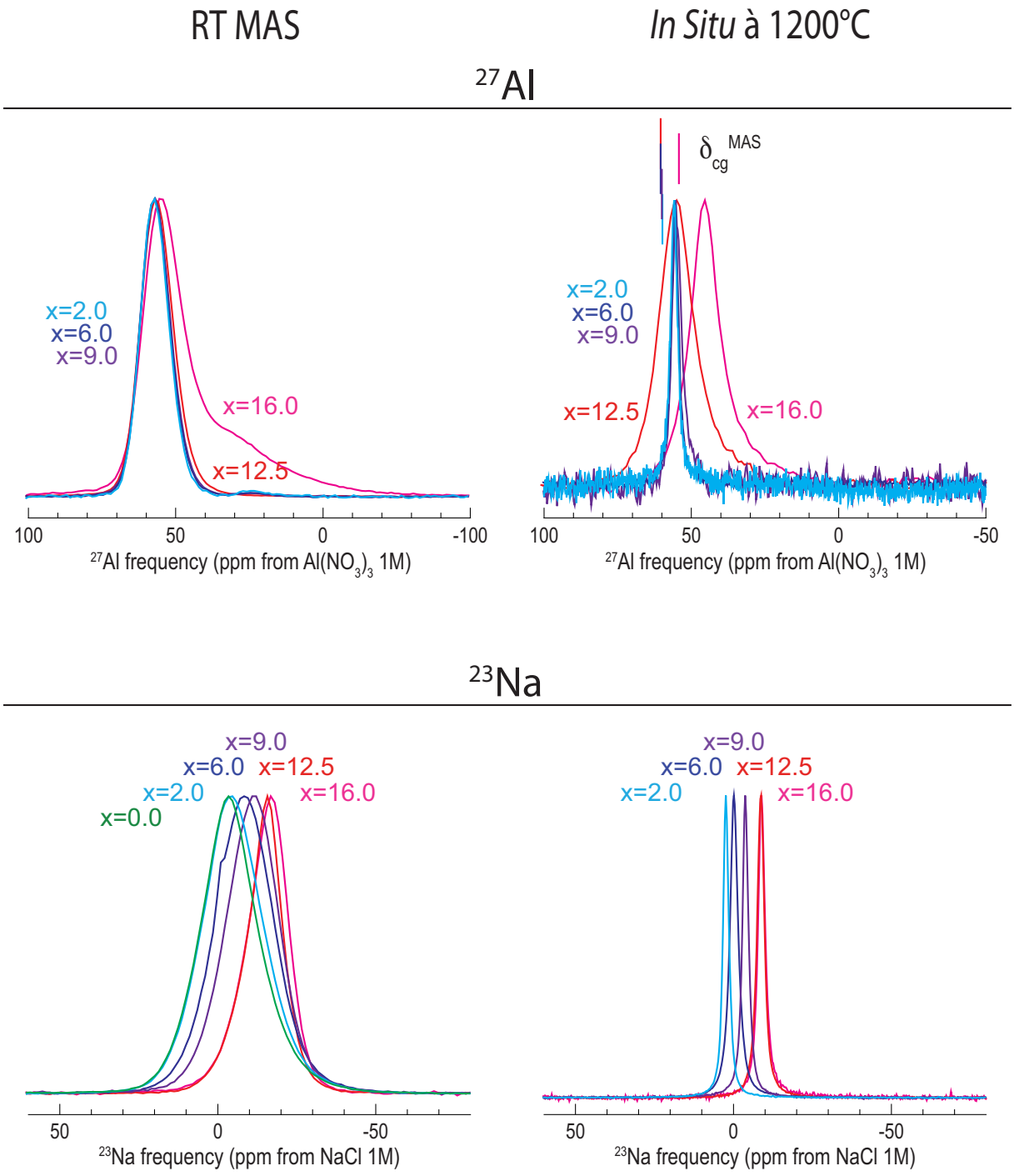


FIGURE 4.1: Spectres RMN 1D MAS du ^{23}Na et du ^{27}Al des compositions NA75.x, effectués sur les verres à 20°C et les liquides à 1200°C.

tivement 500 MHz dans les liquides, et leurs déplacements chimiques deviennent légèrement plus faibles (Fig. 4.1). Pour Al/(Al+Na) $\geq$ 0.5, les raies se déplacent vers des fréquences plus faibles à haute température, et restent larges et non Lorentziennes. Ceci est particulièrement visible sur le spectre RMN du NA75.16 (Fig. 4.1).

Ces deux comportements sont aussi visibles lorsque l'on observe les déplacements chimiques des raies des spectres ^{27}Al RMN 1D MAS (Fig. 4.2). Pour Al/(Al+Na) $<$ 0.5, δ_{iso} diminue légèrement de $\sim$60 ppm à 20 °C à 56 ppm à $\sim$900 °C, puis il est constant. Pour Al/(Al+Na) $\geq$ 0.5, *id est* pour les compositions NA75.12 et NA75.16, on observe une diminution faible de δ_{iso} lorsque la température augmente jusqu'à 1000°C environ, suivie d'une forte décroissance à plus hautes températures. On remarque pour le NA75.16 que cette décroissance semble moins forte entre 1200 et 1300 °C. Il serait cependant nécessaire d'effectuer des expériences à des températures supérieures à 1300°C pour observer si la courbe du NA75.12 atteint un plateau comme celle des produits présentant un rapport Al/(Al+Na) $<$ 0.5, ou suit la même tendance que celle du NA75.16.

Les spectres ^{27}Al RMN 1D MAS dans les verres NA75.02, NA75.06 et NA75.09 montrent que l'aluminium est en CN 4, tout comme dans le verre NA75.12 (Fig. 4.1). Dans les liquides, les évolutions des δ_{iso} observées ainsi que la forme des raies de l'^{27}Al suggèrent que l'Al est très majoritairement en CN 4 (Figs. 4.1 et 4.2). La faible évolution du déplacement chimique vers des valeurs plus basses marque une légère augmentation des distances Al-O jusqu'au point de fusion où un régime constant est atteint. Pour le NA75.16, la forte diminution du δ_{iso} de l'^{27}Al marque la formation d'espèces Al$^{[5]}$ et Al$^{[6]}$.

L'absence de raies individualisées sur les spectres RMN de l'^{27}Al en température, ainsi que la faible largeur des raies par rapport aux spectres effectués à la température ambiante, indiquent que les espèces Al$^{[4]}$-Al$^{[5]}$-Al$^{[6]}$ sont en échange à des fréquences très supérieures à celles caractéristiques de leurs différences de positions, *id est* très supérieures à 10 kHz. La position de la raie de l'^{27}Al dans le liquide est donc le barycentre des positions individuelles des espèces Al$^{[4]}$, Al$^{[5]}$ et Al$^{[6]}$. L'évolution observée des δ_{iso} suggère que l'Al est très majoritairement en CN 4 dans les liquides NA75.02, NA75.06 et NA75.09 (Figs. 4.1 et 4.2). En revanche, l'évolution du δ_{iso} de la raie de l'^{27}Al sur le spectre du NA75.16 est forte. Dans l'hypothèse d'un rétrécissement extrême des raies par le mouvement, nous pouvons utiliser la position de la raie de l'^{27}Al pour estimer la proportion de chaque espèce d'après les relations :

$$\delta_{iso}^{obs} = \delta_{iso}^{Al^{[4]}}[Al^{[4]}] + \delta_{iso}^{Al^{[5]}}[Al^{[5]}] + \delta_{iso}^{Al^{[6]}}[Al^{[6]}]\,, \tag{4.1}$$

et

$$[Al^{[4]}] + [Al^{[5]}] + [Al^{[6]}] = 1\,, \tag{4.2}$$

avec δ_{iso}^{obs} le déplacement chimique observé, $[Al^{[4]}]$, $[Al^{[5]}]$, $[Al^{[6]}]$ les concentrations des différentes espèces $Al^{[4]}/Al^{[5]}/Al^{[6]}$, et $\delta_{iso}^{Al^{[4]}}$, $\delta_{iso}^{Al^{[5]}}$, $\delta_{iso}^{Al^{[6]}}$ leurs déplacements chimiques. Si nous postulons que les $\delta_{iso}^{Al^{[4]}}$, $\delta_{iso}^{Al^{[5]}}$ et $\delta_{iso}^{Al^{[6]}}$ sont égaux à ceux observés dans les verres et qu'ils n'évoluent pas avec la température, nous pouvons utiliser le déplacement chimique observé des raies pour calculer les concentrations$[Al^{[4]}]$, $[Al^{[5]}]$, $[Al^{[6]}]$. Nous avons cependant deux équations à trois inconnues. La proportion d'Al$^{[6]}$ est très faible dans le verre NA76.16 ($\sim$ 3%), et nulle dans les autres compositions.

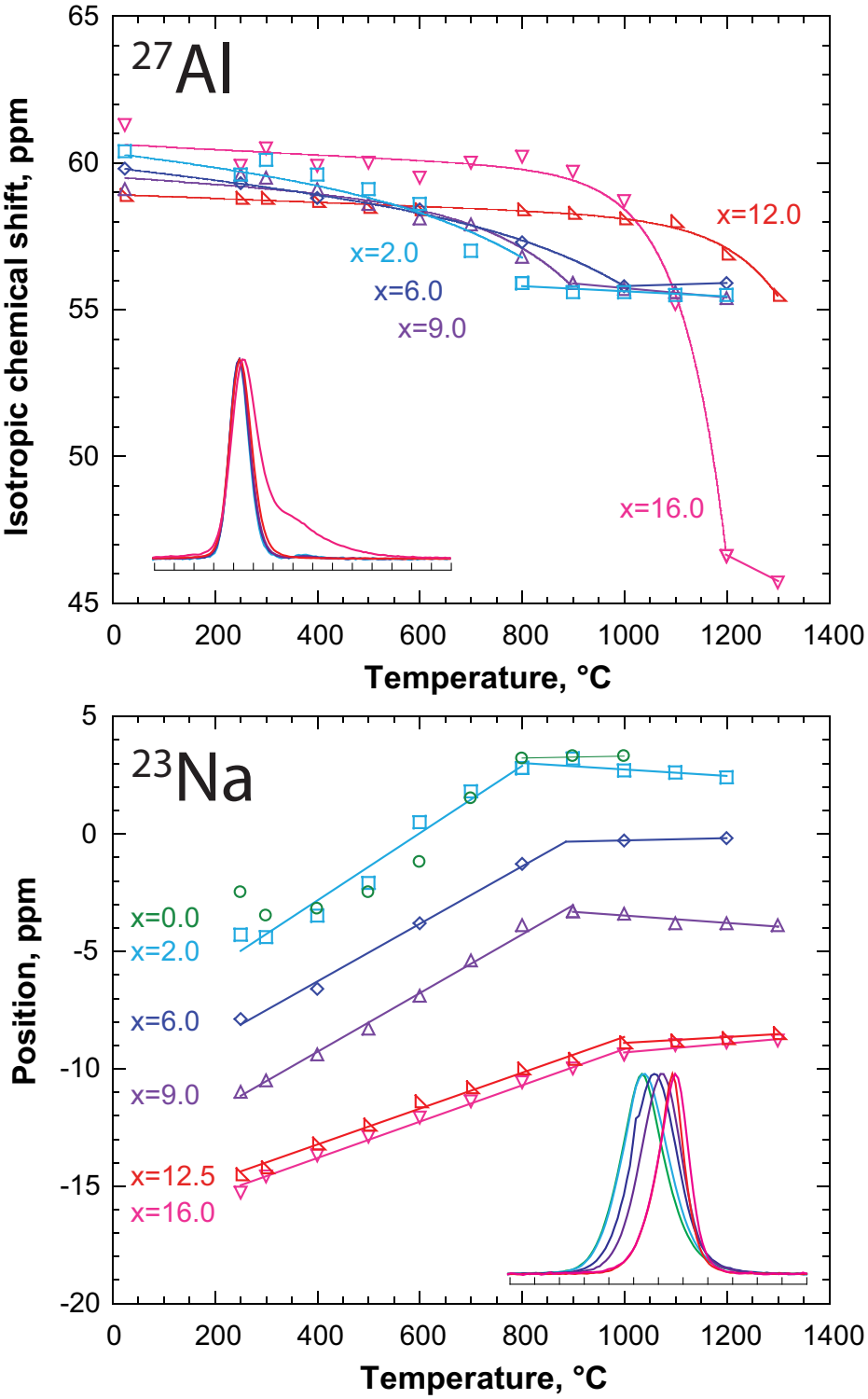


FIGURE 4.2: Positions (ppm) de la raie du ^{23}Na et déplacement chimique isotropique de la raie de l'^{27}Al sur les spectres RMN 1D MAS des verres NA75.x reportés en fonction de la température. Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

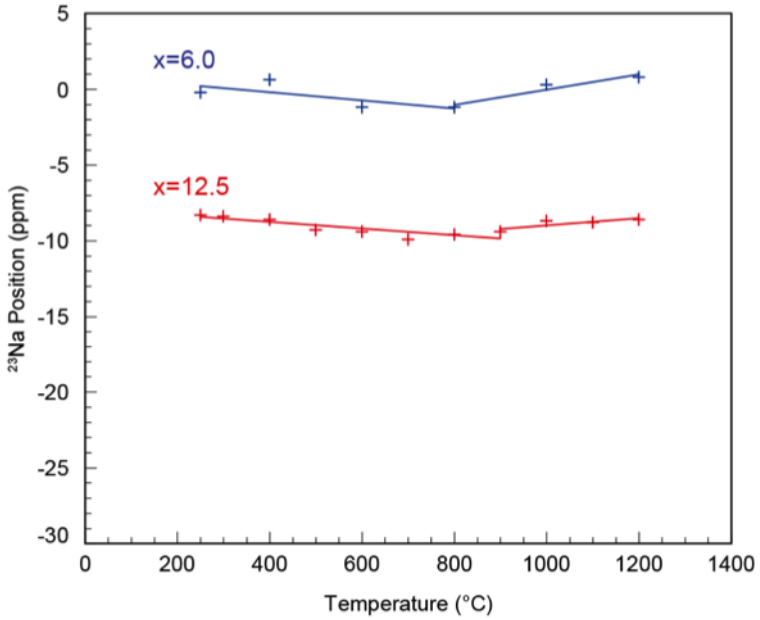


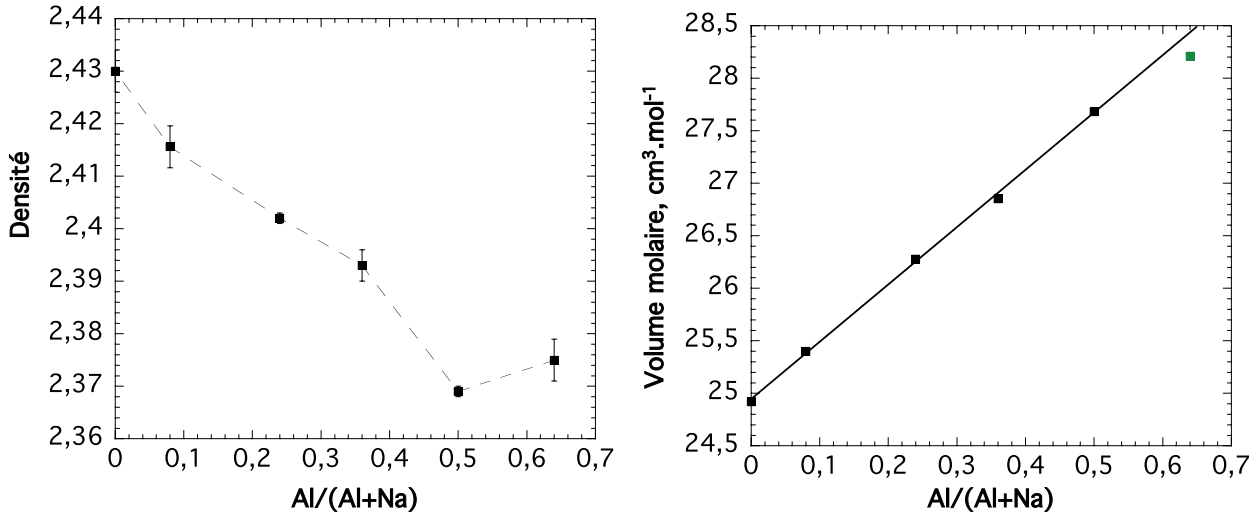
FIGURE 4.3: Déplacement chimique corrigé (ppm, voir texte) de la raie du ^{23}Na en fonction de la température.

Négligeons donc la présence d'Al[6]. Les positions moyennes des raies Al[4] et Al[5] sont d'environ 60.1 et 40.3 ppm dans le verre NA75.16. Avec ces valeurs, on obtient alors pour le NA75.16 une proportion d'Al[5] de 63% à 1300°C. En considérant que les proportions $[Al^{[5]}]$ et $[Al^{[6]}]$ augmentent conjointement dans les aluminosilicates (Neuville *et al.* , 2004a), il semble qu'à 1300°C la proportion de ces espèces représente entre 60% et 70% de la proportion totale de l'aluminium.

Ces observations confirment donc que dans les aluminosilicates de Na présentant un rapport Al/(Al+Na) > 0.5, l'Al passe de CN 4 à CN 5 et 6 lors de l'augmentation de la température. Ce comportement est relié à une fragilité importante de ces compositions, comparativement aux tectosilicates de sodium, et à une capacité calorifique Cp_l dépendante de la température. On remarque de plus que les densités des verres diminuent presque linéairement de Al/(Al+Na) = 0 à 0.5 (Fig. 4.4a), puis augmentent entre Al/(Al+Na) = 0.5 à 0.64 (NA75.12 et NA75.16 respectivement).

Les volumes molaires Vm des verres NA75.00 à NA75.12 évoluent linéairement selon $24.942+5.4416\times Al/(Al+Na)$, alors que le Vm du NA75.16 est légèrement inférieur à celui prédit par cette dernière relation (Fig. 4.4b). Il semble que ce changement soit lié à l'apparition d'Al[5] dans le verre NA75.16. On notera que Bottinga et al. (1983) dans leur modèle de calcul des densités des aluminosilicates liquides avaient introduit un terme dépendant de la composition chimique pour l'Al_2O_3, qu'ils expliquaient notamment comme pouvant provenir d'un changement de CN de l'Al. Richet & Bottinga (1985) ont introduit une $Cp_l^{Al_2O_3}$ partielle molaire dépendante de la température pour calculer les Cp_l des aluminosilicates. Dans le domaine peralcalin, les études de Tangemann et Lange (1998) ont montré que les Cp_l sont indépendantes de la température dans le domaine, tout comme la densité des verres dans ce domaine ne dépend pas de la proportion d'Al_2O_3 lorsque on la reporte en fonction du rapport Na/Si est constant (Doweidar, 1998).

Ces remarques, combinées à nos observations, semblent indiquer que lorsque Al/(Al+Na) < 0.5,



(a) (b)

FIGURE 4.4: a) Densités (g.cm^3) et b) volumes molaires Vm (cm^3.mol^{-1}) des verres NA75.00, NA75.02, NA75.06, NA75.09, NA75.12 et NA75.16 reportée en fonction du rapport Al/(Al+Na). La courbe pointillée sur la figure a) est une interpolation des mesures. La droite pleine sur la figure b) est un ajustement linéaire des données de Al/(Al+Na) = 0 à 0.5 ; en vert, Vm du NA75.16, déviant de la tendance linéaire.

l'Al est présent majoritairement en CN 4 dans les verres et les liquides. En atteignant le joint 1 où Al/(Al+Na) = 0.5, l'Al est présent en CN 4 dans le verre et le liquide à Tg. À haute température, la formation d'Al$^{[5]}$ pourrait expliquer la dépendance des Cp_l à T. En effet, la $Cp_l^{Al_2O_3}$ dépendante de la température pourrait résulter d'un changement de proportion entre les espèces Al$^{[5]}$ et Al$^{[4]}$, possédant toutes deux des propriétés thermodynamiques différentes (Richet *et al.* , 2009b) et donc à priori des Cp_l^i différentes. De plus, les interactions entre les espèces Al$^{[4]}$ et Al$^{[5]}$ permettraient d'assurer la mobilité d'un réseau fortement polymérisé en favorisant la diffusion des oxygènes. Lorsque Al/(Al+Na) > 0.5, l'Al$^{[5]}$, mais aussi potentiellement l'Al$^{[6]}$, devient une molécule importante dans le système aux états vitreux et liquides. Ces espèces semblent influencer les densités et les volumes molaires des verres, et augmenter leur Tg. À haute température, elles favorisent l'échange de NBO et de BO et donc la mobilité des oxygènes et des formateurs de réseau.

4.3 Effet du rapport Si/Al

L'article présenté dans la partie précédente souligne l'importance du rapport Na/Al sur les propriétés rhéologiques, structurales et thermodynamiques des aluminosilicates de sodium. Nous allons maintenant décrire les effets d'un changement du rapport Al/Si sur ces propriétés. Nous commencerons tout d'abord par le joint tectosilicate (Na/Al = 1), puis nous regarderons ensuite le joint 3 (Na/Al = 3).

4.3.1 Le joint tectosilicate (Na/Al=1) : résultats

i) Viscosité et entropie

Les mesures le long du joint 1 montrent une diminution non linéaire des viscosités proche de la Tg lors de l'ajout de $NaAlO_2$ dans SiO_2 (Fig. 4.5).

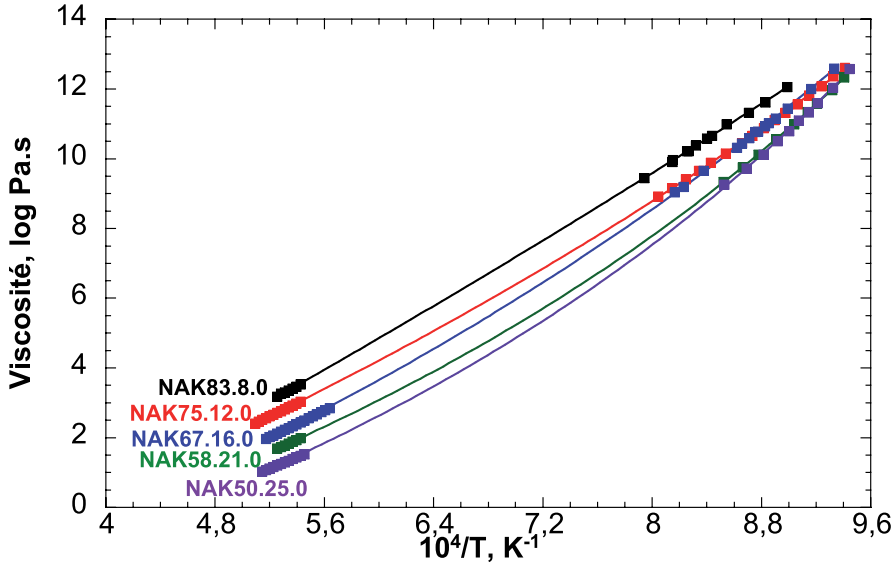
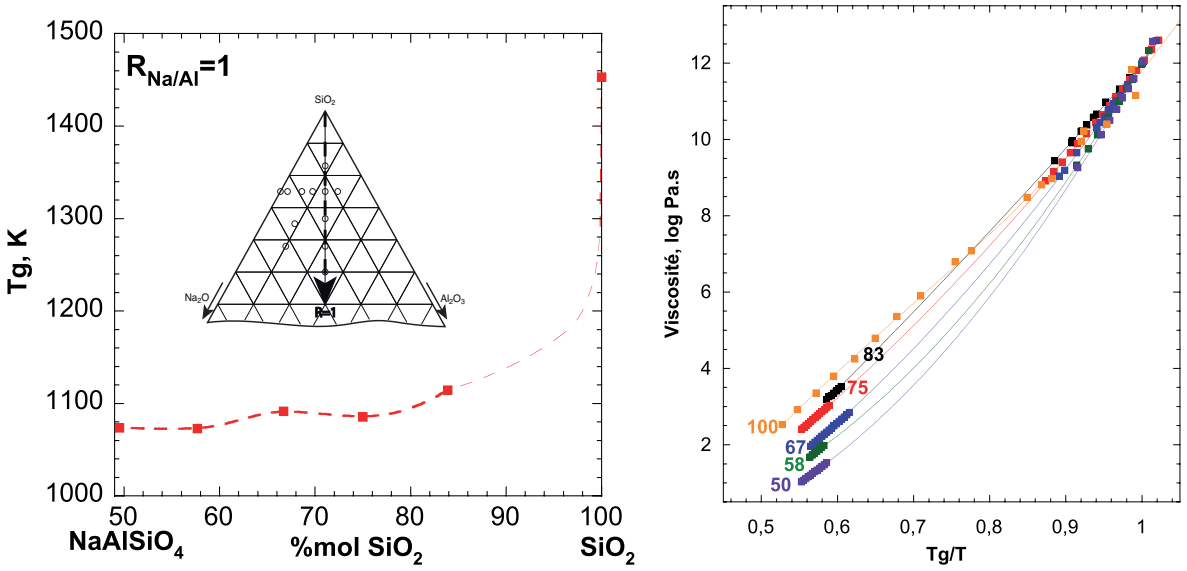


FIGURE 4.5: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) le long du joint tectosilicate pour les verres NAK83.8.0, NAK75.12.0 (NA75.12, Albite), NAK67.16.0 (Jadéite) , NAK58.21.0 et NAK50.25.0 (Néphéline). Basses températures : cette étude ; hautes températures : valeurs de Riebling (1966). Les numéros indiquent la teneur en silice en mol%. Les lignes sont les ajustements Adam et Gibbs des données (voir tableau 4.1). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Voir annexes pour les données.

La viscosité du NAK83.8.0 est la plus élevée. Les viscosités des NAK75.12.0 et NAK67.16.0 sont très proches et se croisent aux alentours de 10.8 log Pa.s. Ce croisement des courbes est remarquable : la T_g de la jadéite fondue NAK75.16.0 est supérieure à celui de l'albite fondue NAK75.12.0 (Figs. 4.5, 4.6). À haute température, la viscosité de la jadéite est cependant plus faible que celle de l'albite (Fig. 4.7). On observe très bien la non-linéarité de la variation des T_g en fonction de la proportion de silice dans la figure 4.6. Une très forte décroissance de 338 K du T_g est observée entre 100 et 83 mol% SiO_2. Il décroît encore légèrement jusqu'à 75 mol%SiO_2 où il atteint 1085.7 K. Il augmente ensuite légèrement à 1092 K à 67 mol% SiO_2, et de 67 à 58 mol% SiO_2, il diminue jusqu'à atteindre 1073 K. Cette valeur est ensuite constante : à 50 mol% SiO_2, le Tg est de 1073.8K.



(a) (b)

FIGURE 4.6: a) Température de transition vitreuse Tg (K) représentée en fonction de la teneur en silice le long du joint 1 (les variations entre 83 et 100 mol% SiO_2 sont hypothétiques) ; b) Viscosité (log Pa.s) en fonction de Tg/T. Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Le Tg de la silice a été calculé d'après les mesures de viscosité de Hetherington *et al.* (1964) et Urbain *et al.* (1982).

Pour compléter ce jeu de données à basse température, nous pouvons regarder la littérature pour les données à haute température. Bien que couvrant un intervalle de température relativement étroit et qu'aucune mesure expérimentale ne soit réellement communiquée, les viscosités calculées à partir de l'étude de Riebling (1966) pour le NAK75.12.0 sont en très bon accord avec les autres études (voir section 2.5.2). Cette étude montre que, de 50 à 75 mol% SiO_2, les viscosités des tectosilicates fondus varient linéairement en fonction de la teneur en silice à haute température (Fig. 4.7). Comme l'étude de Riebling couvre (1966) une gamme de chimie étendue, allant du NAK50.25.0 au NAK75.12.0 (de 50 à 75 mol% SiO_2), nous l'avons utilisé pour interpoler la viscosité à haute température de nos produits. Nous avons cependant fait une exception en combinant entre elles les valeurs données par Riebling (1966) et Urbain et al. (1982) pour les viscosités à haute température du NAK75.12.0 (albite fondue).

En combinant les deux jeux de données (HT et BT), on observe donc que la diminution non-linéaire de la viscosité lors de l'ajout de $NaAlO_2$ proche de la Tg devient linéaire à haute température (Fig. 4.7). Ceci est en accord avec le croisement des courbes de viscosité du NAK75.12.0 et NAK67.16.0 vers 10.8 log Pa.s (Fig. 4.5). Ces observations confirment et soulignent que, proche de la Tg, les effets de configuration sont très forts et diminuent en augmentant la température.

On observe en reportant la viscosité en fonction de Tg/T, représentation permettant d'estimer la fragilité d'un liquide au sens d'Angell (1991), que la composition la plus fragile est le NAK50.25.0 (Fig. 4.6b). La fragilité diminue ensuite lors de l'augmentation de la teneur en silice, le liquide le plus fort étant SiO_2. Les variations de la fragilité entre SiO_2 et NAK50.25.0 indiquent que la substitution de Si par Al dans les tétraèdres TO_4, ainsi que l'ajout de Na en compensateur de charge, produit une

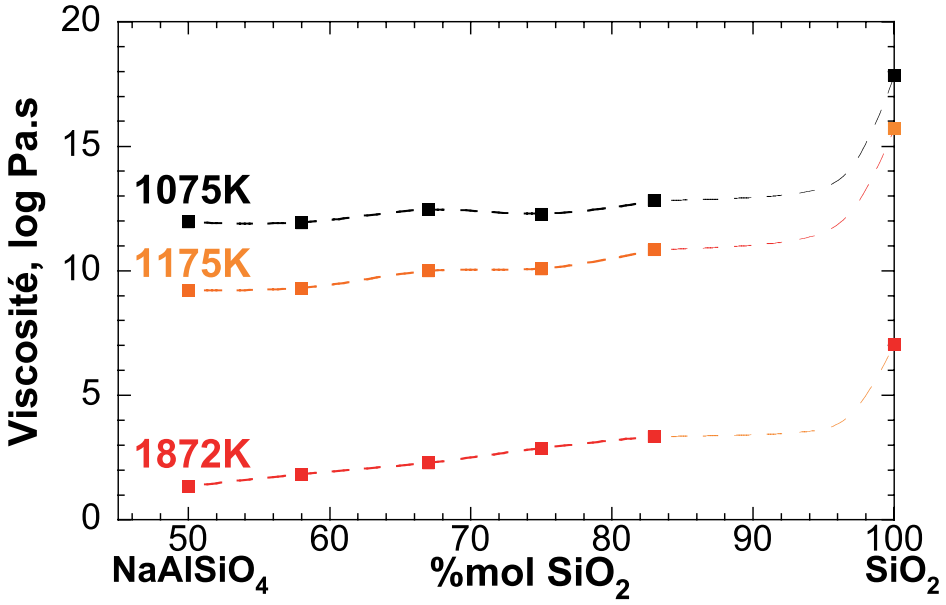


FIGURE 4.7: Viscosité (log Pa.s) à température constante en fonction de la teneur en silice (mol%) le long du joint 1. Les points sont des interpolations effectuées à l'aide des ajustements TVF. Les pointillés sont un lissage des données. Les variations entre 83 et 100 mol% SiO_2 sont hypothétiques.

augmentation de la fragilité des liquides. Ce comportement est relié aux variations de $S^{conf}(Tg)$ et $Cp^{conf}(Tg)$ en fonction de la composition chimique (Toplis *et al.* , 1997b).

TABLE 4.1: Paramètres thermodynamiques et rhéologiques des tectosilicates de sodium fondus étudiés. Cp_g : modèle de Richet (1987) ; Cp_l : d'après les données de Richet & Bottinga (1984) en J.mol^{-1}.K^{-1} ; A, B, T_1 : paramètres TVF pour les données basses températures ; $A_e, B_e, S^{conf}(Tg)$: paramètres AG. σ_{TVF} et σ_{AG} sont respectivement la déviation du modèle TVF aux données basses température (fig. 4.5) et la déviation du modèle AG à aux données de viscosité à haute et basse températures (voir texte et fig. 4.5).

Produit	NAK83.8.0	NAK75.12.0	NAK67.16.0	NAK58.21.0	NAK50.25.0
Cp_g $(J.mol^{-1}.K^{-1})$	78.76	81.75	85.26	88.58	91.88
aCp_l	-	75.168	80.923	84.266	86.141
bCp_l	-	0.0107	0.0104	0.0112	0.0130
Tg (K)	1114.5	1085.7	1091.5	1072.8	1073.8
A	-10.423	-2.203	-3.360	-3.526	0.291
B	25013.5	8080.5	8565.3	7491.7	3766.3
T_1	-1.03	516.76	533.93	590.3	752.1
σ_{TVF}	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
A_e $(log\ Pa.s)$	-	-1.924(239)	-3.564(290)	-1.706(079)	-2.123(143)
B_e $(J.mol^{-1}.K^{-1})$	-	127800(12660)	144310(15140)	78960(2777)	81409(5266)
$S^{conf}(Tg)$ $(J.mol^{-1}.K^{-1})$	-	8.47(0.70)	8.50(75)	5.37(16)	5.37(30)
σ_{AG}	-	0.04	0.03	0.01	0.03

La combinaison des données hautes et basses températures nous a permis de calculer les paramètres de l'équation AG et d'estimer les entropies de configurations à Tg des tectosilicates de sodium fondus. Pour estimer la Cp_g, le modèle de Richet (1987) donnant des estimations à une précision $\leq 1\%$ a été utilisé. Nous aurions pu utiliser les mesures disponibles dans Richet & Bottinga (1984) par exemple. Néanmoins, pour garder la consistance des calculs entre les compositions où des mesures ne sont pas disponibles et celles où des mesures sont disponibles, nous utiliserons uniquement le modèle de Richet (1987) pour déterminer les Cp_g. Pour la capacité calorifique des liquides, aucun modèle précis n'existe pour les compositions étudiées. Nous avons donc utilisé les mesures de Richet & Bottinga (1984) sur les liquides $NaAlSi_3O_8$ (NAK75.12.0), $NaAlSi_2O_6$ (NAK67.16.0) et de Richet et al. (1990) pour le $NaAlSiO_4$ (NAK50.25.0). La capacité calorifique du NAK58.21.0 fondu a été estimée par interpolation des données des autres liquides. Nous avons essayé d'extrapoler les mesures de Cp_l au NAK83.8.0, mais les résultats obtenus n'étant pas concluants et reproductibles, aucun paramètre AG n'est donc fourni pour ce produit. Le tableau 4.1 récapitule les résultats obtenus.

À partir des mesures de viscosité, nous avons calculé des $S^{conf}(Tg)$ de 5.37 ± 0.16 et 8.47 ± 0.70 J.mol^{-1}.K^{-1} pour le NAK50.25.0 et le NAK75.12.0 respectivement, proches de celles calculées à partir du cycle thermodynamique : 4.9 ± 2 et 9.2 ± 2 J.mol^{-1}.K^{-1} (Fig. 4.8 ; Richet, 1984 ; Richet *et al.* , 1990).

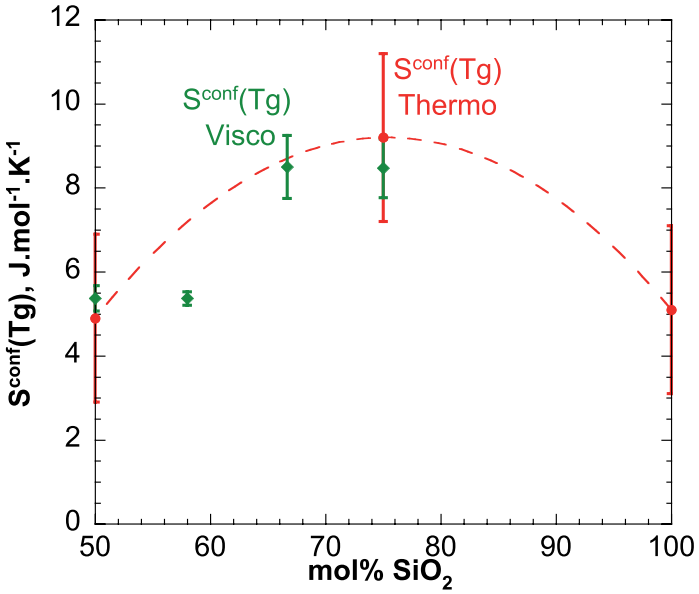


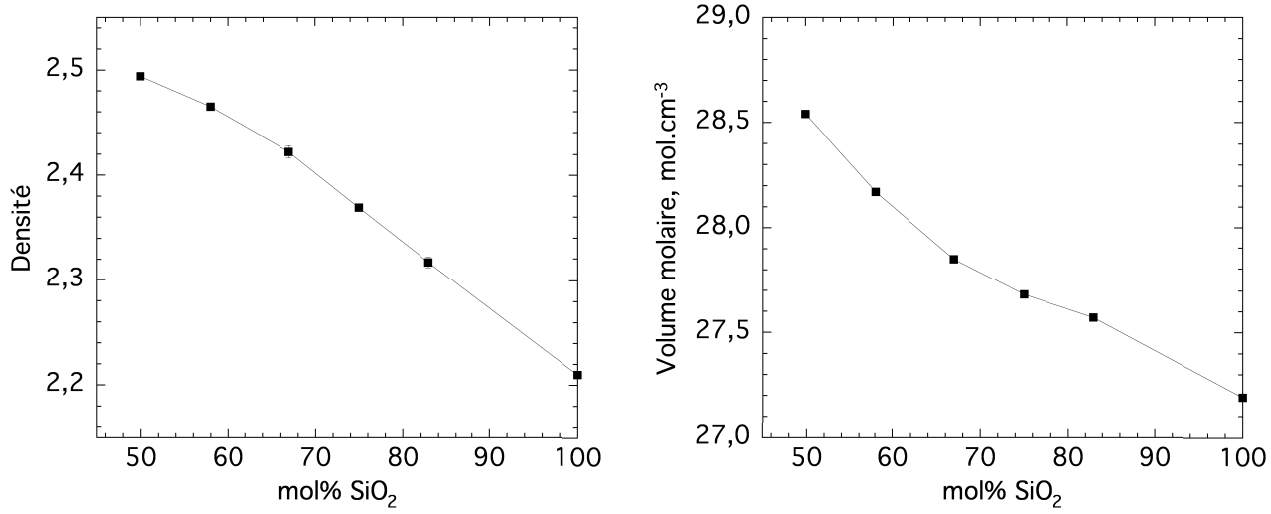
FIGURE 4.8: Entropies de configuration à Tg (J.mol^{-1}.K^{-1}) déterminées à l'aide des mesures de viscosité (diamant vert) et du calcul du cycle thermodynamique complet (rond rouge) comme décrit dans Richet (1984). Données pour les calculs de Richet (1984); Richet & Bottinga (1984); Richet *et al.* (1990).

Les valeurs comparables de l'entropie de configuration de la silice, égale à 5.1 ± 2 J.mol^{-1}.K^{-1}, et de la néphéline $NaAlSiO_4$ (NAK50.25.0) ont amené Richet et al. (1990) à proposer que la structure du verre et liquide proche de la Tg de $NaAlSiO_4$ présentait un degré d'ordre aussi élevé que celle de la silice. Ce degré d'ordre élevé proviendrait de la répartition non-aléatoire de Si et Al dans les tétraèdres avec des liaisons Si-O-Al, les liaisons Al-O-Al étant énergiquement défavorables du point de vue de la

règle de Loewenstein (1954). Cette hypothèse est soutenue par les résultats de la RMN du ^{29}Si et de l'^{17}O de Lee & Stebbins (1999; 2000), qui montrent que la proportion de liaisons Al-O-Al est faible le long du joint tectosilicate. Lee & Stebbins (1999) ont ainsi proposé que l'entropie de configuration puisse être modélisée par un mélange des atomes d'oxygène entre des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si. Ce mélange produirait le maximum d'entropie observé vers 75 mol% SiO_2 sur la figure 4.8. Une autre hypothèse pouvant être soutenue est que le maximum d'entropie provient du mélange des espèces tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (Neuville & Mysen, 1996; Toplis *et al.* , 1997b). Nous verrons au chapitre 7 que la combinaison de ces deux hypothèses peut permettre d'expliquer les variations d'entropie de configuration entre SiO_2 et $NaAlSiO_4$.

ii) densités et volumes molaires

Nous venons de voir que les propriétés rhéologiques et thermodynamiques des tectosilicates de sodium fondus évoluent en fonction de la proportion de SiO_2. Ces évolutions impliquent de potentiels changements de la structure tectosilicates fondus et vitreux. Les premières informations à propos de cette structure que nous pouvons obtenir proviennent des mesures de densité, et des déterminations de volumes molaires des verres. Le long du joint 1 du diagramme NAS, la densité des verres augmente linéairement pour 100 $\geq$%mol SiO_2 $\geq$ 67 (Fig. 4.9a). On remarque après qu'elle augmente toujours mais un peu plus faiblement, comme le suggère la flexion de la courbe observée entre 67 $\geq$%mol SiO_2 $\geq$ 50. Il semble donc qu'un changement de comportement se produise aux alentours de 67 %mol SiO_2, au niveau de la leucite NAK67.16.0. Ce changement de comportement est aussi visible sur les volumes molaires des verres : entre 50 et 67 mol%SiO_2, le volume molaire des verres diminue à un taux de 0.04 mol.cm^{-3}/mol% SiO_2 alors que de 67 à 100 mol% SiO_2 il diminue de 0.02 mol.cm^{-3}/mol% SiO_2.



(a) (b)

FIGURE 4.9: Densités et volumes molaires des verres NAK83.8.0, NAK75.12.0, NAK67.16.0, NAK58.21.0 et NAK50.25.0, reportés en fonction de leur teneur en SiO_2 (mol%). Les courbes pointillées sont des interpolations des mesures.

Ces observations pourraient indiquer des processus de mélange entre Si, Al et Na différents de part et

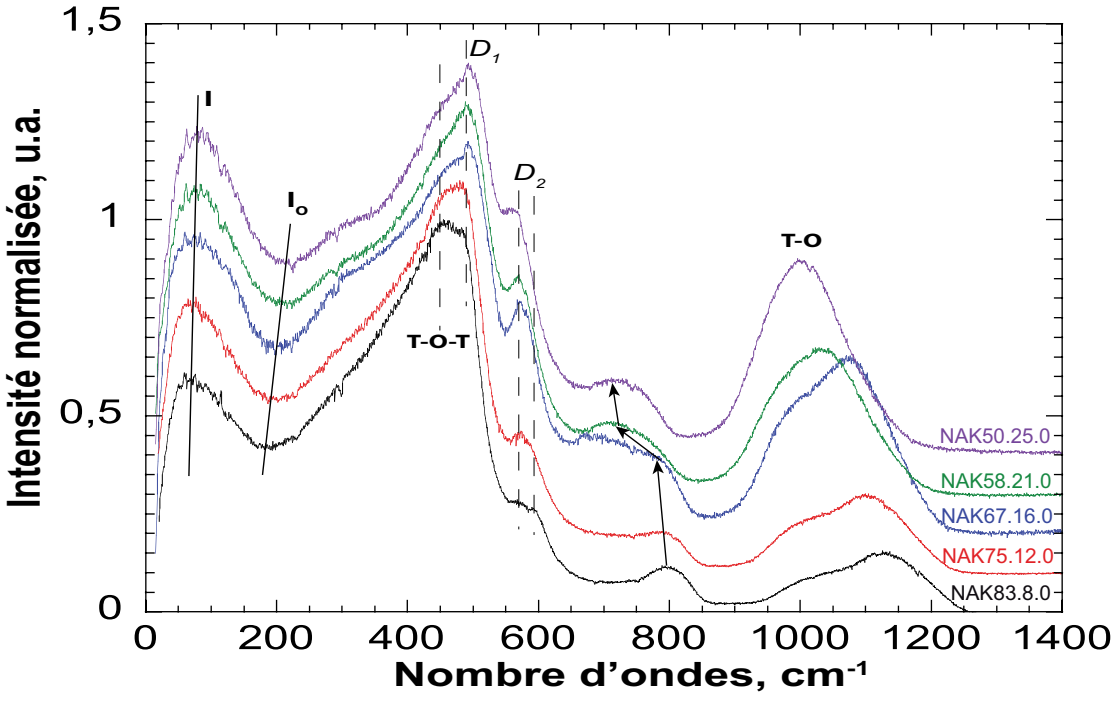
d'autre de 67 mol% SiO_2. Doweidar (1998) a établi un modèle de calcul des densités des aluminosilicates de sodium à partir des proportions des différentes espèces Q^n. Dans les verres tectosilicatés, l'aluminium est essentiellement en CN 4, comme nous l'avons vu pour l'albite vitreuse dans la section précédente. D'après son modèle, nous devrions avoir un mélange entre des espèces Q^4-$Si^{[4]}$, Q^4-$Al^{[4]}$ et $Na^{[7-8]}$ présentant chacune un volume molaire défini. Les volumes molaires devraient donc dépendre idéalement linéairement du rapport $NaAlO_2/SiO_2$, ce qui n'est pas le cas ici. Une des espèces ioniques a donc un volume molaire dépendant de la composition chimique. Une première piste pour répondre à ce problème est l'étude de Lee & Stebbins (2003a). Ils ont effectué des expériences RMN sur l'^{23}Na dans des verres d'aluminosilicate de sodium le long du joint 1. Leurs observations montrent une augmentation de la distance Na-O lors de l'augmentation de la teneur en silice dans ces verres, augmentation induite par des distances Na-{Si-O-Si} plus grandes que les distances Na-{Al-O-Si}. Un changement du volume moyen autour de Na pourrait donc expliquer les observations effectuées, bien que cette hypothèse implique que ce changement soit non linéaire. Nous rediscuterons de cette hypothèse après avoir vu les résultats provenant de la spectroscopie Raman, qui vont nous apporter d'autres éléments de compréhension quant à la structure des verres.

iii) Spectroscopie Raman

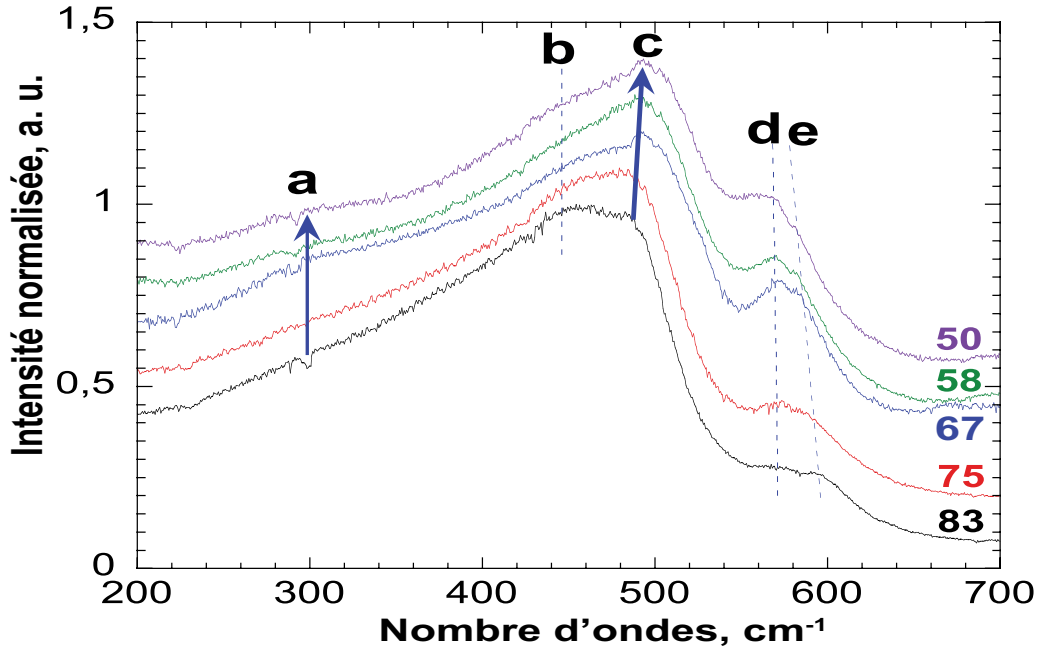
Les spectres Raman des verres montrent une évolution du réseau T-O-T en fonction de la teneur en silice le long du joint 1 (Fig. 4.10a). Ils présentent tous le même aspect général : -i) le pic Boson est situé aux alentours de 70 cm^{-1} ; -ii) une bande large est située vers 480 cm^{-1} ; -iii) une bande fine vers 570 cm^{-1} ; -iv) une bande entre 750-800 cm^{-1} ; et -v) une bande large vers 1100 cm^{-1}. Des différences significatives sont cependant visibles en fonction de la composition chimique des verres.

Le spectre du NAK83.8.0 présente un pic Boson à 65 cm^{-1}, un très faible épaulement vers 299 cm^{-1}, une bande à 455 cm^{-1} suivie d'un léger épaulement à 486 cm^{-1}, un pic construit par deux composantes à 568 et 595 cm^{-1}, une bande à 799 cm^{-1} présentant un léger épaulement vers 820 cm^{-1}, et une bande à 1131 cm^{-1} précédée d'un épaulement vers 1003 cm^{-1}. Ce spectre est relativement similaire à celui de la silice pure, et indique que la structure de ce verre est organisée en anneaux de tétraèdres (Sharma *et al.* , 1985) . Nous allons rappeler ci-dessous brièvement l'origine de chaque bande. Pour une discussion plus approfondie, j'invite le lecteur à consulter la partie 3.6.2 et l'article de la section 4.2. Les fréquences des bandes sont résumées dans le tableau 4.2.

Le pic de Boson semble provenir d'oscillations rotationnelles des tétraèdres TO_4 le long des chaines tétraédriques (Malinovsky & Sokolov, 1986; Hehlen *et al.* , 2000, 2002). Sa fréquence augmente en diminuant la teneur en silice le long du joint 1 (Figs. 4.10a et 4.11). Nous avons calculé son intensité relative en effectuant le rapport de l'intensité du pic Boson à son maximum sur l'intensité de l'inflexion suivant le pic (respectivement I et I_o sur la figure 4.10a). Nous avons normalisé I par I_o, car I_o semble l'intensité la moins influencée par la composition chimique, représentant un minimum fort entre deux bandes. On remarquera cependant que si l'on compare I par rapport aux intensités des pics T-O-T à 500 cm^{-1} ou T-O à 1000-1100 cm^{-1} environ, l'intensité relative du pic Boson augmente toujours lorsque la teneur en SiO_2 diminue. Cette observation semble aller à l'encontre des études précédentes qui montraient que plus la fragilité d'un liquide diminuait et plus son Tg augmentait, plus la fréquence



(a)



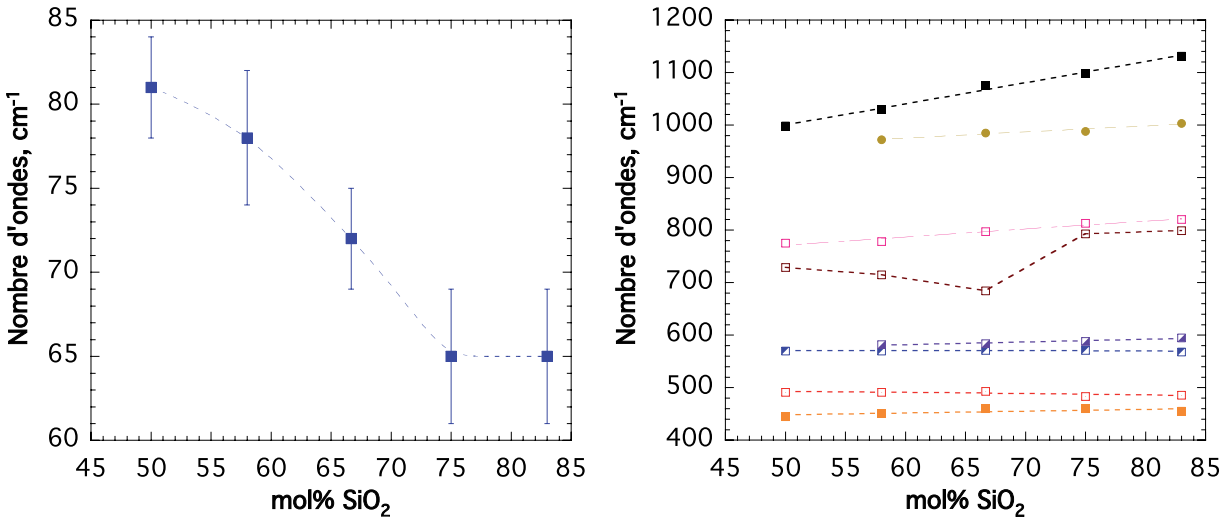
(b)

FIGURE 4.10: a) Spectres Raman bruts des verres des verres NAK83.8.0 (noir), NAK75.12.0 (rouge), NAK67.16.0 (bleu), NAK58.21.0 (vert) et NAK50.25.0 (violet). I : intensité du pic Boson à son maximum. I_o : intensité Raman à l'inflexion vers 200 cm^{-1}. Voir texte pour les autres sigles. b) Grossissement de la partie 200-700 cm^{-1}. Voir texte pour les lettres. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 500 cm^{-1}.

Produit	NAK83.8.0	NAK75.12.0	NAK67.16.0	NAK58.21.0	NAK50.25.0
Boson	65(4)	65(4)	72(3)	78(4)	81(3)
ep_1	299(10)	299(10)	291(5)	291(5)	291(5)
T-O-T	455(2)	460(2)	460(2)	451(4)	445(4)
D_1	486(2)	483(1)	493(1)	491(1)	493(1)
D_2 (1)	568(1)	571(1)	571(1)	570(1)	570(1)
D_2 (2)	595(2)	588(2)	584(2)	582(2)	-
T_{2b}	799(3)	793(4)	684(3)	703(3)	729(3)
ep_2	820(4)	813(3)	797(3)	778(4)	775(4)
ep_3	1003(5)	988(5)	985(5)	972(5)	-
T-O	1131(1)	1098(1)	1075(2)	1030(1)	998(1)

TABLE 4.2: Nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes observées sur les spectres Raman bruts des verres NAK83.8.0, NAK75.12.0, NAK67.16.0, NAK58.21.0 et NAK50.25.0. ep : épaulements observés. T-O-T : bandes de vibrations des oxygènes le long des liaisons T-O-T des anneaux à 5, 6 – ou plus – tétraèdres. D_1 : vibration des anneaux à 4 tétraèdres. D_2 : vibration des anneaux à trois tétraèdres. T_{2b} : mode de vibration de torsion T_{2b} des tétraèdres TO_4. T-O : mode de vibrations d'étirement des liaisons T-O.

et l'intensité du pic Boson augmentait (voir revue de Courtens et al. [2001] et références citées ainsi que Neuville [2006]). Nous observons ici un comportement inverse : augmentation de la fréquence et de l'intensité du pic Boson et augmentation de la fragilité. Les variations de fréquences et intensités du pic Boson en fonction de la composition chimique sont complexes et difficiles à interpréter (Hehlen *et al.* , 2002).



(a) (b)

FIGURE 4.11: Nombre d'ondes (cm^{-1}) en fonction de la teneur en silice (mol%) le long du joint 1 ($NaAlO_2$-SiO_2) du pic Boson (a) et des bandes observées (b, voir tableau 4.2). Si non visibles, les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Entre 200 et 700 cm^{-1}, on observe que l'intensité de l'épaulement vers 300 cm^{-1} augmente en diminuant la teneur en silice (a sur la figure 4.10b). La bande vers 450 cm^{-1} (b sur la figure 4.10b)

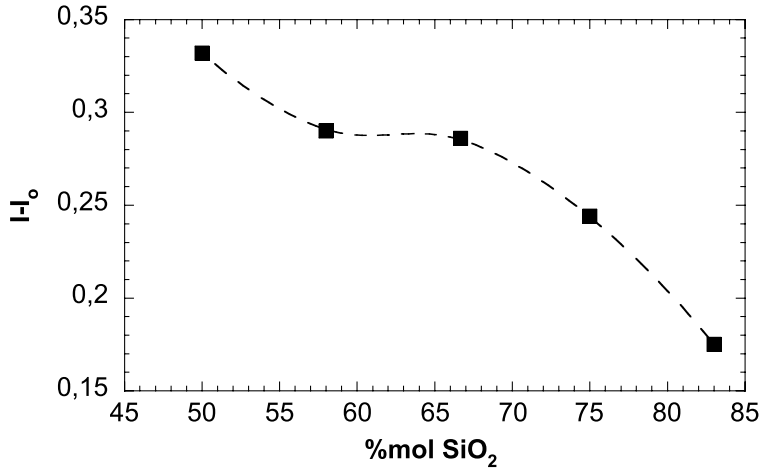


FIGURE 4.12: $I - I_o$ (unité arbitraire) en fonction de la teneur en silice (mol%). I_o est prise comme l'intensité de référence. Les fréquences de I et I_o ont été mesurées à partir de la dérivée seconde du spectre Raman. Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

devient moins visible et ne représente qu'un épaulement sur le spectre du NAK50.25.0, l'intensité maximale du pic étant située à 493 cm^{-1} (c sur la figure 4.10b) . Cette large bande entre 200 et 600 cm^{-1} provient des vibrations des liaisons T-O-T, les contributions en dessous de 480 cm^{-1} étant reliées à des anneaux à 5-6-7 - ou plus - tétraèdres, alors que le pic fin vers 490 cm^{-1} est relié aux vibrations d'oxygènes dans des anneaux à 4 tétraèdres (unités D_1) (Bell *et al.* , 1968, 1971; Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979; Galeener *et al.* , 1984; McMillan, 1984; Sharma *et al.* , 1985; Taraskin & Elliott, 1997; Courtens *et al.* , 2001). La bande vers 570 cm^{-1} provient des vibrations d'unités à trois anneaux tétraédriques D_2 (Galeener, 1982a,b; Pasquarello & Car, 1998; Rahmani *et al.* , 2003). La contribution a dans la figure 4.10b semble, quant à elle, difficile à relier à des vibrations d'anneaux tétraédriques au premier abord. Nous discuterons de son origine plus tard dans cette thèse à la lumière des données du diagramme KAS (voir chapitre 6).

La diminution de la teneur en silice, et donc l'augmentation de la concentration en $NaAlO_2$, induit une augmentation du signal de la bande D_1 (flèche c sur la figure 4.10b) associée à une diminution du signal de la bande T-O-T (flèche b sur la figure 4.10b). Le pic des D_2 est constitué de deux composantes à ∼570 et ∼590 cm^{-1} (marqueurs d et e, fig. 4.10b). On remarque que les intensités de ces deux composantes augmentent de 83 à 67 mol% SiO_2, avec une plus forte augmentation de la composante à 570 cm^{-1}. Entre 67 et 50 mol% SiO_2, la composante à 590 cm^{-1} s'efface, et seule reste la composante à 570 cm^{-1}.

À plus hautes fréquences, on observe les bandes provenant des vibrations T_{2b} vers 700-800 cm^{-1} et d'étirements des liaisons T-O vers 1000-1100 cm^{-1} des tétraèdres TO_4 (voir McMillan, 1984 et références citées). Les fréquences des bandes T_{2b} et T-O diminuent respectivement de 70 et 133 cm^{-1} lors de la diminution de la teneur en SiO_2 de 83 à 50 mol% (Fig. 4.11). Ces variations à haute fréquence sont accompagnées par l'augmentation du nombre d'anneaux à 4 tétraèdres et une diminution du signal T-O-T. Ceci indique une diminution de l'angle intertétraédrique moyen T-O-T du réseau (Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979). La présence de deux composantes dans la bande des D_2 n'a jamais été discutée dans la littérature. D'après Galeener (1982a; 1982b), les anneaux à trois tétraèdres sont plans

de par des effets de minimisation d'énergie. La substitution Si-Al ne semble donc pas pouvoir affecter l'angle de ces anneaux, mais pourrait toutefois affecter la force des liaisons T-O-T. Si l'on considère la liaisons T-O-T comme un oscillateur rigide, un changement de sa constante de force engendre un déplacement de sa fréquence de vibration (Sen & Thorpe, 1977). Un tel changement peut être produit par la substitution de Si par l'Al dans les tétraèdres des anneaux D_2. Le pic à ∼590 cm^{-1} a une fréquence proche de celle du pic D_2 du verre de silice, situé à ∼606 cm^{-1}. Il semble donc que deux contributions puissent être distinguées dans le pic D_2 : une provenant des anneaux Si-O-Si-O-Si à ∼590 cm^{-1} et une vers 570 cm^{-1} des anneaux Si-O-Al-O-Si. Ces deux contribution sont facilement visibles malgré la faible différence de fréquence de 20 cm^{-1} les séparant. Ceci provient du fait de la nature vibrationnelle découplée des unités D_2, leur conférant une faible largueur (Galeener *et al.* , 1984). Cette attribution est cohérente avec la croissance du pic à 570 cm^{-1} lors de l'ajout de $NaAlO_2$: l'augmentation de la teneur en alumine semble augmenter plus fortement l'intensité du pic à 570 cm^{-1}, indiquant une plus forte proportion d'Al dans les unités D_2. Les deux contributions à ∼570 et ∼590 cm^{-1} seront nommées respectivement D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} par la suite.

Pour étudier le signal des espèces Q^n à haute fréquence, j'ai essayé de déconvoluer la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman des verres NAK le long du joint 1 en deux, trois et quatre bandes. Les déconvolutions en deux bandes ne donnent pas de résultats probants, ne permettant pas de représenter précisément le signal. Les déconvolutions en trois bandes permettent de représenter fidèlement le signal mesuré (Fig. 4.13, voir annexes pour les paramètres des bandes). L'ajout d'une quatrième bande n'est pas justifié, du fait d'une évolution trop faible de la qualité de l'ajustement des spectres. L'utilisation de trois bandes est en accord avec les résultats de Neuville & Mysen (1996), qui ont déconvolué les spectres de tectosilicates de sodium vitreux et fondus de la même manière. La première bande vers 1000 cm^{-1} est présente dans les spectres Raman des verres de silicates, aluminosilicates et de silice pure. Une analyse des études effectuées dans la littérature nous a permis d'exclure une origine provenant de modes optiques longitudinaux ou transverses (Denisov *et al.* , 1984). Les comparaisons des données provenant de modélisation et des données de neutron de l'état de densité vibrationnelle montrent aussi une bande à des fréquences similaires dans le verre de silice, provenant du mode de vibration d'étirement asymétrique T_{2s} des liaisons Si-O au sein des tétraèdres SiO_4 (Sarnthein *et al.* , 1997; Taraskin & Elliott, 1997). Nous avons montré dans la section 3.6.2 que la bande vers 1000 cm^{-1} des spectres Raman des aluminosilicates vitreux semble provenir d'un mode de vibration similaire des tétraèdres TO_4. Les deux bandes vers 1100 et 1170 cm^{-1} sont présentes dans le verre de silice (Mysen *et al.* , 1982; Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996), et leurs fréquences diminuent lors de l'ajout de $NaAlO_2$ (Fig. 4.13). Elles proviennent donc des vibrations d'unités tétraèdriques complètement polymérisées Q^4. Les précédentes études ont montré que ces deux bandes sont associées au mode de vibration symétrique A_1 des unités Q^4 (Seifert *et al.* , 1982; Mysen *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996). L'utilisation de deux bandes pour représenter le mode de vibration des espèces Q^4 induit une asymétrie de celui-ci, aussi observée dans la densité d'états vibrationnels VDOS de la silice modélisée ou obtenue à partir des données de neutron (Sarnthein *et al.* , 1997; Taraskin & Elliott, 1997). Cette asymmétrie suggère un environnement vibrationnel des tétraèdres Q^4 non homogène, et pourrait provenir d'après Seifert et al. (1982) de différences d'angles T-O-T ou de constantes de force. Nous dénommerons par la suite $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ les deux bandes vers 1100 et 1170 cm^{-1} . La diminution de la fréquence de ces deux bandes

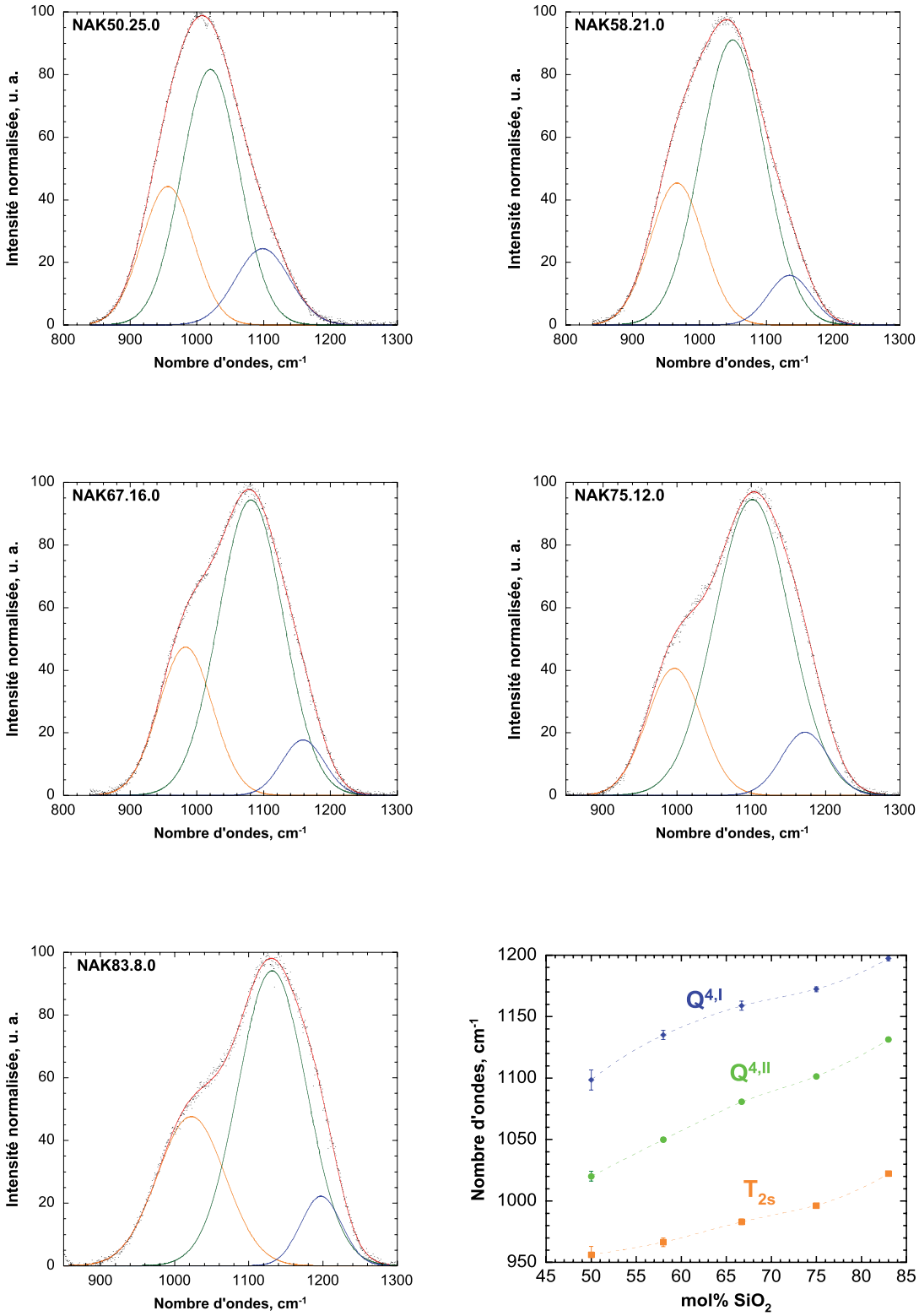


FIGURE 4.13: Déconvolution des spectres corrigés de Long des verres NAK50.25.0, NAK58.21.0, NAK67.16.0, NAK75.12.0 et NAK83.8.0 en trois bandes. La bande vers 950-100 cm^{-1} représente la vibration asymétrique d'étirement des liaisons T-O des unités tétraédriques (mode T_{2b}, bande orange). Les deux bandes vers 1050-1100 (en vert, bande $Q^{4,II}$) et 1150-1200 cm^{-1} (en bleu, bande $Q^{4,I}$) rendent compte de la vibration symétrique des liaisons T-O au sein des unités Q^4. La fréquence des bandes (cm^{-1}) en fonction de la concentration en SiO_2 (mol%) est représentée dans la figure en bas à droite.

est en accord avec les observations effectuées précédemment : elle indique une diminution de l'angle moyen intertétraèdrique T-O-T lors de l'ajout de $NaAlO_2$. Ces déconvolutions montrent de plus que le signal n'est formé que par les vibrations d'unités Q^4. Nous pouvons donc considéré que les verres le long du joint 1 du diagramme NAS sont très polymérisés, constitués presque exclusivement d'unités Q^4 bien qu'une faible proportion de NBO soit sans doute présente comme observée dans les tectosilicates de calcium (Stebbins & Xu, 1997). Ceci implique que l'aluminium est incorporé dans le réseau sous forme de tétraèdres AlO_4 en unité Q^4, en accord avec les précédentes études (voir par exemple Taylor & Brown, 1979b; Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996; Neuville *et al.* , 2010) et les résultats que nous avons présenté dans la section 4.2.

4.3.2 Le joint tectosilicate (Na/Al=1) : discussion

Entre les deux pôles $NaAlSiO_4$ et SiO_2, le rapport d'aire des deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ montre une évolution avec une forme de courbe en cloche et un maximum situé vers %mol SiO_2 = 70 (Fig. 4.14).

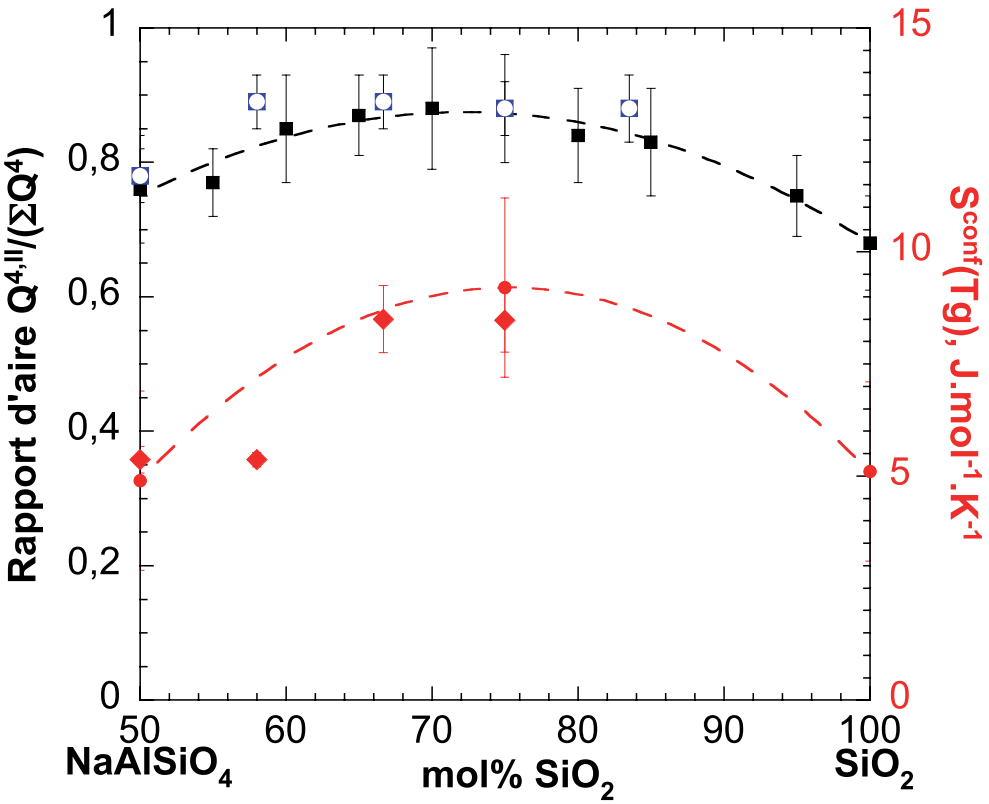


FIGURE 4.14: Rapports des aires des bandes $Q^{4,I}$ et $Q^{4,II}$ et entropies de configuration à Tg ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) représentés en fonction de la teneur en silice (%mol) le long du joint 1. Rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$: carrés bleu évidés, cette étude ; carrés noirs pleins, Neuville & Mysen (1996). $S^{conf}(Tg)$: ronds rouges, calcul avec le cycle thermodynamique de Richet (1984) ; diamants rouges, détermination avec les courbes de viscosité, cette étude. Si non visibles, les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

La forme des variations du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ est similaire à celle de $S^{conf}(Tg)$ (Fig. 4.14, Neuville & Mysen, 1996). D'après Neuville & Mysen (1996), cette forme suggère un mélange de l'Al et du Si

dans deux environnements Q^4 légèrement différents le long du joint 1. L'entropie de configuration à Tg a une origine topologique (angles intertétraédriques différents, distances des liaisons T-O...) et une origine chimique (mélange des éléments chimiques). La spectroscopie Raman semble nous informer de l'impact topologique du mélange Si/Al sur $S^{conf}(Tg)$ (Neuville & Mysen, 1996). En plus d'une contribution topologique, le mélange des ions O^{2-}, entre les liaisons Si-O-Al et Si-O-Si, contribue lui aussi à $S^{conf}(Tg)$ le long du joint 1 du diagramme NAS (Toplis *et al.* , 1997b; Lee & Stebbins, 1999). L'addition de ces deux contributions pourrait expliquer les variations de $S^{conf}(Tg)$ observées entre $NaAlSiO_4$ et SiO_2.

D'après Seifert et al. (1982), les unités $Q^{4,II}$ ont des angles T-O-T légèrement plus faibles que les espèces $Q^{4,I}$. L'aire de la bande $Q^{4,II}$ augmente lors de l'ajout de 0 à environ 25 mol% de $NaAlO_2$ dans SiO_2 (Fig. 4.14). Il semble donc que l'aluminium entre préférentiellement dans le site $Q^{4,II}$ lors de l'ajout de 0 à environ 25 mol% $NaAlO_2$ dans SiO_2 (Neuville & Mysen, 1996), en accord avec les angles Si-O-Al plus fermés que les angles Si-O-Si (Navrotsky *et al.* , 1985 et références citées).

Puis, la diminution du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ entre 75 et 50 mol% SiO_2 indique que l'Al entre alors aussi dans les unités $Q^{4,I}$ (Fig. 4.14). Il semble donc qu'un mélange non-aléatoire de Si et Al dans les unités Q^4 se produise entre SiO_2 et $NaAlSiO_4$. Ce mélange non-aléatoire influence la topologie du réseau, comme le montre les variations du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$. Ceci est aussi visible lorsque l'on observe la bande T_{2b} des spectres Raman.

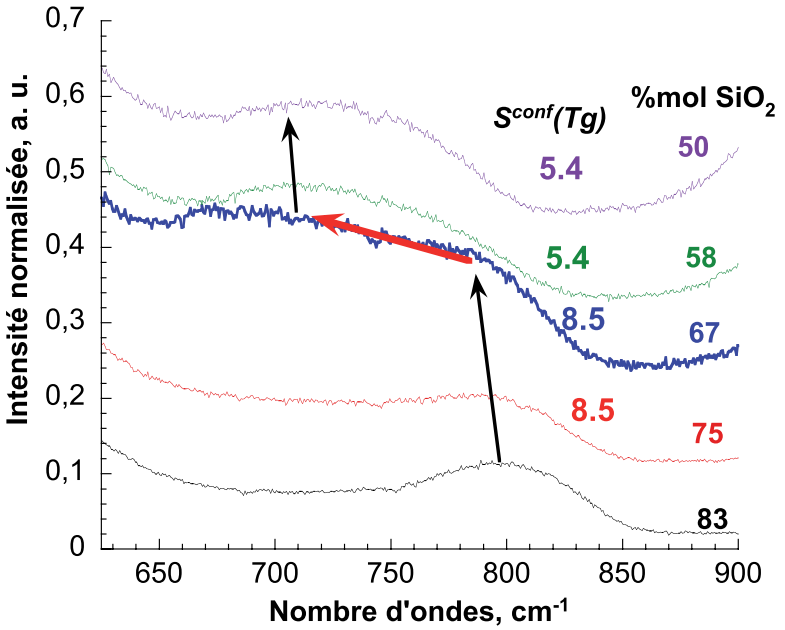


FIGURE 4.15: Grossissement de la partie 640-1300 cm^{-1} des spectres Raman bruts des verres NAK50.25.0, NAK58.21.0, NAK67.16.0, NAK75.12.0 et NAK83.8.0. L'entropie de configuration est indiquée sur les spectres (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$), voir tableau 4.1 pour les erreurs. L'encart en haut à droite représente la viscosité en log Pa.s en fonction de la température réciproque. Les flèches rouges sur les spectres indiquent un changement brusque de fréquence intervenant entre les spectres à 75 et 58 mol% SiO_2.

Cette bande change peu de 83 à 75 mol% SiO_2 (Figs. 4.10a,4.15). On observe ensuite une diminution de sa fréquence assez forte (Figs. 4.11,4.15). Cette évolution donne une forme relativement plate à la

bande T_{2b} dans le spectre du NAK67.16.16 (jadéite vitreuse). À plus basse teneur en silice, sa fréquence et sa forme sont relativement stables, si l'on observe par exemple les spectres Raman des verres NAK50.25.0 et NAK58.21.0. Nous avons effectué plusieurs tests sur le spectre du verre NAK67.16.0, la forme de cette bande nous semblant résulter à priori d'un défaut lors de l'acquisition du spectre Raman. Tous les spectres effectués montrent la même forme de bande, qui est aussi observable dans les données de Neuville & Mysen (1996) sur leur verre à 65 mol% SiO_2. La forme de cette bande à 67 mol% SiO_2 indique que deux contributions majeures la constituent : une vers 800 cm^{-1} et une autre vers 720 cm^{-1}. De plus, pour rendre compte d'une telle forme spectrale, d'autres contributions doivent aussi intervenir. La convolution de tous les pics donne finalement le plateau observé. Le jeu de ces différentes contributions explique alors la diminution de la fréquence de la bande T_{2b} lorsque %mol SiO_2 diminue : les contributions à plus de 760 cm^{-1} diminuent alors que celles en dessous augmentent, leurs intensités étant presque égales vers 67 mol% SiO_2.

Paralèllement aux évolutions de la bande T_{2b}, on observe que les courbes de viscosité changent de pente à 67 mol% SiO_2. Nous avions de plus observé à cette teneur en silice des changements de pente dans les densités et volumes molaires des verres tectosilicatés. Ces corrélations indiquent que les propriétés structurales ne semblent pas gouvernées par les mêmes équilibres en dessous ou au dessus de 67 mol% SiO_2. D'après les interprétations que nous avons faites à partir des variations du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$, ces changements pourraient être reliés à l'hypothèse de la substitution de Si par Al dans le site $Q^{4,II}$ jusqu'à environ 67 mol%, puis dans le site $Q^{4,I}$ a des teneurs en silice plus faible. La substitution du Si par l'Al dans le site à « faible » angle T-O-T $Q^{4,II}$ de 100 à 67 mol% SiO_2 induirait une augmentation moins rapide du volume molaire qu'une substitution dans le site à « grand » angle T-O-T $Q^{4,I}$. Nous pouvons en effet imaginer intuitivement que plus l'angle T-O-T est important, plus le volume molaire va être important.

Cette substitution organisée du Si par l'Al dans deux sites peut expliquer les variations de la bande T_{2b}, des Tg, des volumes molaires mais aussi des entropies de configuration. En effet, ces dernières n'évoluent pas entre 75 et 67 mol% SiO_2. On remarque alors que si $S^{conf}(Tg)$ était majoritairement contrôlée par le mélange des oxygènes entre les différentes liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, le maximum d'entropie de configuration aurait alors lieu pour un rapport de concentration entre les oxygènes distribués sur les deux types de liaisons $[O_{Si-O-Si}]/[O_{Si-O-Al}]$ égal à 0.5, c'est à dire à 75 mol% SiO_2 (Toplis *et al.* , 1997b; Lee & Stebbins, 1999). Si l'on regarde uniquement les données de calcul du cycle thermodynamique, ceci semble être bon (Fig. 4.8). L'entropie de configuration à Tg du verre de jadéite calculée par Richet (1984) est cependant affectée d'une grande erreur (± 2 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), car elle a été déterminée en regardant de petites différences entre de très grands nombres (mesures des Cp). Des entropies de configuration similaires entre l'albite et la jadéite fondue ont aussi été déterminées par Toplis et al. (1997b) (9.45 et 9.52 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ respectivement). Leurs valeurs sont plus élevées que les notres de 1 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, mais elles ont été déterminées avec des jeux de mesures de viscosité différents. Leur étude et la notre nous permettent donc conclure, avec deux jeux de données différents, qu'il n'y apparemment pas de diminution de l'entropie de configuration entre 75 et 67 mol% SiO_2, dans la limite des barres d'erreurs de la détermination de $S^{conf}(Tg)$ (soit environ ± 0.5 à partir des données de viscosité). Cette similarité peut provenir du contrôle de la structure sur l'entropie de configuration. L'aluminium entrant de 100 à $\sim$67 mol% SiO_2 préférentiellement dans le site $Q^{4,II}$, il

induit un décalage du maximum d'entropie de configuration observé. Celle-ci n'a donc pas une forme parfaite en cloche, étant affectée par les effets d'un mélange non idéal entre Si et Al sur la structure du réseau. Le comportement particulier des atomes de Al pourrait provenir tout d'abord des angles Al-O-Si plus fermés, favorisant l'incorporation de l'Al dans le site $Q^{4,II}$ de 100 à 67 mol% SiO_2, puis de la règle de Loewenstein. En effet, l'aluminium rentrerait en dessous de 67 mol% de SiO_2 dans le deuxième site, à grand angle, afin d'éviter de former des liaisons Al-O-Al dans l'environnement $Q^{4,II}$. Cette interprétation est en accord avec la RMN du ^{29}Si : Lee et Stebbins (1999) ont notamment montré que le degré d'ordre Si-Al le long du joint 1 était fort dans les tectosilicates de sodium, du faite d'un très fort degré d'évitement de liaisons Al-O-Al.

On remarquera que entre l'Albite et la Jadéite, un point eutectique des liquidus est observé dans le diagramme NAS (Schairer & Bowen, 1956). On notera de plus que le cristal de jadéite est impossible à synthétiser à partir du verre de Jadéite à la pression ambiante (Yoder, 1950a,b; Schairer & Bowen, 1956). L'existence d'une « zone de transition structurale » ne semble donc pas exclue entre $NaAlSiO_4$ et $NaAlSi_3O_8$. L'existence d'une telle zone est supportée par le spectre Raman du verre de Jadéite NAK67.16.0, qui montre une transition du mode vibratoire T_{2b} par exemple vers les basses fréquences entre les verres NAK75.12.0 et NAK58.21.0 (Fig. 4.15).

Les données acquises nous amènent à conclure que le long du joint 1, entre $NaAlSiO_4$ et SiO_2, l'arrangement entre Si et Al dans les espèces tétraédriques :

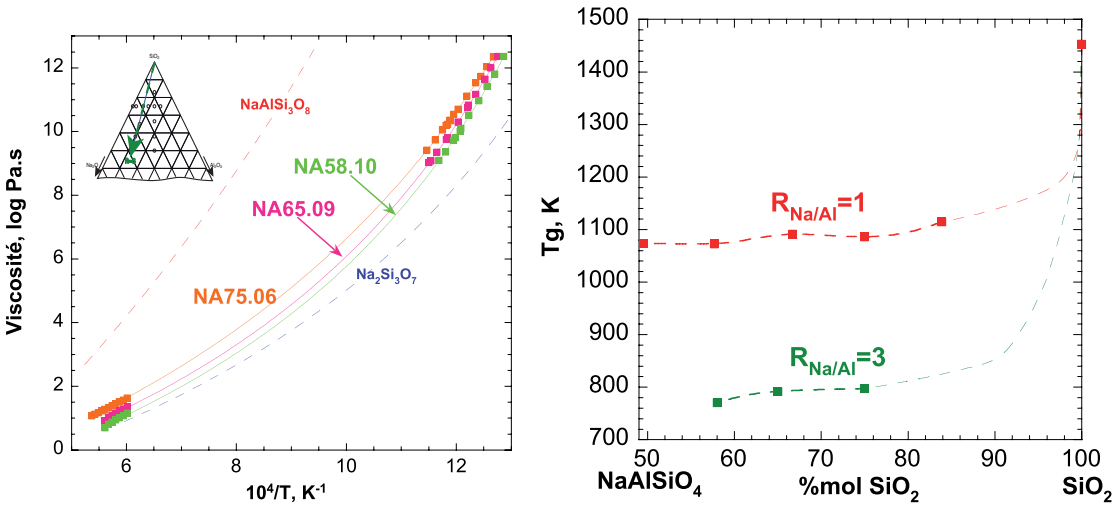
- s'effectue dans deux sites Q^4 présentant une réponse Raman différente. Le rapport de ces deux sites montre une distribution non aléatoire de Si et Al le long du joint 1 dans les deux sites.
- Les variations de fréquences des bandes Raman montrent que l'introduction d'aluminium favorise une décroissance de l'angle intertétraédrique moyen, confirmant que les angles Si-O-Al sont plus fermés que les angles Si-O-Si.
- On observe de plus une augmentation de l'intensité des bandes D_1 et D_2^{SiAlSi} sur les spectres Raman lors de l'ajout de $NaAlO_2$ à SiO_2. Ceci est en accord avec la diminution globale de l'angle intertétraédrique moyen, pouvant favoriser l'existence d'anneaux à quatre et trois tétraèdres alors plus favorables énergétiquement (Galeener *et al.* , 1984).
- Le mélange non-qaléatoire entre Si et Al dans les espèces Q^4 provient d'un respect de la règle de Loewenstein (1954), comme le montre les résultats RMN (Lee & Stebbins, 1999). Ce mélange non-aléatoire semble influencer directement les $S^{conf}(T_g)$ des tectosilicates fondus.

4.3.3 Le Joint 3 (Na/Al = 3) : résultats

i) Viscosité et entropie

Nous avons vu dans les parties précédentes les effets du rapport Na/Al à teneur en silice constante, ainsi que les effets du rapport Si/(Na+Al) le long du joint 1, sur les propriétés thermodynamiques, rhéologiques et structurales des aluminosilicates vitreux et fondus. Nous allons maintenant nous placer sur le joint 3. Nous avons déjà présenté les données sur le verre NA75.06 dans la section 4.2. Nous avions alors observé que ce verre présente un mélange entre des unités Q^4 et Q^3, avec l'aluminium en Q^4 présent dans les régions les plus polymérisées du réseau. Le sodium joue un double rôle de compensateur de charge et de modificateur de réseau dans cette composition. Nous allons maintenant observer les effets d'un changement du rapport Si/(Na_3AlO_3) le long du joint 3.

Sur ce joint, les mesures effectuées sur les produits NA75.06, NA65.09 et NA58.10 montrent que la viscosité diminue lors de la diminution de la teneur en silice (Fig. 4.16a). Par exemple, à 833 K, la viscosité diminue de 0.78 log Pa.s de 75 à 58 mol% de SiO_2.



(a) (b)

FIGURE 4.16: a) Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) des produits NA75.06 (75 mol% SiO_2, orange), NA65.09 (65 mol% SiO_2, rose) et NA58.10 (58 mol% SiO_2, vert) le long du joint 3. En pointillés noirs et rouges sont représentés les viscosités de l'albite fondue et du NA75.00 (NS3) fondue. Les données à haute température proviennent d'une interpolation des valeurs données par Riebling (1966). Courbes : ajustements Adam et Gibbs. b) Température de transition vitreuse Tg (K) en fonction de la teneur en silice (mol%) le long des joints 1 et 3. Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Les variations à fortes teneurs en SiO_2, hors des mesures, sont hypothétiques.

Ces évolutions de viscosité proche de la Tg ne sont pas linéaires. La Tg (soit la viscosité de 10^{12} Pa.s dans notre définition) augmente plus fortement entre 58 et 65 mol% SiO_2 qu'entre 65 et 72 mol% SiO_2 (Fig. 4.16b et tableau 4.3). Le tableau 4.3 récapitule les différents Tg et les paramètres de l'ajustement TVF des données de viscosité le long du joint 3.

L'interpolation des données de Riebling (1966) proches du joint 3 nous a permis d'estimer les viscosités à haute température des compositions NA65.09 et NA58.10. Cette interpolation est rendue

Produit	NA75.06	NA65.09	NA58.10
Cp_g (J.mol^{-1}.K^{-1})	75.10	78.14	80.13
Cp_l (J.mol^{-1}.K^{-1})	87.87	92.05	95.24
Tg (K)	797.1	791.3	784.1
A	-3.423	-1.966	-2.426
B	5734.3	4000.4	4079.1
T_1	425.3	504.8	501,3
σ_{TVF}	0.02	0.02	0.02
A_e (log Pa.s)	-1.508(32)	-1.505(100)	-1.498(200)
B_e (J.mol^{-1}.K^{-1})	94996(1795)	86286(5128)	83555(5000)
$S^{conf}(Tg)$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	8.82(15)	8.08(44)	7.90(50)
σ_{AG}	0.01	0.04	0.03

TABLE 4.3: Cp_g et Cp_l capacités calorifiques des verres et aluminosilicates fondus provenant respectivement des modèles de Richet (1987) et Tangemann & Lange (1998) ; Températures de transition vitreuse Tg, paramètres A, B, T_1 de l'ajustement TVF des viscosités à basses températures, et paramètres A_e, Be et $S^{conf}(Tg)$ de l'équation AG ajustée sur l'ensemble des données de viscosité. σ_{TVF} et σ_{AG} sont les écarts types entre les mesures et les modèles TVF et AG respectivement.

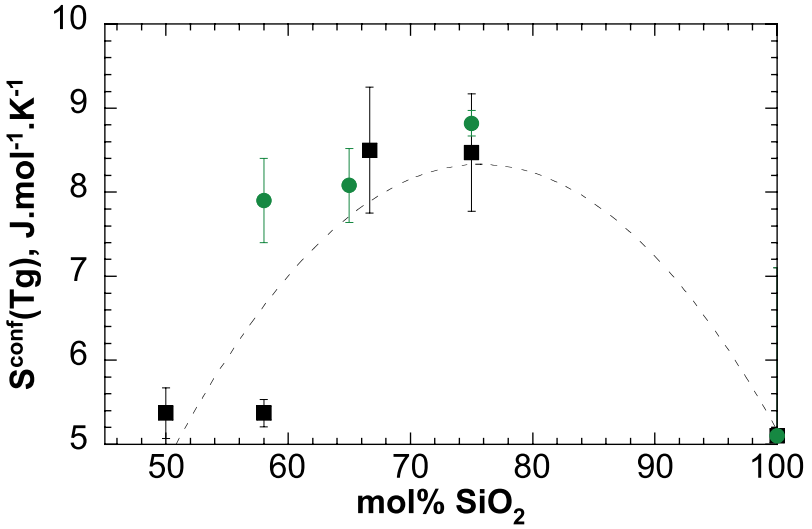
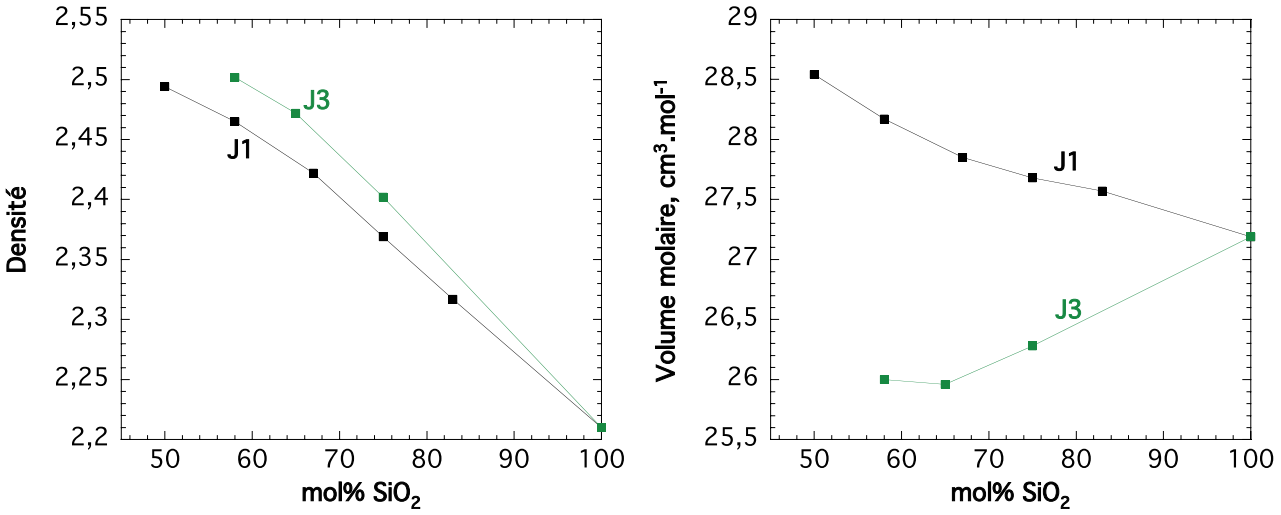


FIGURE 4.17: Entropies de configuration à Tg déterminées à partir des mesures de viscosité sur le joint 1 (points noirs) et le joint 3 (points verts). La courbe en pointillés noirs représente le mélange entre les pôles $NaAlSiO_4$ et SiO_2 le long du joint 1.

possible du fait de la nature linéaire des variations de viscosités à haute température en fonction de la composition chimique, surtout pour de petits intervalles. Les données de Riebling (1966) sont en effet très proches des notres, mais une interpolation est tout de même nécessaire pour minimiser les erreurs. Les valeurs interpolées nous ont permis d'estimer les entropies de configuration à Tg des verres NA65.09 et NA58.10 (Tableau4.3). Les résultats montrent que l'entropie diminue légèrement et non linéairement lors de la diminution de la teneur en silice le long du joint 3 (Fig. 4.17).

ii) Densités et volumes molaires

Parallèlement à ces variations de $S^{conf}(Tg)$, on observe une augmentation d'environ 0.1 g.cm^3 de la densité des verres entre le NA75.06 et NA58.10 (4.18a). On remarque aussi que la densité augmente plus fortement le long du joint 3 que le long du joint 1.



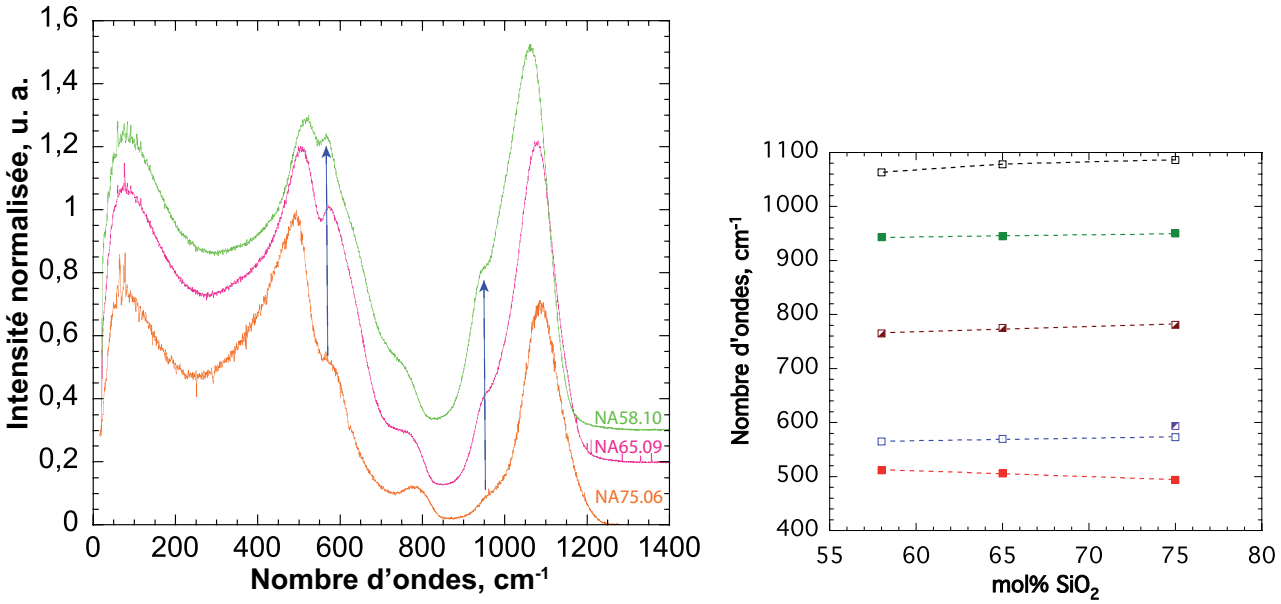
(a) (b)

FIGURE 4.18: Densité et volumes molaires des verres étudiés le long des joints 1 et 3 du diagramme NAS.

Parallèlement à ceci, nous observons que le volume molaire des verres diminue de 100 à 65 mol% SiO_2 sur le joint 3, et ensuite devient relativement constant voir augmente légèrement de 65 à 58 mol% SiO_2. Les variations de volume molaire sont donc complètement différentes le long des joints 1 et 3. Il faut rappeler que sur le joint 1, nous avons un atome d'Al pour un atome de Na, alors que sur le joint 3 nous avons 1 atome d'Al pour 3 atomes de Na. Les données présentées dans la section 4.2 nous ont permis de montrer que le Na en tant que modificateur avait un CN plus faible qu'en tant que compensateur de charge de l'Al. Il semble que ceci pourrait expliquer la diminution du volume molaire observée. Doweidar (1998) a proposé un modèle de densité basé sur le volume des espèces Q^n dans le domaine peralcalin du diagramme NAS. On opposera cependant deux remarques importantes à l'encontre du modèle de Doweidar : il propose que l'effet sur la densité de l'aluminium ajouté dans les verres est contrecarré par une variation de la proportion du Si dans les espèces Q^n, impliquant que l'Al entre indifféremment en espèces Q^2 ou Q^3. Ceci ne semble pas être le cas, comme nous l'avons vu dans la section 4.2 et comme nous le verrons encore par la suite. Son modèle part aussi de la simplification que quand les Q^2 sont présents, les Q^4 n'existent plus. Ce n'est pas le cas comme vont nous le montrer les spectres Raman présentés ci-dessous. La quantité d'espèces Q^4 n'est pas négligeable même à 58 mol% SiO_2. Malgré ces désaccords, nous retiendrons de son étude interessante que l'Al a peu d'effet sur les densités dans domaine peralcalins du diagramme NAS. En effet, les mesures montrent que les densités des compositions silicatés et peralcalines du diagramme NAS varient selon une seule tendance en fonction du rapport Na/Si. Ceci signifie que le volume molaire des verres augmente linéairement lors de l'ajout de Al dans le domaine peralcalin, et ce quelque soit la composition chimique. Ceci pourrait

indiquer que l'aluminium rentre dans le même environnement quelque soit la composition chimique du verre dans le domaine peralcalin.

iii) Spectroscopie Raman



(a) (b)

FIGURE 4.19: a) Spectres Raman bruts des verres NA75.09, NA65.09 et NA58.10. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 500 cm^{-1}. b) Nombre d'ondes des bandes Raman observées en fonction de la teneur en silice (mol%) (voir tableau 4.4). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Les spectres Raman bruts des verres NA75.06, NA65.09 et NA58.10 sont assez différents en fonction de la teneur en silice (Fig. 4.19a). Le spectre du NA75.06 est composé d'un pic Boson à 80 cm^{-1}, d'une bande à 494 cm^{-1} assez étroite, d'un pic vers 573 cm^{-1} présentant un léger épaulement à 594 cm^{-1}, d'une bande à 781 cm^{-1}, d'un épaulement à 950 cm^{-1} suivi d'un pic à 1086 cm^{-1}. On remarque qu'en diminuant la teneur en silice, on observe une augmentation de l'intensité des bandes à 573 cm^{-1} et 950 cm^{-1} (Fig. 4.19a). Les fréquences de ces différentes bandes changent peu en fonction de la teneur en silice, sauf pour la bande vers 500 cm^{-1} (Fig. 4.19b). Sa fréquence augmente en effet lors de la diminution de la teneur en silice.

Les bandes observées proviennent des différents modes de vibrations des tétraèdres TO_4 présents dans le réseau aluminosilicaté. La bande à 500 cm^{-1} provient des vibrations des liaisons T-O-T inter-tétraédriques. Dans le spectre du NA75.06, cette bande provient majoritairement de la contribution des unités Q^4 dans des anneaux à 4, 5 6, 7 – ou plus – tétraèdres (voir article Le Losq et al., section 4.2). La fréquence de la bande T-O-T augmente en diminuant la teneur en silice le long du joint 3. Elle atteint 520 cm^{-1} sur le spectre du verre NA58.10. On fera ici attention à ne pas l'attribuer directement à des anneaux à 4 tétraèdres (unités D_1). En effet, la fréquence de vibration de ces anneaux ne peut évoluer aussi fortement d'après les travaux de Galeener (1982a; 1982b). Ces anneaux sont légèrement

Produit	NA75.06	NA65.09	NA58.10
Boson	80(2)	75(2)	77(3)
T-O-T	494(2)	506(3)	521(3)
Pic 570	573(2)	570(2)	565(1)
ep_1	594(2)	-	-
T_{2b}	781(1)	775(5)	765(5)
ep_2	950(2)	945(3)	943(3)
T-O	1086(1)	1078(1)	1063(1)

TABLE 4.4: Nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes observés sur les spectres Raman bruts des verres NA75.06, NA65.09 et NA58.10.

distordus d'après ses calculs, et ce afin de minimiser leur énergie. Augmenter leur fréquence de vibration induirait de diminuer encore l'angle T-O-T en les distordant plus, et ceci les rendrait alors énergétiquement instables. Ceci explique que la fréquence de vibration des unités D_1 est relativement constante (vers 490 cm^{-1}) de SiO_2 à $NaAlSiO_4$ par exemple, et comme nous le verrons aussi entre SiO_2 et $KAlSiO_4$. Le maximum fin de la bande T-O-T dans le verre NA75.06 vers 494 cm^{-1} peut indiquer la présence d'unités D_1 dans ce verre, mais le déplacement vers des fréquences plus élevées de cette bande lors de la diminution de la teneur en silice indique l'apparition d'autres contributions. Les vibrations des oxygènes des espèces Q^3 et Q^2 peuvent donner des signaux vers environ 520 et 600 cm^{-1} d'après les études de Brawer & White (1977) ou encore Furukawa et al. (1981), or nous nous attendons d'après les travaux de Mysen (1990) et Mysen et al. (2003) à la présence de Q^2 et Q^3 dans les verres étudiés. Il semble donc que les bandes vers ∼520 et ∼570 cm^{-1} dans les verres NA65.09 et NA58.10 puissent provenir aussi des vibrations T-O-T impliquant les unités Q^2 et Q^3, et ne proviennent pas des vibrations d'anneaux à trois tétraèdres comme dans les tectosilicates vitreux. Dans les verres NA75.06, NA65.09 et NA58.10, les différentes contributions des vibrations T-O-T reliant les unités Q^2, Q^3 et Q^4, dont les concentrations dépendent de la composition des verres, déterminent la forme de la bande à 500 cm^{-1}.

La bande vers 950 cm^{-1} observée sur les spectres Raman des verres NA65.09 et NA58.10 est assignée aux unités Q^2 (Brawer & White, 1975, 1977; Furukawa *et al.* , 1981; McMillan, 1984). Les augmentations conjointes des intensités des deux bandes à 570 et 950 cm^{-1} semblent liées, et indiqueraient donc une augmentation de la concentration en espèces Q^2 lors de la diminution de la teneur en silice le long du joint 3 du le diagramme NAS, en accord avec les résultats de Mysen & Frantz (1994c) pour des compositions similaires.

Pour avoir plus d'informations sur la répartition des espèces Q^n, nous avons déconvolué la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman des verres NA75.06, NA65.09 et NA58.10. La déconvolution du NA75.06 a déjà été présentée dans la section 4.2. Nous avions déconvolué le spectre Raman de ce verre en 5 bandes (Fig. 4.20). La première bande à 950 cm^{-1} représente les vibrations d'étirements symétriques des liaisons T-O dans les tétraèdres TO_4 d'après ce que nous venons de voir. La deuxième bande vers 1020 cm^{-1} provient des vibrations d'étirements asymétriques des liaisons T-O dans les tétraèdres TO_4 d'après la discussion que nous avons eu dans les sections 4.2 et 4.3. Cette bande est en effet présente à une fréquence similaire dans les silicates, aluminosilicates vitreux ainsi que dans la silice pure. Sa fréquence et son intensité sont influencées par la chimie des verres, mais pas par la

distribution des espèces Q^n. Ceci indique que toutes les différentes espèces Q^n donnent un signal moyen produisant cette bande à une certaine fréquence.

La bande à 1100 cm^{-1} provient des vibrations des espèces Q^3, alors que les bandes vers 1100 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} sont les deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ respectivement (Fig. 4.20). La présence de deux bandes Q^4 peut être discutable dans ces compositions, bien qu'elles aient été utilisées ou sous-entendues dans d'autres travaux sur des compositions similaires (Mysen, 1990, 1996). Nous avons montré dans l'article présenté dans la section 4.2 qu'il n'est pas possible d'obtenir un modèle cohérent permettant de reproduire les spectres Raman des verres de NA75.00 à NA75.12 avec une seule bande pour les espèces Q^4. Pour garder la cohérence de notre méthode de déconvolution, nous sommes partis du modèle à 5 gaussiennes ayant permis de reproduire le spectre Raman du NA75.06 pour déconvoluer les spectres Raman des verres NA65.09 et NA58.10. Ce modèle permet de très bien reproduire le spectre du NA65.09. On observe une augmentation de l'intensité de la bande Q^2, comme nous l'avions supposé d'après l'observation des spectres, associée à une diminution de celle de la bande $Q^{4,I}$ (Fig. 4.20). L'introduction d'une sixième bande vers 900 cm^{-1} a été nécessaire pour déconvoluer le spectre du verre NA58.10. D'après sa fréquence, cette bande provient de la vibration d'étirement symétrique des espèces Q^1 (Furukawa *et al.* , 1981; Mysen *et al.* , 1982; McMillan, 1984). L'intensité de la bande Q^2 augmente encore dans le spectre du verre NA58.10, et des espèces Q^1 apparaissent. L'apparition des Q^1 à 58 mol% SiO_2 est en accord avec les résultats de Maekawa et al. (1991a) sur les silicates de sodium montrant que ces unités se forment en dessous de 60 mol% SiO_2 environ. On remarque de plus sur le spectre du verre NA58.10 que les unités $Q^{4,I}$ ont disparut. Cette bande est légèrement visible sur le spectre Raman déconvolué du verre NA58.10 car le modèle l'a ajusté (Fig. 4.20), mais son aire est en réalité presque nulle (Fig. 4.21a).

En calculant les aires des différentes bandes, ces observations sont confirmées. On observe entre 75 et 65 mol% SiO_2 une décroissance de l'aire de la bande des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, alors que celle des Q^3 est constante et celle des Q^2 augmente (Fig. 4.21a). L'aire du pic T_{2s} augmente aussi. Puis, entre 65 et 58 mol% SiO_2, on observe une diminution forte de la proportion d'espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, accompagnée d'une augmentation forte de l'aire des bandes Q^3. L'aire des bandes Q^2 reste stable. Lors de la diminution de la teneur en silice de 75 à 65 mol% SiO_2, on observe une légère augmentation d'environ 10 cm^{-1} de la fréquence des bandes Q^3, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ ainsi que de la bande T_{2s}, alors que celle de la bande Q^2 diminue légèrement (Fig. 4.19b). Puis, de 65 à 58 mol% on voit que les fréquences de toutes les bandes diminuent.

Les aires Raman des espèces Q^n ne donnent pas leurs concentrations réelles du faite des effets de sections efficaces (Furukawa *et al.* , 1981). Mysen (1990) a introduit une correction permettant de recalculer les proportions réelles (égales à celles mesurées par la RMN du ^{29}Si) d'espèces Q^n. Cette correction a été utilisée dans beaucoup de ses travaux (voir par exemple Mysen [1990] ou encore Mysen et al. [2003]). Comme nous l'avons précisé lors des méthodes expérimentales, nous n'effectuerons pas une telle correction car il est tout d'abord nécessaire d'avoir des données RMN pour calculer un facteur correctif qui va dépendre de la chimie. Ensuite, le calcul du facteur correctif présuppose que les proportions d'espèces Q^n calculées par la RMN sont exactes, or la déconvolution des spectres des aluminosilicates dans le domaine peralcalin est difficile car beaucoup de contributions $Q^n_{(mAl)}$ interagissent dans la raie du ^{29}Si.

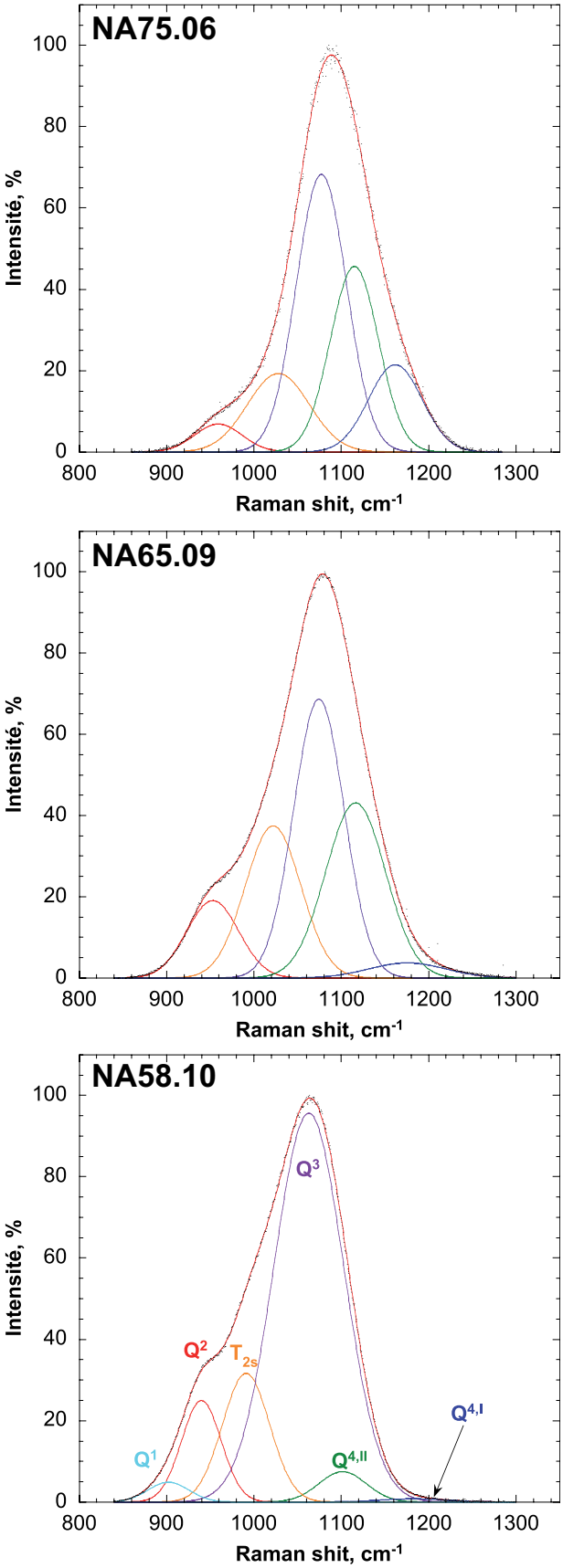
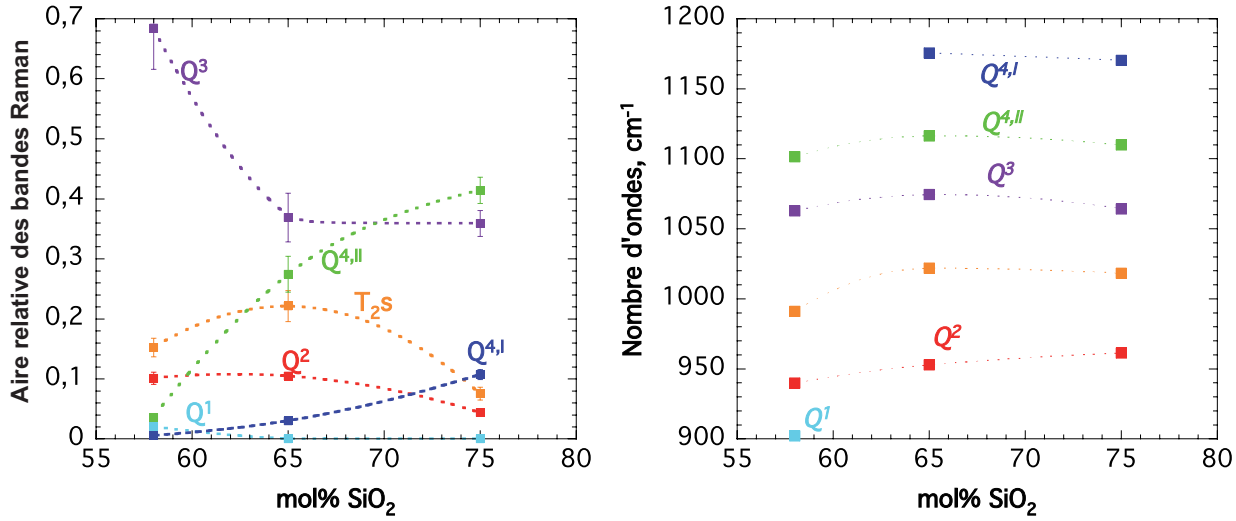


FIGURE 4.20: Déconvolution des spectres, corrigés de Long et normalisés à 100, des verres NA75.06, NA65.09 et NA58.10. Les différentes bandes sont annotés de leur attribution. Voir annexes pour les paramètres des bandes.



(a) (b)

FIGURE 4.21: a) Aires relatives et b) nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes Raman déconvoluées en fonction de la teneur en silice le long du joint 3. Les symboles représentent les valeurs données par la déconvolution, les courbes en pointillées une interpolation entre ces valeurs. Si non visibles, les erreurs sont plus petites que les symboles.

On remarquera que les spectres effectués sont en accord avec les résultats de Mysen (1990) sur des aluminosilicates de sodium. Ces travaux ont montré qu'ajouter de l'aluminium à un silicate produisait une transformation des espèces Q^3 en Q^4 et Q^2 comme observé entre les verres NA75.00 et NA75.12 dans la section 4.2. Un changement du rapport Al/(Al+Si) peut aussi produire une transformation des espèces Q^2 en Q^1 et Q^3 (Mysen, 1999). Enfin, pour une composition chimique donnée, les proportions des différentes espèces Q^n sont dépendantes de la température. Une augmentation de la température déplace les équilibres

$$2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}\,, \tag{4.3}$$

vers la droite (Stebbins, 1988; Mysen & Frantz, 1994c; Mysen *et al.* , 2003). Les proportions d'espèces Q^n observées dans les verres dépendent de la composition chimique, et vont changer dans les liquides. Les observations que l'on fait sur les verres sont cependant représentatives du liquide à Tg, car la concentration des différentes espèces Q^n ne change pas en dessous de Tg (Farnan & Stebbins, 1990; Mysen, 1995; Neuville & Mysen, 1996; Mysen, 1996, 1999).

4.3.4 Le Joint 3 (Na/Al = 3) : discussion

La diminution de la teneur en silice le long du joint 3 est donc accompagnée d'une transformation des espèces Q^4 en espèces Q^3, Q^2 et Q^1 (Fig. 4.22). Une dépolymérisation du réseau est observée. Ceci explique la diminution des viscosités observée le long du joint 3. La diminution de la T_g plus forte entre NA65.09 et NA58.10 que entre NA75.06 et NA65.09 semble liée à l'augmentation brusque de la concentration en espèces Q^3 et à l'apparition des espèces Q^1.

Le très faible signal des espèces $Q^{4,II}$ et le signal nul des espèces $Q^{4,I}$ suggèrent une concentration

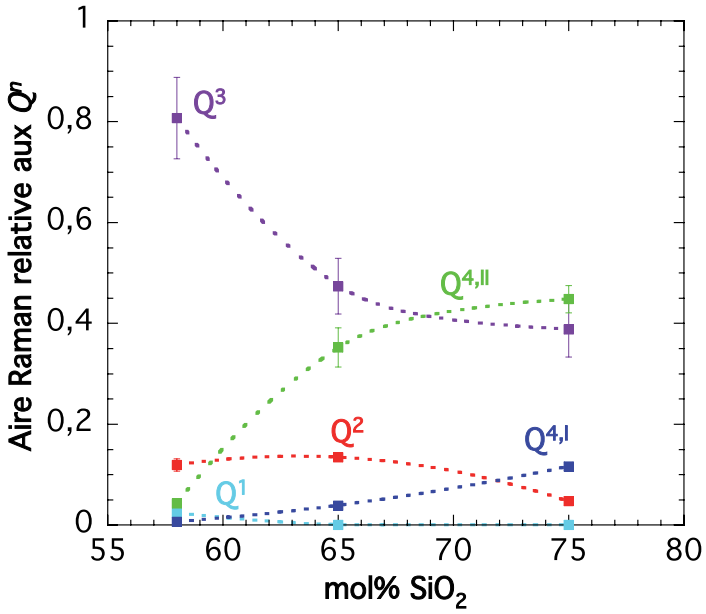


FIGURE 4.22: Aires des différentes bandes Q^n relatives à la somme des aires des bandes Q^n le long du joint 3 du diagramme NAS. Cette représentation supprime l'effet du signal T_{2b} sur les évolutions d'aires observées.

en espèces Q^4 très faible dans le verre NA58.10. Il faut cependant prendre garde aux sections efficaces Raman des espèces Q^1, Q^2 et Q^3, plus fortes que celle des Q^4 (Furukawa *et al.* , 1981) et induisant une sous-estimation de la proportion réelle d'espèces Q^4. Le signal des espèces Q^4 représente 5% du signal total des espèces Q^n dans le NA58.10. D'après les calculs effectués par Furukawa et al. (1981), le signal des espèces Q^3 est environ deux fois supérieur à celui des espèces Q^4 pour une même proportion. Le signal des espèces Q^4 pourrait donc correspondre à, au minimum, 10% de Q^4.

Les mesures effectuées par Lee & Stebbins (2009) entre le silicate de sodium (50 mol% SiO_2 et 50mol% Na_2O) et la néphéline vitreuse, à 50 mol% de SiO_2, montrent que les NBOs sont portés par les tétraèdres SiO_4, l'Al ne formant que des liaisons Al-O-Si principalement, et dans une très faible proportion des liaisons Al-O-Al. Ceci est donc en accord avec nos résultats RMN à plus forte teneur en silice, et indique que l'aluminium est essentiellement présent dans des unités [1] $Q^4_{(4Si)}$ dans le domaine peralcalin au dessus de 50 mol% SiO_2. Allwardt et al. (2003) avait aussi observé que l'Al est très majoritairement lié aux BOs dans les aluminosilicates de calcium. Le très faible signal des espèces Q^4 enregistré sur le spectre Raman du verre NA58.10 pourrait donc correspondre majoritairement à celui de l'Al présent dans des espèces $Q^4_{(4Si)}$. L'environnement stable de l'Al doit présenter un volume molaire constant, et explique donc que les volume molaires des verres dépendent linéairement de la teneur en Al dans le domaine peralcalin (Doweidar, 1998). La forte augmentation de l'aire Raman de la bande Q^3, ainsi que la forte diminution du signal Raman des espèces Q^4 entre 65 et 58 mol% SiO_2, indiqueraient donc une transformation du Si dans des espèces $Q^4_{(mAl)}$ en Si dans des espèces $Q^3_{(mAl)}$ (Fig. 4.22). Cette variation d'espèces Q^4/Q^3 expliquerait la plus forte diminution de la Tg observée entre 65 et 58 mol% SiO_2 qu'entre 75 et 65 mol% SiO_2, mais aussi les variations du volume molaire. On

1. $Q^4_{(4Si)}$ est la notation RMN où l'Al est en Q^4 connecté à 4 tétraèdres SiO_4.

observe que celui-ci augmente légèrement entre 65 et 58 mol% SiO_2 alors qu'il diminuait entre 75 et 65 mol% SiO_2 le long du joint 3 (Fig. 4.18b). D'après la modélisation des densités des silicates d'alcalins vitreux de Doweidar (1996), l'augmentation du volume molaire pourrait résulter de la formation de couples [Q^3 -Na^+] présentant un volume molaire plus élevé que les espèces Q^4.

Il semble donc que la proportion d'espèces Q^3 soit importante à 58 mol% SiO_2. Ce résultat est confirmé en regardant les autres études Raman (Mysen, 1990; Mysen & Frantz, 1994c; Mysen, 1995, 1999; Mysen *et al.* , 2003). Dans le signal RMN des silicates de Na, on observe en dessous de 60 mol% de SiO_2 que les Q^3 se transforment en Q^2 lors de la diminution de la teneur en silice (Maekawa *et al.* , 1991a). Il semble ici que cette conversion ne se produise pas en présence d'Al. Nous devons cependant prendre en compte que nous avons 10.5 mol% d'Al_2O_3 dans le réseau, qui sont en espèces Q^4 d'après ce que nous venons de voir, et qui sont compensés par 10.5 mol% de Na_2O. Nous avons donc beaucoup moins de NBO dans le NA58.10 que dans les silicates à $\sim$60 mol% SiO_2, ce qui explique que nous n'avons observé que très peu de Q^2.

4.4 Discussion et conclusion

Les données rhéologiques, structurales et thermodynamiques acquises nous permettent d'établir une "cartographie" globale de la structure et des propriétés des silicates et aluminosilicates de sodium en fonction de la composition chimique. La figure 4.23 représente le diagramme NAS, et indique les températures de transition vitreuse des verres étudiés, et la présence des différentes espèces Q^n.

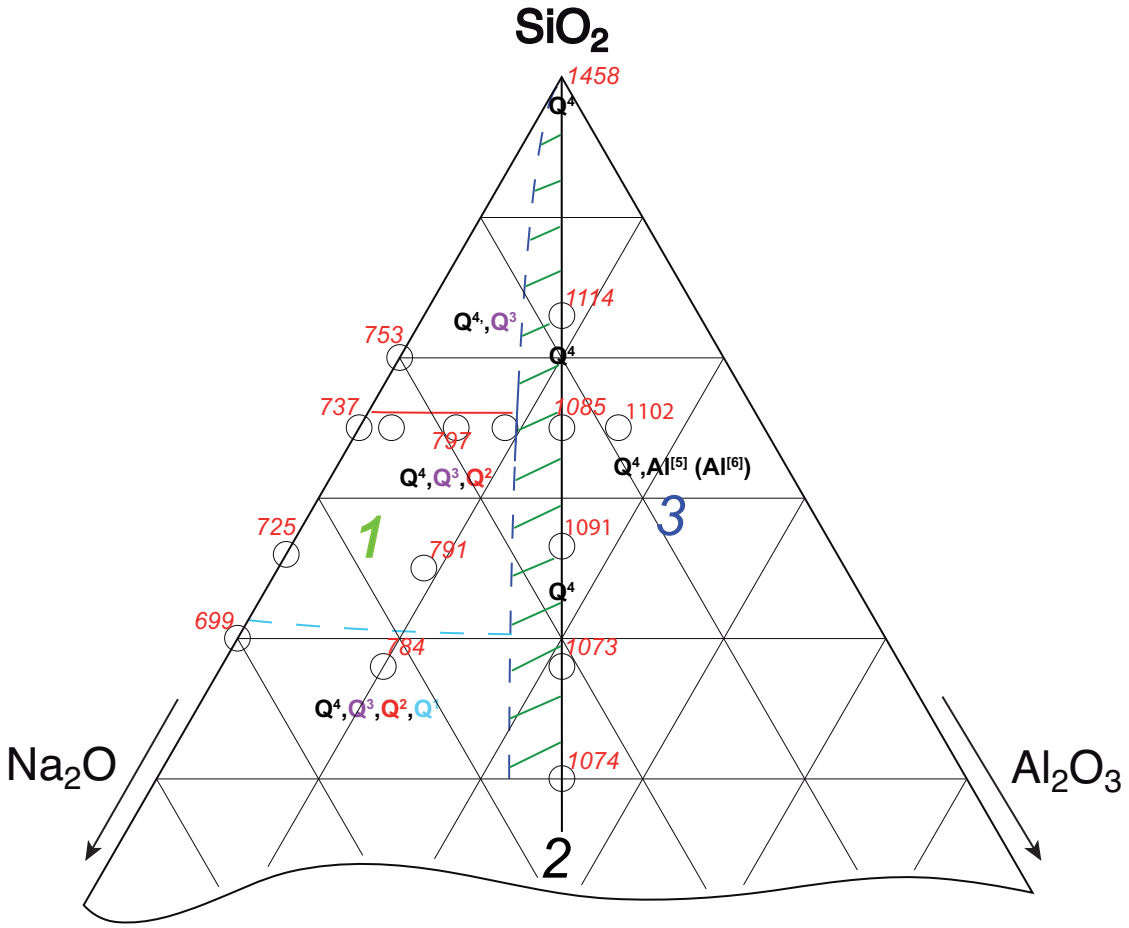


FIGURE 4.23: Compilation des données structurales et rhéologiques de cette étude, de Maekawa *et al.* (1991a) et de Neuville (2006). Ronds : verres étudiés (données NS60, NS66 et NS80 de Neuville, 2006). Les Tg sont représentés en rouge à côté des symboles des compositions. ***1*** : Domaine peralcalin ; ***2*** : joint tectosilicaté ; ***3*** : domaine peralumineux. En trait plein rouge est indiquée la limite supérieure de formation des espèces Q^2, en pointillé bleu ciel la limite supérieure supposée d'après nos données et celles de Maekawa *et al.* (1991a) pour les Q^1. En pointillés bleu foncé : début supposé (observé pour le NA75.09, trait plein) de transformation des Q^{n-1} en Q^4 à l'approche du joint tectosilicate (trait plein noir). Cette transformation a lieu dans la zone marquée par des tirets verts.

Dans les silicates de sodium vitreux et fondus, le Na joue un rôle de modificateur de réseau, et le silicium est présent dans les espèces Q^n dont les proportions diffèrent selon la composition chimique (Maekawa *et al.* , 1991a). Lors de l'ajout d'Al au dessus de 50 mol% SiO_2 dans le domaine peralcalin, nos données et celles de la littérature (Kirkpatrick *et al.* , 1986; Mysen, 1990; Lee & Stebbins, 2009; Mysen *et al.* , 2003) indiquent que l'Al entre dans le réseau en espèces Q^4_{4Si}, et modifie la proportion

de Si dans les différentes espèces Q^n en produisant des transformations $Q^n \rightarrow Q^{n+1}$. Le Na devient en partie compensateur de charge de l'Al, et en partie modificateur de réseau. Ceci provoque une augmentation de la viscosité des aluminosilicates fondus (Fig. 4.24 ; voir section 4.2 et Riebling, 1966; Taylor & Rindone, 1970). Un changement du rapport Si/Al le long du joint 3 produit des variations plus faibles de viscosité (Fig. 4.24), corrélées avec l'évolution de la proportion des différentes espèces Q^n.

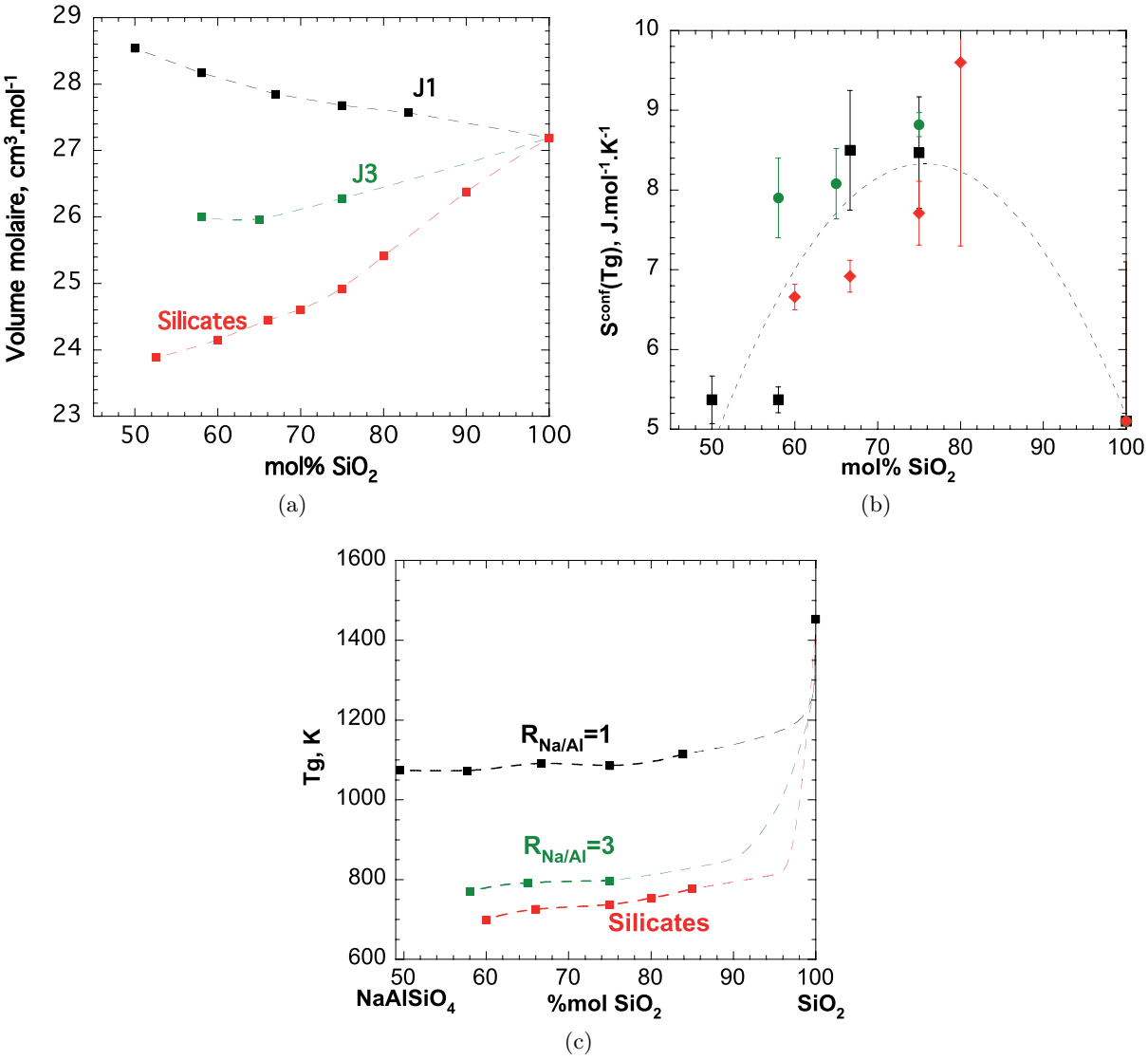


FIGURE 4.24: a) Volumes molaires, b) Entropies de configuration à Tg et c) Tg des silicates et aluminosilicates vitreux le long des joints 1 (noir), 3 (vert) et des silicates vitreux (rouge) de sodium, reportés en fonction de la teneur en SiO_2 (mol%). $S^{conf}(Tg)$ pour les silicates à 60, 66 et 80 mol% SiO_2 ont été ajustées avec les mesures de viscosité de Neuville (2006) qui nous ont aussi servie à déterminer les Tg de ces produits. Pour la densité des silicates, nous avons complété la courbe avec la compilation de données de Doweidar, 1996.

Les propriétés des aluminosilicates de sodium vitreux et fondus dépendent fortement du rapport Na/Al (Fig. 4.24), et donc de la proportion de NBO présents dans le réseau. Lorsqu'un excès de sodium

est présent, l'existence de différentes espèces Q^n va permettre leur diffusion et la mobilité du système est alors très élevée. Les différences entre les silicates et les aluminosilicates contenant trois Na pour 1 Al (joint 3) sont faibles, à la fois d'un point de vue rhéologique (Tg) mais aussi thermodynamique ($S^{conf}(Tg)$) (Fig. 4.24). Les équilibres $Q^n \Longleftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ changent en fonction de la température (voir la revue de Mysen & Richet [2005]), marquant ainsi la transmission des NBOs par le biais d'échanges entre les Q^n. Comme l'Al est en CN 4 majoritairement dans les aluminosilicates perlacalins vitreux et fondus, et qu'il est dans les régions les plus polymérisées du réseau dans des espèces $Q^4_{(4Si)}$, il semble qu'il interagisse très peu avec les NBOs. Il semble alors que, pour ces compositions peralcalines, le $Si^{[5]}$ soit la principale espèce permettant l'échange des NBOs entre les espèces Q^n et assure ainsi le mouvement visqueux (Farnan & Stebbins, 1990; Stebbins, 1991; McMillan *et al.* , 1994; Stebbins *et al.* , 2000).

La très faible concentration de NBOs dans les tectosilicates change cependant complètement ce paysage. Proche du Tg, les tectosilicates de sodium fondus ont une structure très organisée, où l'Al et le Si s'arrangent pour former principalement des liaisons Si-O-Al et éviter les liaisons Al-O-Al au maximum (Lee & Stebbins, 1999, 2000). L'organisation particulière des formateurs de réseau, couplée aux mélanges des oxygènes entre eux, semble gouverner les variations de l'entropie de configuration des liquides à Tg (Fig. 4.24 ; Neuville & Mysen, 1996; Toplis *et al.* , 1997b; Lee & Stebbins, 1999). Les entropies similaires de la silice SiO_2 et de la néphéline $NaAlSiO_4$ vitreuses indiquent de plus que la présence du sodium en tant que compensateur de charge n'affecte pas fortement l'entropie de configuration. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, il semble en effet que l'effet des cations alcalins compensateurs de charge soit indirect : leur couplage particulier avec l'aluminium dirige le caractère plus ou moins ordonné du réseau (Fig. 4.24).

Lorsque Al/(Al+Na) > 0.5, on entre dans le domaine peralumineux où de l'$Al^{[5]}$ est formé. Il affecte differemment les propriétés des aluminosilicates fondus à basses et hautes températures. Dans les verres, il tend à augmenter l'ordre thermodynamique et à diminuer l'entropie de configuration à Tg (section 4.2). D'après Neuville & al. (2008b), l'$Al^{[5]}$ tend à polymériser le réseau à Tg. On observe une augmentation de sa concentration à haute température dans les compositions très polymérisés, pour Al/(Al+Na) ≥ 0.5. Nous avons proposé que l'$Al^{[5]}$ puisse être particulièrement important pour la mobilité des systèmes très polymérisés car il semble pourvoir assurer l'échange des NBOs, ainsi que des BOs de par sa capacité à porter des oxygènes tri-coordonnés (voir article Le Losq *et al.* , Submitted section 4.2 ; ainsi que Neuville *et al.* , 2008b). L'évolution des concentrations des espèces $Al^{[4]}$, $Al^{[5]}$, voir potentiellement $Al^{[6]}$, dans les tectosilicates et peralumineux de Na fondus en fonction de la température pourrait expliquer notamment les variations des capacités calorifiques des liquides tectosilicatés et peralumineux alcalins en fonction de la température.

À retenir :

- Le rapport Na/Al contrôle fortement les propriétés rhéologiques et structurales des aluminosilicates de Na fondus et vitreux.
- La substitution du Si par l'Al n'est pas aléatoire. Dans les compositions peralcalines, l'$Al^{[4]}$ est présent dans les régions les plus polymérisées du réseau, à des teneurs en SiO_2 supérieures à 50 mol%. Dans les compositions tectosilicatées et peralumineuses, le Si et l'Al en Q^4 semblent répartis de manière ordonnée dans deux environnements différents.
- La présence d'$Al^{[5]}$ à haute température pourrait favoriser le mouvement visqueux des compositions les plus polymérisées, en permettant l'échange rapide de NBOs, mais aussi potentiellement de BOs. L'équilibre $Al^{[4]} \leftrightarrow Al^{[5]}$ est fonction de la température dans les tectosilicates de Na et aluminosilicates de Na peralumineux fondus, et ceci pourrait expliquer les variations de leurs Cp_l en fonction de la température.

5 La substitution du sodium par le potassium dans les tectosilicates fondus et vitreux

5.1 Introduction

La combinaison de données structurales et rhéologiques nous a permis de relier et comprendre les propriétés thermodynamiques, rhéologiques et structurales des aluminosilicates de sodium fondus dans le chapitre précédent. L'état de l'art a montré que ces propriétés vont être influencées lors de la substitution du sodium par le potassium. Dans les silicates fondus, un effet alcalin mixte est observé proche de la Tg : la viscosité diminue lors du mélange entre le Na et le K dans les silicates fondus, avec un minimum observable pour un rapport K/(K+Na) de 0.5. D'après l'étude de Richet (1984), ce minimum est produit par un maximum de l'entropie de configuration à Tg des liquides, résultant du mélange des deux éléments alcalins. Les études n'ont cependant jamais porté sur les mélanges Na-K dans les aluminosilicates, à l'exception de celles de Kani (1935) (Fig. 5.1).

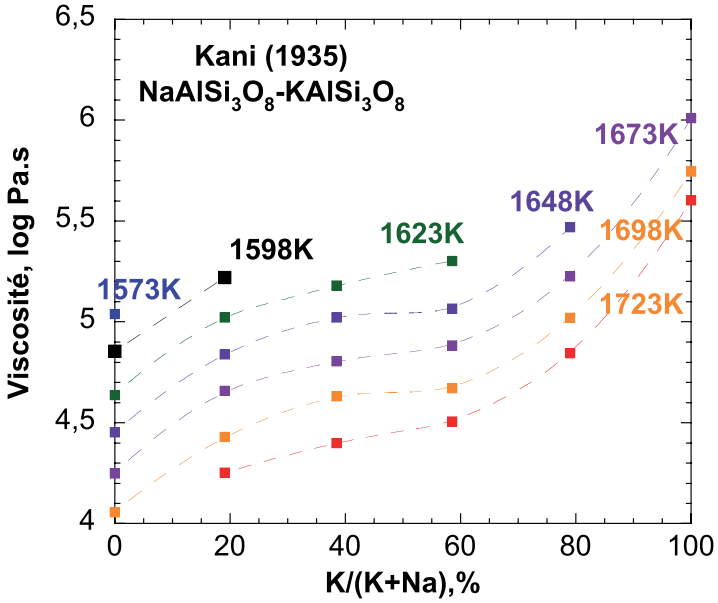


FIGURE 5.1: Viscosité (log Pa.s) à différentes températures en fonction du rapport molaire K/(K+Na) (%) lors du mélange albite-orthose fondus. Les données proviennent de Kani (1935).

Ces données montrent qu'à basses viscosités (entre 4 et 6 log Pa.s), le mélange $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$ produit des variations non linéaires de la viscosité. À 1698 K, la substitution du Na par le K produit une augmentation de plus d'un ordre de grandeur de la viscosité de l'aluminosilicate fondu (Fig. 5.1). Comme nous l'avons vu lors de l'état de l'art, les données de Kani (1935) sur l'albite fondu

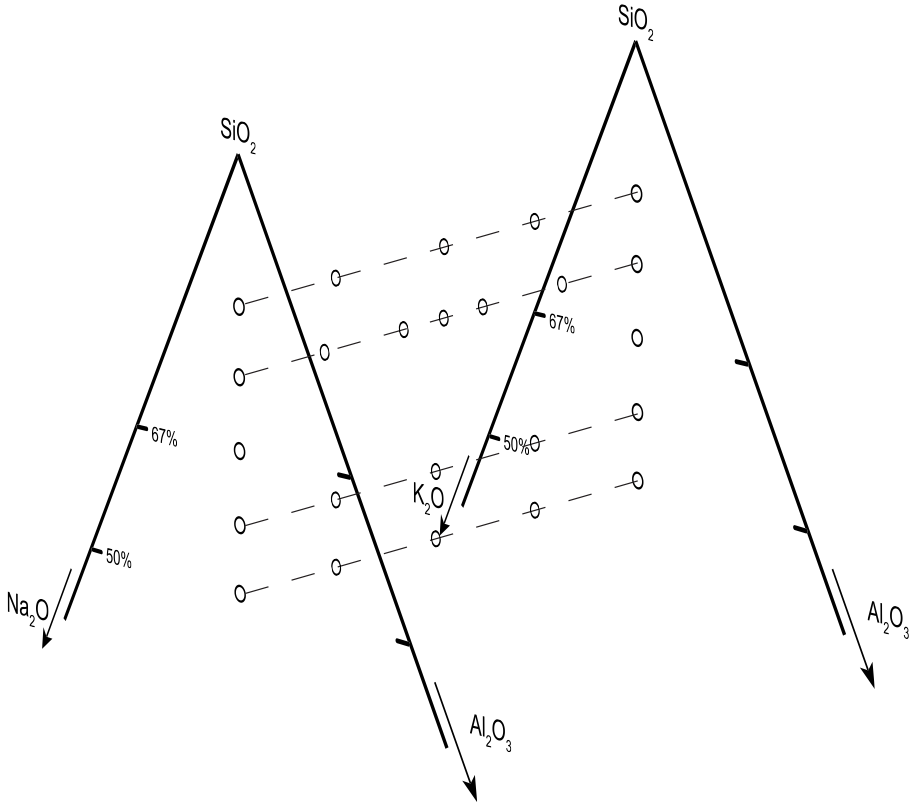


FIGURE 5.2: Diagrammes molaires Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 et K_2O-Al_2O_3-SiO_2, avec les compositions mélangées indiquées sur les lignes pointillées. Les points représentent les compositions étudiées.

($NaAlSi_3O_8$) sont en bon accord avec les données provenant d'autres études, et notamment avec celles d'Urbain et al. (1982). Toutefois, les données de Kani (1935) sur l'orthose fondue ($KAlSi_3O_8$) montrent une viscosité supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celles d'Urbain et al. (1982). Ceci pose la question concernant la précision des données de Kani (1935) présentées dans la figure 5.1 sur le mélange albite-orthose fondus. De plus, aucune donnée de viscosité n'existe proche de la Tg. Ceci nous a donc amené à étudier le mélange Na-K le long du joint 1 des diagrammes K_2O-Al_2O_3-SiO_2 et Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 (Fig. 5.2).

Nous avons fait des mélanges à teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 constantes, en faisant varier la proportion K/(K+Na) d'un pôle pur à l'autre. Les différentes compositions étudiées contiennent 50, 58, 75 et 83 mol% SiO_2 (Fig. 5.2). L'étude de la structure des verres à l'aide des spectroscopies Raman et RMN, ainsi que de la microscopie électronique de transmission à haute résolution (HRTEM), nous a fourni des informations permettant de mieux comprendre les variations de viscosité observées en fonction du rapport K/(K+Na) des aluminosilicates d'alcalins fondus.

Dans un premier temps, les résultats sur les compositions à 75 et 83 mol% SiO_2 sont présentés dans un article actuellement sous presse dans la revue Chemical Geology. Puis, nous verrons que les résultats sur les compositions à teneurs plus faibles en silice confirment que le mélange du Na et du K dans les aluminosilicates n'est pas idéal, et que la structure des tectosilicates de potassium vitreux est fort différente des compositions sodiques.

5.2 Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts

Charles Le Losq & Daniel R. Neuville ;
Chemical Geology (2012), http ://dx.doi.org.biblioplanets.gate.inist.fr/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

Résumé :

La viscosité et la structure de tectosilicates de Na et K vitreux, contenant 75 et 83 mol% de SiO_2, ont été étudiées. La viscosité augmente non linéairement lorsque les ions K^+ substituent les ions Na^+ dans les liquides. Les variations de viscosité en fonction de la composition chimique ne peuvent pas être reproduites avec le modèle de mélange idéal de l'entropie de configuration. Les éléments Na et K ne se mélangent donc pas aléatoirement dans les aluminosilicates fondus. Les spectres Raman des verres montrent que, durant la substitution Na/K, la distribution des anneaux et de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen, ou de la constante de force T-O-T, changent. La proportion de petits anneaux, à trois et quatre tétraèdres, est plus élevée dans les verres potassiques que dans les verres sodiques. De plus, les observations effectuées sur les spectres Raman suggèrent que deux environnements tétraédriques TO_4 sont présents et cohabitent dans les verres. Ces deux environnements pourraient représenter deux populations d'anneaux à six tétraèdres, dont les constantes de force ou les angles intertétraédriques des liaisons T-O-T diffèrent quelque peu. Lorsque Na est remplacé par K, l'angle moyen et la constante de force des liaisons T-O-T de l'un de ces environnements augmentent. L'autre environnement reste inchangé. D'après ces observations, nous proposons que les tectosilicates vitreux où Na et K sont mélangés contiennent en réalité deux sous-réseaux : un est composé de Si, Al, O et K et l'autre des cations Si, Al, O et Na. Nous suggérons que la différence de taille des éléments alcalins, combinée au déficit de charge des ions Al^{3+} en CN 4 et donc à leur besoin de compensation de charge, pourrait être la source du regroupement des différents éléments alcalins en sous-réseaux différents. Comme cela a déjà été supposé par de plus anciennes études, les tectosilicates de potassium vitreux pourraient présenter à moyenne distance des régions riches en silice et d'autres riches en leucite. Ceci pourrait expliquer la cristallisation incongruente de l'orthoclase liquide.

ARTICLE IN PRESS
CHEMGE-16653; No of Pages 15

Chemical Geology xxx (2012) xxx–xxx

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts

Charles Le Losq, Daniel R. Neuville *

Géochimie et Cosmochimie, CNRS, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Pars Diderot - Paris VII, F-75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Accepted 5 September 2012
Available online xxxx

Editor: L. Reisberg

Keywords:
Raman spectroscopy
Aluminosilicate melts
Mixed alkali effect
Viscosity
Glasses
Structure of glasses and melts

ABSTRACT

Viscosity and structure of Na/K tectosilicate glasses containing 75 and 83 mol% of SiO_2 have been investigated. Viscosity increases non-linearly when K^+ ions substitute Na^+ ions in these melts. The viscosity variations depending on chemical composition cannot be reproduced using an ideal mixing model of the configurational entropy. Consequently, it appears that Na and K elements do not mix randomly in the studied aluminosilicate melts. Raman spectra of glasses show that, during the Na/K substitution, evolutions of both the ring distribution and the T-O-T mean angle, or force constant, occur. The proportion of small-membered (three, four) rings, compared to large-membered rings, is higher in K-rich glasses than in Na-rich glasses. Moreover, Raman spectra features suggest that two different TO_2 environments exist and cohabit into the glass. They could represent two populations of six-membered rings differing by their force constant or their T-O-T angles. One of these environments evolves when K substitutes for Na, showing an increase of its mean T-O-T angle and force constant. The other environment remains unchanged. From the observations, we propose that Na/K mixed tectosilicate glasses contained two sub-networks: one composed of the Si, Al, O and K atoms, and another of the Si, Al, O and Na. We suggest that the different size of alkali elements combined to the charge balancing needs of Al^{3+} ions can be the source of the different clustering of alkali cations into different sub-networks. Furthermore, and as previously inferred by older studies, potassic tectosilicate glasses could present silica-like and leucite-rich regions, explaining notably the incongruent crystallization of the orthoclase liquid.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Quantitative structural data at magmatic temperatures are available at 1 atm for some compositions in the systems K_2O–Al_2O_3–SiO_2 and Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 (Mysen and Frantz, 1992, 1993, 1994a, 1994b; Neuville and Mysen, 1996). Moreover, several studies have investigated the thermodynamic and rheological properties of glasses and melts in the Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 ternary (Schairer and Bowen, 1956; Riebling, 1966; Taylor and Rindone, 1970; Urbain et al., 1982; Richet 1984; Toplis et al., 1997a,b; Neuville, 2006; Neuville et al., 2010; see also the compilation of Mazurin et al., 1987). However, data in the K_2O–Al_2O_3–SiO_2 system are scarce because of the high temperature of liquidus (Schairer, 1950; Schairer and Bowen, 1955), and few data have been acquired on the Na/K mixing effect affecting aluminosilicate melts.

This mixed alkali effect can play an important role for Material Sciences as well as for Earth Sciences. Indeed, many volcanoes displaying a high statistical recurrence of explosive activity have erupted differentiated, alkali-rich lavas such as phonolite, trachy-andesite, trachyte or rhyolite. For example, plinian to ultraplinian eruptions of the Krakatau and the Tambora (Indonesia), the Mont Dore (France) and the Vesuvius (Italy) have emitted lavas containing more than 7 wt.% of $Na_2O + K_2O$ (Brousse and Lefèvre, 1966; Carey and Sigurdsson, 1987; Sigurdsson and Carey, 1989; Mandeville et al., 1996). A high $Na_2O + K_2O$ concentration indicates differentiated melts, potentially rich in silica and highly viscous. In the case of Mont Dore, its 3.1 Ma eruption emitted several pumices flows that have built the "Grande Nappe" ignimbrite formation (Brousse and Lefèvre, 1966; Pastre and Cantagrel, 2001 and references therein). The "Grande Nappe" covers an area of 350 km^2 with a maximum thickness of 20 m, representing a total volume of 7 km^3. This major event was associated with the formation of a 5 km-diameter and 250 m-deep caldera. Chemical analysis of pumices reveals that the emitted melt was a nearly pure Na/K-mixed aluminosilicate melt, with a silica concentration typical of rhyolite (Table 1). Its viscosity at 900 °C is $10^{10.80}$ Pa.s, close to that of mixed albite and orthoclase melts (Fig. 1). This melt therefore deals with the Qz–Ab–Or system (Quartz–Albite–Orthoclase), which is of prime importance for the understanding of the formation and evolution of rhyolitic and granitic rocks (Tuttle and Bowen, 1958). Furthermore, and as it has been highlighted previously, the study of the quaternary Na_2O–K_2O–Al_2O_3–SiO_2 system is not only pertinent for the Qz–Ab–Or system, but is also fundamental for the understanding of rheological properties of all other alkali-rich melts.

* Corresponding author.
E-mail address: neuville@ipgp.fr (D.R. Neuville).

0009-2541/$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

Table 1
Chemical composition of NAK products in mol%, measured with a Cameca SX50 microprobe. All results have been converted from wt.% to mol%. Relative density error is 0.001. *Others* refer to other elements present only in the natural Mt Dore glass: CaO = 0.45 (0.10), MgO = 0.10 (0.06), TiO_2 = 0.08 (0.08) and FeO = 0.71 (0.04).

NAK:	75.12.0	75.12.2	75.12.5	75.12.6	75.12.7	75.12.10	75.12.12
SiO_2	*74.97 (0.50)*	*75.36 (0.32)*	*75.33 (0.30)*	*75.15 (0.25)*	*75.53 (0.80)*	*75.14 (0.11)*	*75.13 (0.42)*
Al_2O_3	*12.53 (0.14)*	*12.51 (0.12)*	*12.44 (0.19)*	*12.50 (0.22)*	*12.30 (0.42)*	*12.43 (0.11)*	*12.76 (0.27)*
K_2O	*0.00 (0.06)*	*2.37 (0.09)*	*4.80 (0.11)*	*6.19 (0.23)*	*7.15 (0.33)*	*9.76 (0.19)*	*12.11 (0.36)*
Na_2O	*12.49 (0.21)*	*9.76 (0.25)*	*7.43 (0.24)*	*6.15 (0.34)*	*5.02 (0.14)*	*2.67 (0.10)*	*0.00 (0.05)*
Relative density	*2.369*	*2.374*	*2.368*	*2.371*	*2.372*	*2.370*	*2.357*
NAK:	83.8.0	83.8.2	83.8.4	83.8.6	83.8.8	Mt Dore:	Bulk glass
SiO_2	*83.90 (0.12)*	*83.40 (0.62)*	*83.23 (0.20)*	*83.27 (0.24)*	*83.10 (0.20)*	SiO_2	*83.19 (0.33)*
Al_2O_3	*8.74 (0.13)*	*8.33 (0.08)*	*8.42 (0.16)*	*8.48 (0.08)*	*8.60 (0.17)*	Al_2O_3	*8.32 (0.1)*
K_2O	*0.00 (0.02)*	*2.06 (0.08*	*4.14 (0.11)*	*6.06 (0.06)*	*8.18 (0.11)*	K_2O	*3.77 (0.25)*
Na_2O	*7.35 (0.18)*	*6.21 (0.17)*	*4.21 (0.19)*	*2.19 (0.12)*	*0.12 (0.04)*	Na_2O	*3.38 (0.21)*
Relative density	*2.317*	*2.318*	*2.317*	*2.323*	*2.313*	*Others**	*1.34 (0.28)*
						Relative density	*2.328*

Mixing alkali elements in silicate ($M_xSi_yO_z$ compositions, with M an alkali) melts and glasses produces important deviations of their properties from the linearity (see the reviews of Isard (1969) and Day (1976)). This effect is called the *mixed alkali effect*, and affects the electrical conductivity and dielectric loss, the alkali diffusion coefficients, and the chemical durability of alkali silicate glasses. For example, mixing K and Na elements in silicate glasses produces an increase of their resistivity, which reaches a maximum when the Na/(K + Na) ratio is equal to 0.5 (Isard, 1969). More generally, with M and M′ two alkali elements, crossing the ratio $M_2O/(M_2O + M'_2O) = 0.5$ induces an extremum (maximum or minimum) in the observed property (Poole, 1949; Isard, 1969; Day, 1976; Richet, 1984).

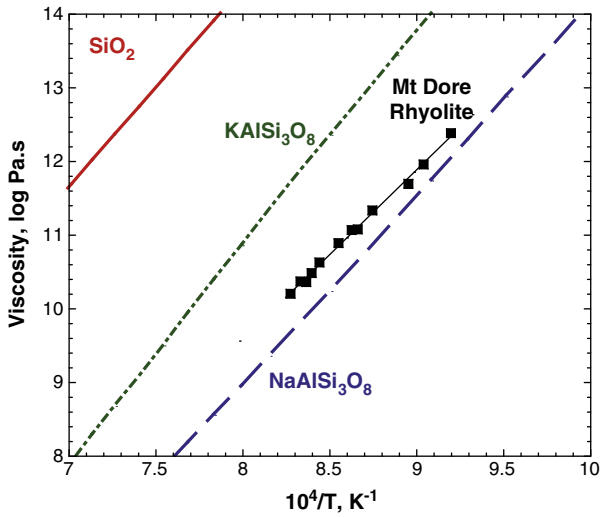


Fig. 1. Viscosity (in log Pa.s) as a function of the temperature (1/K) of SiO_2, Albite, Orthoclase melts, and of the Mont Dore bulk rock (see Table 1 for the chemical composition). Viscosities of SiO_2, Albite and Orthoclase came from Urbain et al. (1982). Viscosity of the Mont Dore sample was measured following the protocol described in Section 2.2.

Also, viscosity near the glass transition temperature *Tg* exhibits a similar behavior (Poole, 1949). Indeed, when the Na/(K + Na) ratio in a silicate melt is equal to 0.5, viscosity decreases and reaches a minimum (Poole, 1949). This effect is less visible at high temperature (Bockris et al., 1955). These viscosity variations can be modeled using the configurational entropy theory (Richet, 1984), which is based on Adam and Gibbs' theory of relaxation processes (1965). It relates the viscosity of a melt to its configurational entropy, $S^{conf}(T)$, following:

$$log\eta = A_e + B_e/TS^{conf}(T), \tag{1}$$

where A_e is a pre-exponential term, B_e a constant proportional to the potential barrier opposed to the cooperative rearrangement of the liquid structure, η the viscosity in Pa.s and T the temperature in K (Richet, 1984; Neuville and Richet, 1991). In this model, matter transport in a viscous melt needs a cooperative rearrangement of the melt configuration. Thus, the temperature dependence of the viscosity arises from more configurations available for the elements at high temperature than at low temperature. Moreover, the configurational entropy reflects the configurational state of a glass, providing an image of the atomic disorder. It has two contributions: i) a topological part, which is mainly due to the various distributions of bond angles, interatomic distances and coordination numbers, and ii) a chemical part, induced by the mixing of different elements in equivalent sites (Neuville and Richet, 1991). The configurational entropy at the temperature T can be expressed as

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(Tg) + \int_{Tg}^{T} Cp^{conf}/TdT, \tag{2}$$

with

$$Cp^{conf} = C_{pl}(T) - C_{pg}(Tg), \tag{3}$$

$S^{conf}(Tg)$ is the configurational entropy of the melt at *Tg*, and is equal to the residual entropy of the corresponding glass at 0 K, $C_{pl}(T)$ is the heat capacity of the liquid at the temperature T and $C_{pg}(Tg)$ is the heat capacity of the glass at *Tg*. Near the *Tg*, the $S^{conf}(Tg)$ term is predominant and drives viscosity variations. At high temperature, the configurational heat capacity of the melt is governed by the variation of the heat capacity of the liquid, which, most of the time, varies linearly following chemical changes. This also explains why the low viscosity variations of mixed alkali silicate melts at high temperature are generally linear (Bockris et al., 1955; Richet, 1984).

For Na/K silicate melts, the configurational entropy at *Tg* can be calculated by simply using an ideal mixing model:

$$S^{conf}(Tg) = \sum x_i S_i^{conf}(Tg) - nR\sum x_i ln x_i, \tag{4}$$

with x_i the mol fraction of K, i.e. K/(K + Na), or Na, i.e. Na/(K + Na), $S_i^{conf}(Tg)$ the configurational entropy of the end-members i (the pure K and Na silicate melts), n the number of exchanged atoms, and R the gas constant (Richet, 1984). This thermodynamic ideal mixing model also implies a structural random mixing between the exchanged elements.

These equations and theory can be also used for other chemical systems. In particular, Eq. (4) allows one to reproduce well the viscosity variations of (Mg, Ca) silicate and aluminosilicate melts (Neuville and Richet, 1991). On the other hand, viscosity variations between Na/Sr and Na/Ca silicate melts (Neuville, 2005, 2006) do not follow an ideal mixing, therefore implying a non-random distribution of these elements. This has been also pointed out by NMR spectroscopy studies on Na/Ca, Ba/Mg or Ba/Na elements in silicate glasses (Lee and Stebbins, 2003a; Lee et al., 2003). Furthermore, quasielastic neutron scattering experiments suggest that Na^+ and K^+ ions could be

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

mixed non-randomly in silicate melts (Kargl and Meyer, 2008). In addition, the deviation from ideality of orthoclase–albite melts' activity could also suggest a non-random structure of K-rich aluminosilicate melts (Rammensee and Fraser, 1982; Mysen, 1988).

Viscosity data and calculation of parameters such as $S^{conf}(Tg)$ bring information about both thermodynamic and structure of melts. However, very few viscosity data are available on K-bearing aluminosilicate melts (Kani, 1935; Urbain et al., 1982), in particular near the *Tg*. As a consequence, the relevance of the ideal mixing is not yet proven to model alkali aluminosilicate melt viscosity. If alkali elements mix non-randomly in these melts, a different model of $S^{conf}(Tg)$ will be necessary. According to that, there is a clear need of additional data in the K_2O–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 system. In this paper, we will present new viscosity measurements on alkali aluminosilicate melts presenting a ratio M/Al of 1 (with M = Na + K). As viscosity is directly linked to melt's structure (Mysen et al., 1980), we have used Raman spectroscopy to observe the structural changes in the glasses that occur when mixing Na^+ and K^+ ions. With these new data, inferences on the Na/K behavior in aluminosilicate melts can be made, in order to develop a viscosity model based on structure and thermodynamic considerations.

2. Experimental methods

2.1. Starting materials

NAKx.y.z glass name corresponds to *x* mol% SiO_2, *y* mol% Al_2O_3 and *z* mol% K_2O. The proportion of Na_2O is obtained by the difference 100 − (x + y + z). Glasses were prepared by melting a mixture of Al_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 and SiO_2 powders previously dried at 1100 °C (SiO_2 and Al_2O_3) and 350 °C (Na_2CO_3, K_2CO_3) following the protocol described in Neuville (2006). Approximately 100 g of powder are crushed in an agate mortar, then placed in a platinum crucible and heated in an electric muffle furnace. Slow heating is performed at the beginning, to allow the mixture to lose the CO_2 from the carbonate. When the decarbonation process is achieved, the mixture is heated to 1500–1700 °C in order to obtain a melt (the exact temperature depends on melt's liquidus temperature, see Schairer and Bowen, 1955, 1956). The sample is finally quenched by dipping the bottom of the crucible into pure water. Four successive melting, quenching and grinding operations were performed in order to ensure homogeneous glasses. Samples were maintained a few hours at high temperature (1500–1700 °C) to obtain bubble-free products required for viscosity measurements. Densities of all samples have been measured with the Archimedes method using toluene as the immersion liquid (Table 1). Chemical compositions have been measured using a Cameca SX50 electron microprobe (Table 1), with a 30 nA current, U = 30 kV, and 5 s of counting. Chemical compositions are the mean of 10–20 individual measurements. All glasses are uncolored and transparent, and no crystallization has been detected by optical microscope and Raman spectroscopy (see Raman spectra Fig. 3, the presence of the Boson peak indicates that all samples are amorphous).

2.2. Viscosity measurements

Viscosity measurements near the glass transition temperature have been performed using a creep apparatus (see Neuville and Richet, 1991; Neuville, 2006 for further details). Measurements carried out on the NBS 717 glass from the National Bureau of Standards show that viscosity uncertainty and reproducibility are better than 0.03 log units with this technique (Neuville, 2006). Starting samples were 5 mm-diameter and 6 to 10 mm long glass rods. Temperature was measured at the top and the bottom of the sample using two $Pt_{90}Rh_{10}$ thermocouples. Measurements were performed when the temperature gradient between the top and the bottom of the sample was lower than 0.3 K. We measured the viscosity by changing the stress applied from 6.6 up to 8.9 log Nm^{-2}, making 20 to 40 measurements at each different temperature. Each point on a viscosity curve is the mean of these measurements. After the experiments, we checked that all deformed cylinders presented a typical regular barrel shape, which confirms that temperature of samples during measurements and thus their deformation were homogeneous. Consequently, the remaining small temperature gradient (<0.3 K) has no effect within error bars on viscosity measurements. All samples were transparent after experiments, indicating that no crystallization occurred. No difference of relative density measured before and after experiments was observed and Raman spectra of deformed samples are identical to those of the initial glasses, confirming the previous inference. The viscosity of all samples is Newtonian within the range of applied stress in the creep experiment, following Neuville (2006).

2.3. Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded using a T64000 Jobin-Yvon® Raman spectrometer equipped with a confocal system, a 1024 charge-couple detector cooled by liquid nitrogen and an Olympus® microscope. The optimal spatial resolution allowed by the confocal system is 1–2 μm^2 with a x100 Olympus® objective, and the spectral resolution is 0.7 cm^{-1}. A Coherent® laser 70-C5 Ar^+, having a wavelength of 514.532 nm, has been used as the excitation line. Pieces of glass from the starting materials were excited with a laser power of 200 to 250 mW on the sample. Unpolarized Raman spectra were acquired between 20 and 1500 cm^{-1}. Raman spectra were corrected from temperature and excitation line effects using the Long equation (Long, 1977; Neuville and Mysen, 1996; Le Losq et al., 2012).

Spectra deconvolutions were performed using the quasi-Newton algorithm given by Tarantola (2005) implemented in Matlab®. This iterative algorithm is based on the method of non-linear least square minimization. Inputs for the software are:

– Raman spectra, i.e. Raman shifts, intensities and their associated errors. Data errors were estimated as square root of *n*, the counts per second, on raw spectra and corrected also by the Long equation. We then have input the total error in the algorithm, which is the sum of the corrected counting error and of the standard deviation between spectra dots and an ideal line. This last contribution to the total error has been determined on a linear spectral region, devoid of any signal, in corrected and normalized spectra (in our case between 1300 and 1400 cm^{-1}). We assume that by doing so, all errors from data collection and processing are taken into account. Before deconvolution of the 850–1300 cm^{-1} spectra region, intensities and their associated errors were normalized in order to obtain an intensity maximum of 100.

– The model, which is a simple sum of Gaussian bands, and the estimations of the initial parameter values and of their uncertainties. Initial values of Raman shifts, FWHM (Full Width at Half Maximum) and intensity of bands, and their associated uncertainties were the same for all spectra. The input uncertainties were: i) $\sigma = 40$ cm^{-1} for the Raman shifts; ii) $\sigma = 60$ cm^{-1} for FWHM (depending of the initial peak FWHM) and iii) 100 for intensity, in order to have no constrains on this parameter.

The quasi-Newton algorithm takes into account parameter uncertainties and data errors in order to minimize the least square criterion and to converge to an optimal point. In order to check if the output solutions were global optimal points (best solutions), and not just local points (intermediate solutions), several sensitivity tests of input parameters were performed. Initial parameters were changed, by shifting their initial values in a 5–20 cm^{-1} range, and the deconvolution protocol was repeated several times. The software deconvolves spectra one after the other, allowing the highest degree of reproducibility to be achieved.

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

3. Results

3.1. Viscosity measurements

All viscosity measurements are reported in Table 2a and 2b, and plotted in Fig. 2a, b. At both SiO_2 concentrations, the viscosity varies similarly depending on the K/(Na + K) ratio (Fig. 2a, b). A general viscosity increase is observed when K replaces Na. The sodic end-members, NAK83.8.0 and NAK75.12.0, have the lowest viscosity on each compositional join whereas the potassic end-members have the highest viscosity (Fig. 2a, b). The viscosity of the NAK83.8.8 melt is approximately 2.2 log Pa.s higher than the viscosity of the NAK83.8.0 melt at 1260 K. At 75 mol% SiO_2, a viscosity increase of 2.7 log Pa.s is observed at 1243 K when K substitutes for Na. Moreover, an interesting observation is that the viscosity of the NAK75.12.6 melt at a given temperature is lower than the viscosity of the NAK75.12.5 melt (Fig. 2a). Similar behavior is observed at 83 mol% SiO_2: the viscosity of the NAK83.8.4 melt is lower than the one of the NAK83.8.2 melt (Fig. 2b). This indicates that the increase of the viscosity during the Na/K substitution is non-linear, in good agreement with Kani's (1935) observations, which were made at higher temperatures on melts on the albite–orthoclase join. In any cases, at a given temperature, pure potassic melts are always more viscous than their pure sodic counterparts. In addition, no viscosity minimum is observed when the K/(Na + K) ratio is close to 0.5 (Fig. 2a, b). The albite and orthoclase melt viscosities are in good agreement with those already published (Taylor and Rindone, 1970; Pertermann et al., 2007; Hofmeister et al., 2009).

The Tamman–Vogel–Flucher (TVF) equation is a helpful tool for viscosity interpolation, and allows fitting the viscosity measurements using:

$$log\eta = A + B/(T - T_1), \quad (5)$$

where A, B and T_1 are adjustable parameters, given in Table 3. This equation is empirical, without any physical background. It does not allow extrapolation, and is only useful for interpolation purposes. In order to fit and model the whole temperature range, Eq. (1) is a better choice, particularly because it is based on thermodynamics and provides information about the structure and thermodynamics of the system (Richet, 1984, Neuville and Richet, 1991, Toplis et al., 1997a, b; Neuville, 2006).

Changes of viscosity observed during the Na/K mixing and the great difference between viscosity of sodic and potassic end-members imply changes of the melt structure during the alkali substitution. The Raman spectrometry can bring information about these changes, thus helping to better understand the Na/K mixing.

Table 2b
Viscosity measures performed on NAK83.8.z glasses. The viscosity η is in log Pa.s, and T in K. Error on measures is equal to 0.03 log Pa.s.

NAK83.8.z:									
z = 0		z = 2		z = 4		z = 6		z = 8	
T	η	T	η	T	η	T	η	T	η
1258.8	9.44	1270.9	9.86	1264.1	9.88	1264.75	10.69	1267.40	11.47
1227.4	9.91	1250.1	10.19	1253.9	10.03	1255.4	10.87	1260.3	11.64
1227.0	9.96	1235.1	10.38	1240.8	10.19	1248.3	10.94	1256.8	11.64
1211.5	10.21	1216.8	10.67	1233.8	10.31	1237.4	11.16	1253.7	11.72
1209.5	10.22	1204.4	10.90	1220.0	10.45	1226.7	11.34	1249.9	11.75
1201.7	10.38	1188.3	11.29	1216.8	10.51	1212.4	11.58	1234.7	12.06
1190.3	10.58	1168.2	11.67	1197.1	10.78	1195.4	11.89	1198.8	12.78
1185.0	10.66	1150.5	12.02	1182.0	11.04				
1170.5	10.98	1136.7	12.32	1174.1	11.24				
1148.4	11.32			1157.6	11.54				
1132.8	11.61			1150.5	11.64				
1112.3	12.06			1135.2	11.91				

3.2. Raman spectrometry

Raman spectra of the 75 and 83 mol% SiO_2 glasses are reported in Figs. 3 and 4 respectively. Raman shifts of observed bands and shoulders are reported in Table 4. As inferred previously, the Raman spectra of glasses change depending on the Na/K ratio, reflecting the effect of the substitution on the melt structure at the glass transition temperature.

3.3. The boson area (20–200 cm^{-1})

Below 200 cm^{-1}, there is only a scattering continuum and the Raleigh tail of the exciting line, except at very low frequency where the boson peak is observed (Bucheneau et al., 1986; Malinovsky and Sokolov, 1986). The Boson peak shifts to lower frequency when K_2O substitutes for Na_2O at all silica content (46 cm^{-1} and 63 cm^{-1} for NAK83.8.8 and NAK83.8.0 and 47 cm^{-1} and 65 cm^{-1} for NAK75.12.12 and NAK75.12.0, see values in Table 4). The Raman shift of the boson peak varies quasi-linearly depending on the K/(K + Na) ratio with a slope of ~−0.175.

The boson peak has been ascribed to excitations associated with rotational motions of almost rigid tetrahedra (Bucheneau et al., 1986; Dianoux et al., 1986; Hehlen et al., 2000, 2002). Hehlen et al.

Table 2a
Viscosity measures performed on NAK75.12.z glasses. The viscosity η is in log Pa.s, and T in K. Error on measures is equal to 0.03 log Pa.s.

NAH75.12.z:													
z = 0		z = 2		z = 5		z = 6		z = 7		z = 10		z = 12	
T, K	η	T	η	T	η	T	η	T	η	T	η	T	η
1243.1	8.91	1260.2	8.79	1271.2	9.19	1257.5	9.28	1266.1	9.72	1270.9	10.27	1264.3	11.20
1227.6	9.16	1250.1	8.89	1261.7	9.36	1231.2	9.60	1244.8	10.08	1265.7	10.35	1260.9	11.19
1212.8	9.41	1234.1	9.13	1251	9.51	1226.2	9.67	1232.1	10.28	1250	10.65	1254.9	11.39
1198.6	9.65	1219.3	9.40	1234.4	9.77	1208.8	10.02	1215.9	10.57	1234.8	10.91	1249.6	11.44
1186.3	9.89	1198.9	9.76	1219.6	10.03	1195.3	10.20	1199	10.98	1219.3	11.20	1244.5	11.60
1171.2	10.15	1182.9	10.03	1205.1	10.28	1175.4	10.59	1177.4	11.34	1205.3	11.49	1234	11.80
1155.3	10.45	1167.1	10.32	1189.4	10.61	1164.9	10.77	1161.1	11.62	1179.2	12.00	1203.9	12.38
1145.2	10.65	1153.4	10.61	1171.2	10.89	1152.6	11.00	1137.8	12.12	1152.8	12.59		
1133.9	10.88	1143.4	10.82	1160.3	11.11	1142.7	11.21	1123.5	12.45				
1123.9	11.11	1132.1	11.01	1137.5	11.61	1126.7	11.48						
1114.1	11.32	1121.4	11.22	1125	11.85	1116.3	11.70						
1103.3	11.56	1105.6	11.56	1112.8	12.14	1103.1	11.98						
1093.2	11.81	1089.4	11.95										
1082.3	12.08	1069	12.46										
1072.2	12.37												
1062.4	12.60												

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

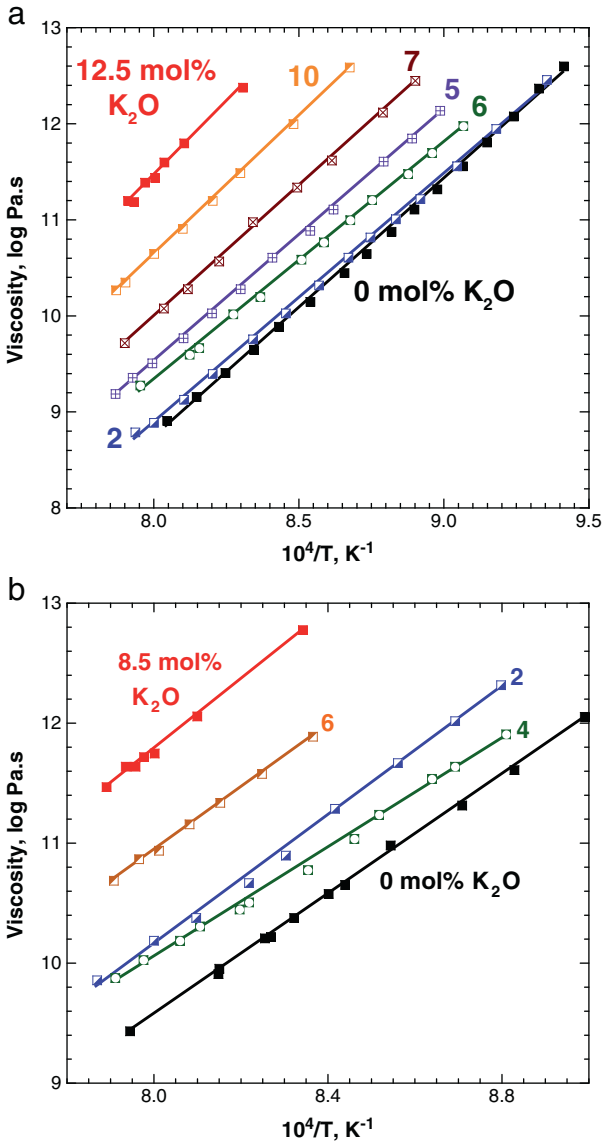


Fig. 2. Viscosity measurements (in log Pa.s) of a) NAK75.12.z and b) NAK83.12.z samples as function of the temperature (1/K). Numbers in the figures refer to the z nominal mol% of K_2O in melts (see Table 1). A non-linear increase of the viscosity is clearly observed when K substitutes for Na. Errors are smaller than points.

(2002) consider that this peak, observed in different silicate glasses, increases in intensity and shifts to higher frequency with increasing distortion of the SiO_4 tetrahedra. Our observations about the frequency behavior of the boson peak, depending on the Na/K substitution, are similar to those reported for the Na/Sr or the Na/Ca substitutions in soda silicate glass (Neuville, 2005, 2006).

3.4. Low-frequency part (200–700 cm^{-1})

The 200–700 cm^{-1} region of the Raman spectra of the 75 and 83 mol% SiO_2 glasses is similar to that of silica glass (Fig. 4a, b). The first peak is composed of a shoulder near 450 cm^{-1}, a sharp peak near 480–490 cm^{-1} and a band near 570 cm^{-1}, which contains also a shoulder at 590 cm^{-1} (Fig. 4a, b). In the following descriptions and discussions, for both glass families (75 and 83 mol% SiO_2), the peaks at ~490 and the two contributions at ~570 and ~590 cm^{-1} will be denoted by *a*, *b* and *c* respectively (see Fig. 4a, b).

The shoulder near 450 cm^{-1} is pronounced in Raman spectra of the 83 mol% SiO_2 glasses, and is weaker in Raman spectra of the 75 mol% SiO_2 glasses (Fig. 4a, b). Its frequency is 454.6 cm^{-1} for the NAK83.8.0 (sodic glass), and decreases up to 442.7 cm^{-1} for the NAK83.8.8 (potassic glass). The frequency of the peak *a* does not change significantly as a function of K/(Na + K) ratio. It is almost constant during the Na/K substitution at 83 mol% SiO_2, whereas at 75 mol% SiO_2 it evolves from 488 cm^{-1} for the soda-rich glasses (NAK75.12.z with z = 0, 2, 5, 6), down to 485 cm^{-1} for the potassic-rich glasses (NAK75.12.z with z = 7, 10, 12; Fig. 4a and Table 4). At both SiO_2 contents, when K replaces Na, the intensity of the 450 cm^{-1} shoulder decreases compared to the intensity of the contribution *a*, which remains constant (Fig. 4a, b). This is particularly visible in Fig. 4b, at high silica content: the summit of the 480 cm^{-1} band of the NAK83.8.0 glass is quite flat. Contrary to that, the 480 cm^{-1} band of the NAK83.8.8 glass presents a nice bimodal sharp, and the peak *a* is clearly distinguishable from the 450 cm^{-1} shoulder. Intensity of contribution *a* remains constant during the Na/K substitution, but as the intensity and the frequency of the 450 cm^{-1} shoulder decreases, the contribution *a* becomes more visible.

At both SiO_2 content, the second band near 570 cm^{-1} presents a flat summit, with a shoulder near 570 cm^{-1} (*b* contribution) and another at 590 cm^{-1} (*c* contribution, see Fig. 4a, b and Table 5). It appears that when K substitutes for Na, intensity of the contribution *c* increases compared to the contribution *b*. Furthermore, the contribution *c* represents only a shoulder in spectra of glasses at 75 mol% SiO_2, but becomes prominent in spectra of glasses at 83 mol% SiO_2 (Fig. 4a, b). Intensities of *b* and *c* contributions increase compared to the intensity of the contribution *a* during the Na/K substitution.

The bands near 400–600 cm^{-1} are usually assigned to vibrations of three-, four-, five-, six- or higher-membered rings of tetrahedra present in the aluminosilicate network (Sharma et al., 1981; Galeener, 1982a,b; McMillan and Piriou, 1982; Seifert et al., 1982; Galeener et al., 1984; Sharma et al., 1985; McMillan et al., 1994; Pasquarello and Car, 1998; Pasquarello, 2001; Umari and Pasquarello, 2002; Rahmani et al., 2003). In pure silica, three peaks near 450 cm^{-1}, 495 cm^{-1} and 606 cm^{-1} are visible in this frequency range (see spectra in Galeener, 1982a for example). The first peak near 450 cm^{-1} is ascribed to the predominant motions of oxygen atoms, involved in Si–O–Si bonds in five-, six or higher-membered rings (Sharma et al., 1981; McMillan et al., 1994; Kalampounias et al., 2006). The exact nature of the vibration,

Table 3
TVF parameters of the viscosity data fits with Eq. (5) (data presented in Table 2). σ is the standard deviation between the TVF model and the data.

NAK:	75.12.0	75.12.2	75.12.5	75.12.6	75.12.7	75.12.10	75.12.12
A	−2.203	−4.184	−4.138	−2.599	−16.976	−5.905	−6.964
B	8080.55	11,156.60	11,710.80	9635.16	40,996.50	15,252.40	17,932.00
T1	516.76	398.10	393.10	443.60	−270.39	327.91	277.30
σ	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03

NAK:	83.8.0	83.8.2	83.8.4	83.8.6	83.8.8	Mt Dore
A	−10.423	0.728	3.110	−13.526	3.833	−6.471
B	25,013.50	5711.55	3762.76	35,719.00	3618.39	17,928.00
T1	−1.03	644.78	708.99	−210.03	794.14	134.99
σ	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

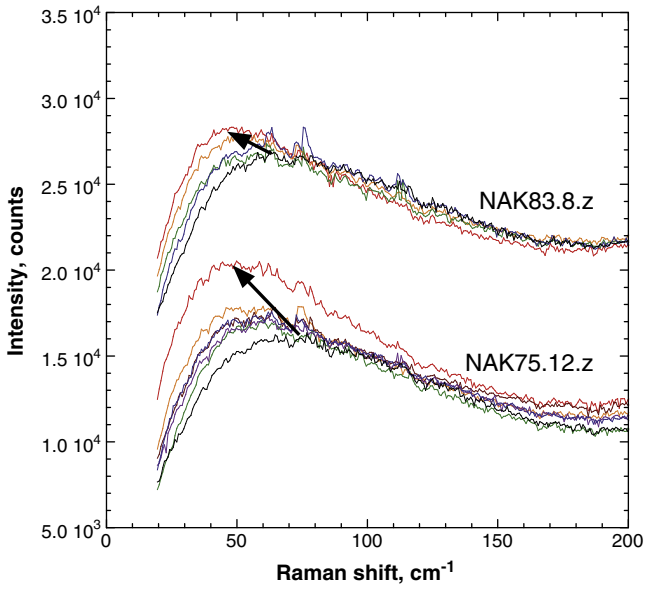


Fig. 3. Raman Boson peaks (on uncorrected Raman spectra) of NAK75.12.z and NAK83.8.z products. Colors are the same as those used in Fig. 2. A general decrease of the Boson peak's frequency is observed when K substitutes for Na. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

i.e. stretching or bending for instance, seems to be uncertain but all studies pointed out the motion of oxygen atoms in Si – O – Si linkages (McMillan et al., 1994). The second band, near 485–490 cm^{-1}, is usually called the D_1 band and is formed by breathing motions of oxygen atoms (i.e. movements of oxygen atoms perpendicular to the Si – O – Si plane) in regular, but slightly puckered, four-membered rings (Sharma et al., 1981; Galeener, 1982b; Pasquarello and Car, 1998; Umari and Pasquarello, 2002; Rahmani et al., 2003). The third band, located near 606 cm^{-1}, is usually called the D_2 band and is ascribed to the breathing motion of oxygen atoms in planar three-membered rings (Galeener, 1982a,b; Galeener et al., 1984; Pasquarello and Car, 1998; Umari and Pasquarello, 2002; Rahmani et al., 2003).

The observed bands in the low-frequency part of Raman spectra of alkali aluminosilicate glasses also reflect the ring arrangement in the glasses (Sharma et al., 1985). Frequency and intensity differences from the Raman spectrum of vitreous silica arise from the modification of intertetrahedral bond angles, force constants and T-O distances, which are induced by the presence of both aluminum and alkali atoms (Taylor and Brown, 1979a, Galeener et al., 1984; Sharma et al., 1985).

3.5. Middle-frequency part (700–850 cm^{-1})

One band is visible in this frequency range. Its frequency is approximately 795 cm^{-1} at 75 mol% SiO_2, and approximately 798 cm^{-1} at 83 mol% SiO_2. Its relative intensity and shape do not evolve obviously depending on the Na/K ratio. However, a slight shoulder is observed near 810 cm^{-1}. This shoulder has been reported by other authors, but not systematically (Kalampounias et al., 2006). In fact, the main peak and the shoulder could reflect two overlapping bands.

The 800 cm^{-1} band has been attributed to Si – O stretching, involving oxygen motions in the Si – O – Si plane (McMillan et al., 1994) or the motion of the Si in its oxygen cage (Mysen et al., 1982). However, it could correspond to a particular vibrational mode in the central force model of Sen and Thorpe (1977), involving the threefold – degenerate "rigid cage" vibrational mode of TO_2 units (Galeener, 1979). According to Seifert et al. (1982), the contributions of two overlapping peaks in the 800 cm^{-1} band could reflect the presence of two different structural units.

3.6. High-frequency part (850–1300 cm^{-1})

The maximum of the main band at high frequency is located at 1105 cm^{-1} for the albite glass, and increases up to 1118 cm^{-1} for the orthoclase glass (Fig. 4a, Table 4). The frequency evolution of this band depending on the Na/K ratio is more pronounced at 83 mol% SiO_2 than at 75 mol% of silica (Fig. 4a, b and Table 4). Indeed, the frequency of the band is 1133 cm^{-1} for the NAK83.8.0 glass and increases up to 1146 cm^{-1} in the spectra of the NAK83.8.8 glass. In addition, frequency of the main band is systematically higher at 83 mol% of SiO_2 than at 75 mol% SiO_2. This observation is in agreement with Neuville and Mysen (1996), which have reported a frequency decrease of the main band when the Si/(Si + Al) ratio decreases. A shoulder near 1000–1020 cm^{-1} is observed in both sets of glasses, however it is more pronounced for NAK83.8.z than for NAK75.12.z glasses. Its frequency increases from 1022 in the NAK83.8.0 glass spectrum to 1033 cm^{-1} in the NAK83.8.8 glass spectrum (995 and ~1010 cm^{-1} respectively at 75% of silica).

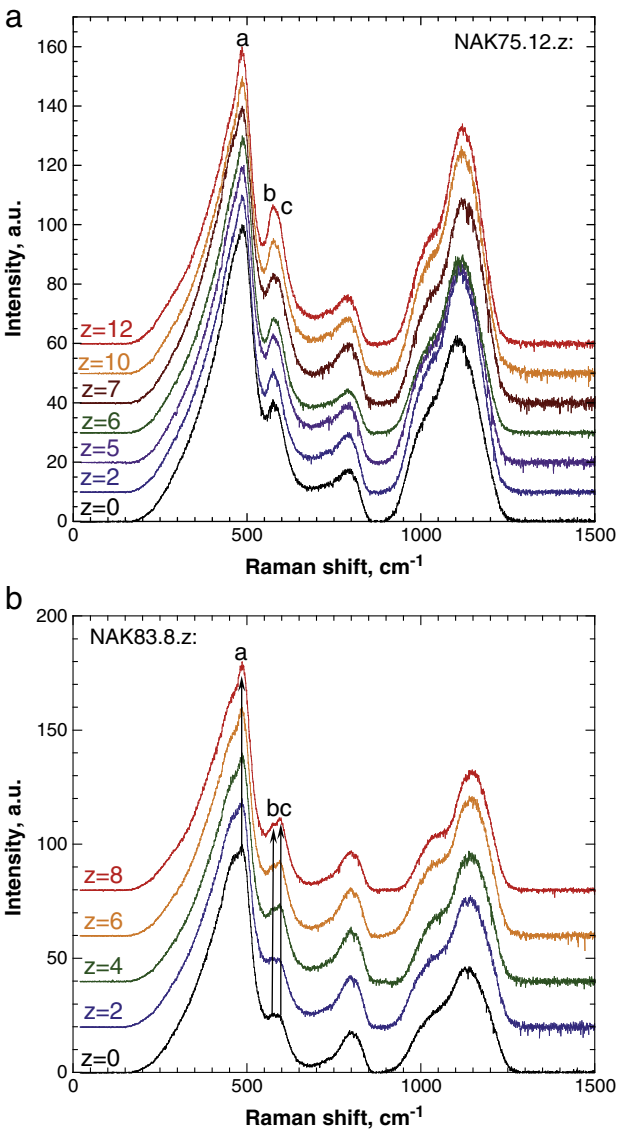


Fig. 4. a) Long-corrected Raman spectra of NAK75.12.z products; b) long corrected Raman spectra of NAK83.8.0 glasses. See Table 1 for chemical compositions and Table 4 for peak frequencies. The bimodal shape of the 570 cm^{-1} band is clearly visible. *a*, *b* and *c* are three contributions at 485, 570 and 590 cm^{-1} (see text). When K substitutes for Na, the intensity of the contribution *c*, near 590–600 cm^{-1}, increases compared to the one of the contribution *b*, situated near 570 cm^{-1}.

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

Table 4
Raman shift of peaks and shoulders observed on the Raman spectra of NAKx.y.z products. The S in the ν column marks peak shoulder's frequency. 2σ errors are reported into the table in parentheses.

NAK75.12.z:							
ν	z = 0	z = 2	z = 5	z = 6	z = 7	z = 10	z = 12
Boson	65.0 (2.0)	61.0 (1.4)	61.0 (1.4)	60.0 (1.4)	61.0 (1.5)	55.0 (2.5)	49.0 (1.5)
500	488.2 (1.4)	487.0 (1.4)	487.6 (1.0)	488.2 (1.2)	485.1 (0.7)	485.9 (0.7)	484.9 (1.0)
570	573.7 (1.5)	573.7 (1.4)	574.2 (1.4)	575.7 (1.0)	577.2 (1.0)	574.7 (1.4)	573.7 (1.0)
S 570	590.2 (1.1)	591.7 (1.5)	590.7 (1.7)	591.7 (1.6)	593.2 (1.0)	589.7 (1.5)	593.2 (1.0)
800	797.2 (2.0)	795.8 (1.4)	797.2 (1.8)	791.5 (2.0)	798.6 (1.1)	795.4 (1.7)	797.2 (2.4)
S 800	812.6 (1.5)	811.5 (1.5)	815.0 (2.0)	811.3 (1.3)	816.0 (2.5)	809.0 (1.4)	810.3 (1.3)
S 1100	995.0 (5.0)	1000 (5.0)	1004.0 (5.0)	1005.0 (5.0)	1008.0 (5.0)	1010.0 (5.0)	1010.0 (5.0)
1100	1105.6 (1.5)	1113.1 (3.0)	1113.1 (3.0)	1113.9 (4.5)	1119.9 (3.0)	1118.4 (1.5)	1118.4 (1.5)

	NAK83.8.z:				
ν	z = 0	z = 2	z = 4	z = 6	z = 8
Boson	63.0 (1.0)	61.0 (1.4)	61.0 (1.4)	52.0 (1.4)	48.0 (1.4)
S 500	454.6 (1.6)	451.0 (1.3)	444.0 (1.8)	444.3 (2.0)	442.7 (2.0)
500	484.9 (0.7)	484.7 (1.4)	484.4 (2.0)	484.6 (1.0)	484.7 (1.6)
570	575.5 (2.0)	571.1 (4.0)	568.6 (1.1)	568.8 (2.0)	572.2 (1.6)
590	596.1 (1.5)	594.4 (2.5)	593.3 (1.9)	593.6 (1.1)	594.7 (1.7)
800	800.0 (2.0)	796.5 (2.0)	797.0 (1.5)	797.2 (2.0)	798.3 (2.0)
S 800	817.0 (2.0)	814.0 (1.5)	816.0 (2.0)	815.5 (1.5)	815.6 (1.5)
S 1100	1022.3 (5.0)	1028.0 (6.0)	1019.3 (4.0)	1029.0 (5.0)	1033.0 (5.0)
1100	1133.5 (4.0)	1141.4 (1.1)	1137.0 (2.0)	1146.0 (2.0)	1146.6 (1.5)

The T-O stretching, with T = Si, Al, forms the broad band observed near 1100 cm^{-1} (Bell et al., 1968; Sen and Thorpe, 1977). Several studies pointed out that different peaks are convoluted in this band, arising from the T-O stretching in different Q^n tetrahedral units, where n is the number of bridging oxygens and Q the four-fold coordinated cation (Si, Al, see McMillan, 1984; Mysen, 1999 and references therein). In our case, all alkali elements play a charge-balancing role of the aluminum in fully polymerized glasses. Despite NMR spectroscopy studies have shown that non-bridging oxygens can be present in tectosilicate melts (Stebbins and Xu, 1997), we can assume that their very low proportion, particularly at high silica contents, will not affect the Raman spectra. Thus we will consider that the high frequency envelope only contains T-O stretching modes of fully polymerized Q^4 units. Deconvolution of the 1100 cm^{-1} band in all spectra requires at least two Gaussian bands, as indicated by the presence of the ~1000 cm^{-1} shoulder, but the fit is greatly enhanced with three Gaussian bands located near 1000, 1100 and 1170 cm^{-1}, in agreement with Neuville and Mysen (1996). These bands are present in the Raman spectra of pure silica (at higher frequencies), and their wavenumbers typically shift down when going from the silica to the nepheline glass, i.e. when decreasing the Si/(Si + Al) ratio (Neuville and Mysen, 1996).

Examples of spectra deconvolution for NAK75.12.0 (albite composition), NAK75.12.12 (orthoclase composition), NAK83.8.0 and NAK83.8.8 glasses are shown in Fig. 5. Band parameters are reported in Table 5. At both SiO_2 contents, frequencies of the 1000 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} bands increase slightly when increasing the $K_2O/(K_2O + Na_2O)$ ratio (Fig. 6a), whereas the frequency of the 1170 cm^{-1} band does not evolve significantly. Intensities and FWHMs of bands evolve very slightly during the Na/K substitution

Table 5
Bands parameters of the 850–1300 cm^{-1} region of NAKx.y.z glasses Raman spectra. ν: peak's Raman shift; L: peak's full width at half maximum; I: peak's intensity; 1, 2 and 3 are respectively the 1000, 1100 and 1170 cm^{-1} bands. See text for further explanations. Parameter uncertainties are given at the σ confidence interval.

	NAK75.12.z:						
	z = 0	z = 2	z = 5	z = 6	z = 7	z = 10	z = 12
ν1	996.2 (0.7)	1004.8 (0.6)	1003.3 (1.1)	1007.4 (0.8)	1009.3 (0.9)	1006.7 (0.7)	1010.9 (0.6)
ν2	1101.6 (1.3)	1111.3 (0.8)	1110.1 (1.8)	1112.2 (1.1)	1119.4 (1.3)	1118.5 (0.7)	1118.2 (0.9)
ν3	1172.9 (1.7)	1174.3 (1.1)	1173.0 (2.0)	1175.2 (1.7)	1177.7 (1.6)	1174.4 (1.9)	1173.5 (1.5)
L1	86.58 (0.81)	88.12 (0.73)	91.04 (1.23)	89.85 (0.84)	86.88 (1.25)	86.22 (1.08)	88.57 (0.85)
L2	119.72 (3.10)	113.11 (1.37)	110.26 (4.07)	109.62 (2.20)	116.27 (1.68)	117.10 (0.88)	106.57 (1.24)
L3	73.69 (3.92)	63.20 (3.09)	69.22 (5.07)	66.93 (4.34)	64.13 (4.99)	54.35 (5.70)	61.35 (4.44)
A1	40.416 (0.932)	42.968 (0.475)	43.491 (1.018)	38.156 (0.613)	39.210 (0.610)	37.686 (0.447)	38.774 (0.373)
A2	94.754 (0.953)	96.115 (0.600)	94.614 (1.706)	95.131 (0.953)	95.355 (1.081)	96.142 (0.561)	96.009 (0.869)
A3	19.387 (3.235)	15.773 (1.673)	20.536 (5.038)	14.664 (2.771)	15.086 (2.426)	7.5312 (1.081)	12.007 (1.980)

	NAK83.8.z:				
	z = 0	z = 2	z = 4	z = 6	z = 8
ν1	1022.3 (1.9)	1018.7 (1.3)	1025.6 (1.2)	1026.1 (1.1)	1030.7 (0.8)
ν2	1131.3 (1.5)	1135.2 (1.4)	1133.1 (2.4)	1139.6 (1.4)	1138.7 (1.8)
ν3	1197.2 (1.9)	1197.8 (1.4)	1192.1 (1.8)	1195.3 (1.3)	1192.7 (1.6)
L1	107.61 (2.00)	103.07 (1.85)	86.78 (1.59)	107.05 (1.44)	89.21 (1.11)
L2	108.64 (4.70)	113.20 (2.98)	107.03 (4.59)	103.39 (2.48)	99.15 (3.01)
L3	64.85 (4.79)	60.27 (5.26)	65.34 (5.30)	59.92 (4.28)	61.94 (4.21)
A1	47.651 (1.291)	44.624 (0.762)	39.823 (0.972)	46.18 (0.510)	40.471 (0.521)
A2	94.090 (1.603)	95.206 (1.041)	92.376 (2.183)	94.008 (1.390)	94.151 (1.959)
A3	22.357 (4.788)	17.999 (3.255)	25.342 (6.235)	20.212 (3.570)	23.651 (4.990)

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

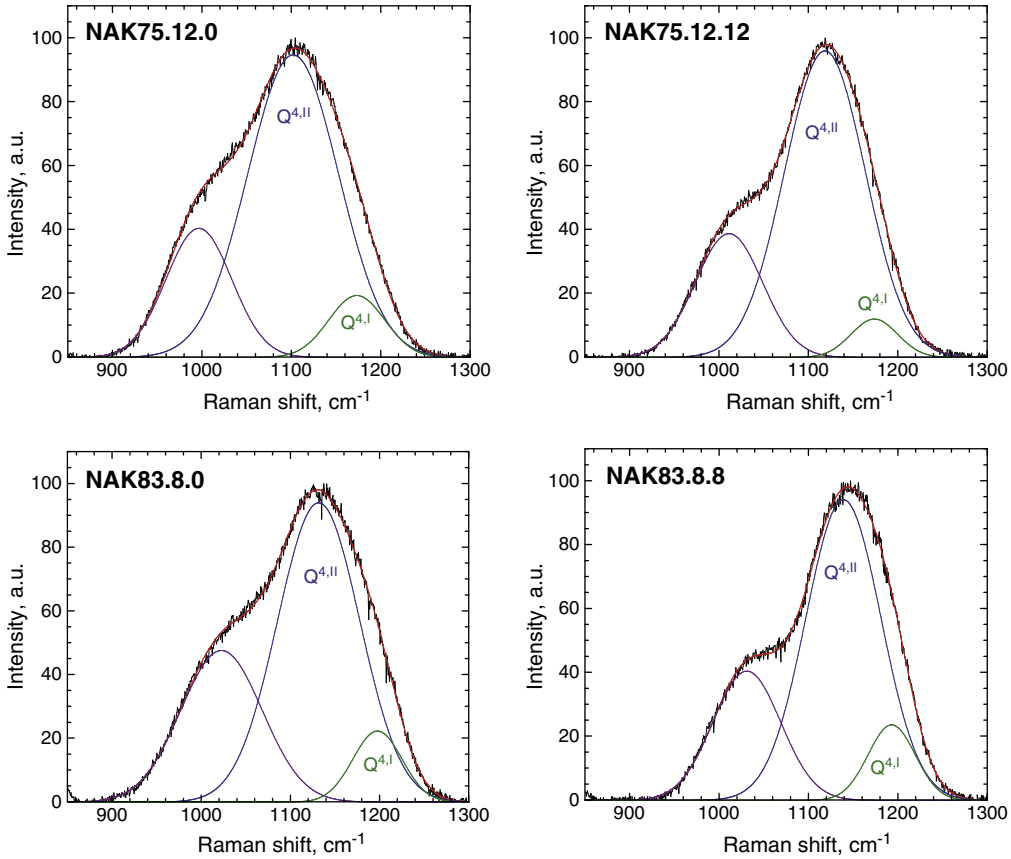


Fig. 5. Deconvolutions of the 850–1300 cm^{-1} Raman spectral region of NAK75.12.0, NAK75.12.12, NAK83.8.0 and NAK83.8.8 glasses. Three bands are convolute to reproduce the experimental spectra. The two $Q^{4,II}$ and $Q^{4,I}$ contributions, near 1100 and 1170 cm^{-1} respectively, could correspond to the Si–O stretching in Q^4 units in two environments, which differ by their mean T-O-T angle and/or force constant. The band near 1000 cm^{-1} could correspond to a different vibrational mode of TO_4 units (see text). All band parameters are reported in Table 5.

at both SiO_2 contents (Table 5). The area ratio of the 1100 and 1170 cm^{-1} bands is 0.88 ± 0.02 for the albite glass (Fig. 6b), in agreement with the previous value of 0.88 reported by Neuville and Mysen (1996). At 75 mol% SiO_2, this ratio increases very slightly when K substitutes for Na, and reaches 0.93 ± 0.02 (Fig. 6b). At 83 mol% SiO_2, it does not evolve significantly: it is equal to 0.87 ± 0.03 and 0.86 ± 0.03 for NAK83.8.0 and NAK 83.8.8 glasses respectively. At both SiO_2 contents, the 1000 cm^{-1} band area does not evolve significantly.

These three bands, observed in pure silica, and also in silicate and aluminosilicate glasses, have been attributed to come from different processes:

- Some authors proposed that 1060–1200 cm^{-1} doublet observed in vitreous silica (which correspond respectively to the shoulder near 1000 and the main band near 1100 cm^{-1} observed in the studied glasses) arises from a Longitudinal Optic/Transverse Optic (LO–TO) splitting (see Galeener et al., 1983 and references therein). However, Denisov et al. (1984) have shown that polar modes of glasses are forbidden in the normal Raman effect. According to that, and despite the fact that the wavenumbers of these bands in normal Raman spectra are close to those in IR spectra, they do not correspond to the same features and should not be attributed to a LO–TO splitting effect.

- The Si – O stretching of Q^4 units in two different environments, which differ by their mean Si – O – Si angles, and another stretching mode of Q^4 units could produce the three observed bands (Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996, Neuville et al., 2004b, 2006, 2008). The 1100 and 1170 cm^{-1} bands could arise from two Q^4 units in two different structural environment presenting a T-O-T angle difference of about 5–10° (Seifert et al., 1982). The 1100 cm^{-1} band, named $Q^{4,II}$, arises from Q^4 units in a smaller T-O-T angles than the 1170 cm^{-1} band, which will be named $Q^{4,I}$. The 1050 cm^{-1} band origin appears to be more controversial. This band has been reported in spectra of pure silica, alkali and alkaline-earth silicate and aluminosilicate glasses and melts (see for example Mysen et al., 1982; McMillan, 1984; Neuville and Mysen, 1996). It has been attributed to vibrations involving bridging oxygen atoms in structural units which do not need to be fully polymerized (Mysen et al., 1982), or to vibrations of Si – O doublets associated with alkaline-earth or alkali metals (Fukumi et al., 1990; McMillan et al., 1992). However, this band is present all along the SiO_2–$NaAlSiO_4$ and the SiO_2–M_xO joins (with M_x: alkaline earth (x = 1) or alkali (x = 2) elements; Mysen et al., 1982; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984; Neuville and Mysen, 1996). This indicates that the stretching of Si – O pairs, which forms this band, is not really affected by the Q^n distribution, despite frequency and intensity variations depending on the glass chemistry. Considering that, the first hypothesis seems more plausible. However, it does not fully explain the origin of this band and needs to be clarified. Indeed, the occurrence of this band in spectra of various silicate and aluminosilicate glasses indicates that it arises from a Si – O stretching type which is different from the Si – O stretching forming the Q^n bands. The vibrational density of states of vitreous SiO_2 presents also a two-band splitting at high frequency. Using a first-principle approach, Sarnthein et al. (1997) and Pasquarello et al. (1998) have ruled out the LO–TO splitting interpretation, and proposed that the two bands, observed both in the calculated vibrational density of states and in the measured neutron density of states, arise from two different vibrations of molecular subunits (i.e. the Q units). The first band, at low-frequency, can be related to a T_2 vibrational mode, which corresponds to two

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

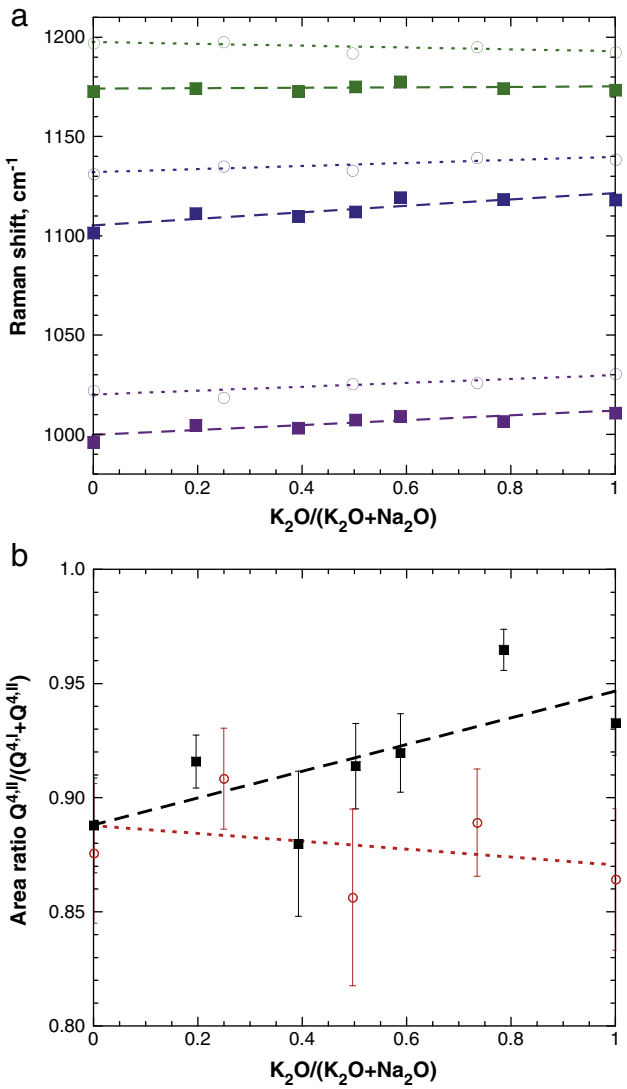


Fig. 6. a) Raman shift of deconvoluted bands and b) $Q^{4,II}/(Q^{4,II}+Q^{4,I})$ area ratio reported as a function of the $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ molecular ratio. Squares are for NAK75.12.z glasses and circles are for NAK83.8.0 glasses. A very slight increase of the $Q^{4,II}/(Q^{4,II}+Q^{4,I})$ ratio of NAK75.12.z products is visible when increasing the $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ ratio. However, it could be insignificant in error bars of spectra deconvolution. No clear change of the $Q^{4,II}/(Q^{4,II}+Q^{4,I})$ ratio of NAK83.8.z is observed. Errors on Fig. 6a are smaller than points. Dashed curves are linear fit of data, plotted to serve as eye guides.

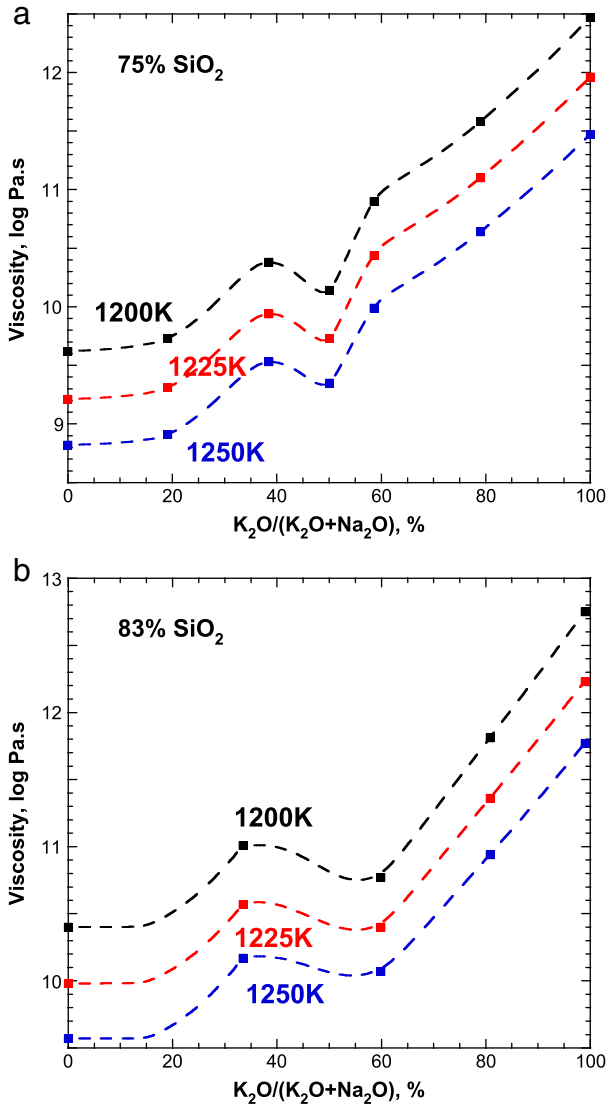


Fig. 7. Isothermal viscosity of a) NAK75.12.z and b) NAK83.8.z melts reported as a function of their $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ molecular ratio for three different temperatures. A clear non-linear increase of viscosity is visible when K^+ ions substitute Na^+ ions at constant SiO_2 and Al_2O_3 contents. Points are values determined with the TVF parameters provided in Table 3 or direct measurements if available for the studied temperature (Table 2a, 2b). Errors are smaller than points. Dashed curves between points are interpolated values, plotted to serve as eye guides.

oxygen atoms moving closer to the central Si atom while the two other oxygen atoms are moving away (Sarnthein et al., 1997; Pasquarello et al., 1998). The second band, at higher frequency, can correspond to the A_1 vibrational mode, which is an in-phase motion of the four oxygen atoms toward the central Si atom (Sarnthein et al., 1997; Pasquarello et al., 1998). By comparing the Raman spectra and the vibrational density of state (measured and calculated) of vitreous SiO_2 (see spectra in Pasquarello and Car, 1998 for instance), it appears that frequencies of the two Raman bands (near 1060 and 1200 cm^{-1}) are close from those of T_2 and A_1 bands. As the high-frequency part of the vibrational density of state and the normal Raman spectra of the SiO_2 glass are both not affected by the LO–TO splitting effect (Denisov et al., 1984; Sarnthein et al., 1997), we suggest that the 1050 cm^{-1} in Raman spectra of silica, silicate and aluminosilicate glasses can arise from a T_2 vibrational mode of TO_4 tetrahedra.

4. Discussions

4.1. Viscosity and Na/K mixing

Several theories have been proposed to account for the mixed alkali effect (see Isard (1969) and Day (1976) for complete reviews

Table 6
Adam and Gibbs parameters of Eqs. (1) and (2) for Albite (NAK75.12.0) and Orthoclase (NAK75.12.12) glasses, determined with the low temperature data set from this study (Table 2a) and the high temperature values of Urbain et al. (1982). Parameter uncertainties are given at the 2σ confidence interval. σ in the table is the standard deviation of calculated viscosities from data.

	NAK75.12.z	
	z = 0	z = 12
Ae	−1.943 (0.315)	−2.964 (0.735)
Be	15,2619 (17,295)	15,1384 (38,929)
$S^{conf}(Tg)$	10.09 (0.50)	8.25 (0.50)
σ	0.04	0.06

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

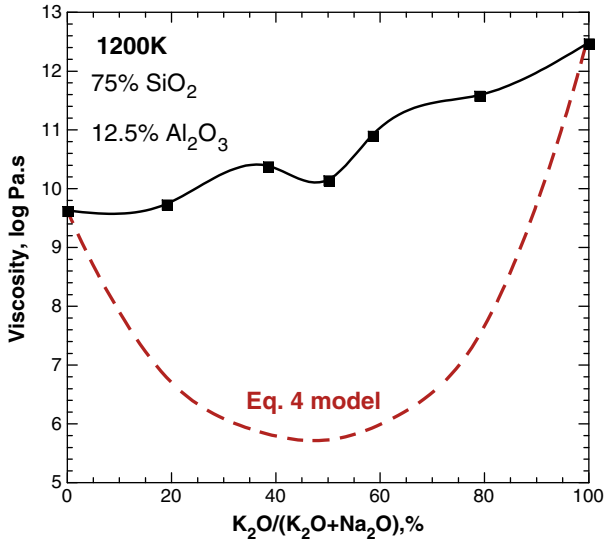


Fig. 8. 1200 K experimental (dark curve) and calculated (red dotted curve) viscosity of the NAK75.12.z melts as a function of their $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ ratio. See text for explanation about viscosity calculation with Eq. (4). Points are values determined with the TVF parameters provided in Table 3 or direct measurements if available for the studied temperature (Tables 2a, 2b). Errors are smaller than points. The plain black curve between points came from interpolation of data and is plotted to serve as eye guides. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

on the subject). As noted in Section 1, the formalism proposed by Richet (1984), which used Poole (1949) data, seems to account for the viscosity variation observed in alkali silicate melts. The configurational entropy can be used to fit and predict viscosity variations as a function of chemical composition, by calculating the sum of topological and chemical configurational entropy contributions. For the Na/K alkali silicates, Richet (1984) proposed that the chemical contribution corresponds to an ideal mixing term (Eq. (4)). When the proportion of the two mixed elements is equal, this ideal mixing term in the configurational entropy imply a $S^{conf}(Tg)$ maximum, and so a viscosity minimum close to *Tg*. Fig. 7 shows that no such viscosity minimum is visible at both 75 and 83 mol% of SiO_2 in the studied aluminosilicate melts. The viscosity increases non-linearly when K replaces Na. Using Eq. (2), it is possible to determine the configurational entropy of each NAK75.12.z melt using the new viscosity measurements of albite–orthoclase melts and the high temperature viscosity of Urbain et al. (1982). However, heat capacities of the glasses and liquids are needed to calculate the configurational heat capacities (Eq. (3)). In order to do that, we used for melts the heat capacity model of Richet and Bottinga (1985) and for glasses the model of Richet (1987).

The calculated $S^{conf}(Tg)$ of albite and orthoclase melts are 10.1 and 8.2 ± 0.5 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ respectively (Table 6). Both values are in good agreement, in error bars, with the values previously reported by Richet (1984) from thermodynamic determination: 9.2 ± 2 and 7.1 ± 2 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ for albite and orthoclase melts respectively. In any case, the $S^{conf}(Tg)$ of the potassic melt is lower than the $S^{conf}(Tg)$ of the sodic aluminosilicate melt. This can indicate that the orthoclase glass is more ordered than the albite glass, and/or as suggested from Raman spectra evolutions it can indicate also a different nano-organization. With the heat capacity models and the end-member values of configurational entropy at *Tg*, we can use Eq. (2) with Eqs. (3) and (4) to calculate the viscosity of mixed melts. In Fig. 8, we clearly observe a difference between the viscosity measurements and the viscosity calculated using the ideal mixing term in the configurational entropy. According to these results, Na and K atoms do not mix randomly in aluminosilicate glasses. They follow a behavior comparable to Na/Ca and Na/Sr mixed silicate melts (Lee and Stebbins, 2003a; Neuville, 2005, 2006). In addition, as viscosities of Na/K silicate melts can be reproduced with Eq. (4) (Richet, 1984), and as this is not the case for aluminosilicate melts, Na^+ and K^+ ions seem to comport differently in aluminosilicate and silicate networks.

4.2. Glasses' structure

At a given SiO_2 concentration, in Raman spectra, the shape of the 500 cm^{-1} band depends on the Na/K ratio: contributions *b* and *c*, which can be related to three-membered rings, are more expressed in K-glass spectra than in Na-glass spectra (Fig. 4a, b, see the arrows). As the intensity of contribution *a* remains constant, four-membered ring proportion seems to be constant. On the contrary, the intensity decrease of the 450 cm^{-1} shoulder during the Na/K substitution indicates that the concentration of six-membered rings diminishes slightly. These observations suggest an increase of three-membered rings compared to four-, five-, six- and higher-membered rings during the substitution of Na by K. However, the bimodal shape of the 570 cm^{-1} band is unusual and has not been reported yet. The frequencies of contributions *b* and *c* are different by ~20–25 cm^{-1}. Contributions *b* and *c* are mainly related to oxygen atom movements perpendicular to the T-O-T line (Galeener, 1982a,b), thus we suggest that their frequency difference may arise from two populations of three-membered rings presenting some difference in their mean T-O-T angle or force constant (Sen and Thorpe, 1977; Galeener, 1982a,b). Three-membered rings can be considered to be always planar in order to minimize their energy (Galeener, 1982a,b). Therefore, a change of T-O-T force constant is more plausible to explain any frequency shift, according to the Sen and Thorpe (1977) model. Accordingly, the first population of three-membered rings corresponding to the contribution *b* will present a lower T-O-T force constant than that of the second population, which corresponds to the contribution *c*. As Al–O–Si bonds seem to present lower force constants than Si–O–Si bonds (Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996), we suggest that the contributions *b* and *c* can arise from Si–O–Al–O–Si and Si–O–Si–O–Si three-membered rings respectively. Thus, the Si-substitution by the Al in three-membered rings can explain the existence of two contributions in the 570 cm^{-1} band. This hypothesis involves the presence of aluminum atoms in three-membered rings. Consequently, as contribution *c* increases during the Na-substitution by the K, it appears that the K presence in the aluminosilicate network seems to enhance the formation of Si–O–Si–O–Si three-membered rings.

Deconvolutions of the *T-O* stretching band, near 1100 cm^{-1}, show that no significant and systematic area changes occur during the Na/K substitution (Table 5 and Fig. 6b). However, frequencies of the 1000 and 1100 cm^{-1} peaks increase significantly (Fig. 6a). The frequency ratio between these two bands, ν_{1000}/ν_{1100}, is equal to ~0.90 and constant regardless of the Na/K ratio and the SiO_2 concentration. Contrary to that, the frequency of the 1170 cm^{-1} band is relatively constant. As presented in the previous section, the 1100 and 1170 cm^{-1} bands, or also noted respectively $Q^{4,II}$ and $Q^{4,I}$ bands, can arise from the T-O stretching of Q^4 units in two environments presenting a T-O-T angle difference of 5–10° (Seifert et al., 1982). Six-membered rings are predominant in these glass compositions (Taylor and Brown, 1979a; Sharma et al., 1985), and Seifert et al. (1982) proposed that a different extent of the puckering of six-membered rings could explain the two Q^4 bands. The constant $Q^{4,II}$ vs $Q^{4,I}$ area proportion during the Na/K substitution (Fig. 6b) indicates that the proportion of the two environments of Q^4 species does not evolve during the substitution. However, the frequency increase depending on the Na/K ratio (Fig. 6b) of both bands suggests that the mean T-O-T angle or/and the mean force constant of the $Q^{4,II}$ environment evolves, whereas those of the $Q^{4,I}$ environment remain unchanged.

Seifert et al. (1982) used the central force model developed by Sen and Thorpe (1977) in order to ascribe the high frequency Raman

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

bands of silicate and aluminosilicate glasses. In the central force model, the bending and rocking modes of a TO_2 network are assumed to be essentially zero and so neglected. Thus, only the stretching modes are considered. From this hypothesis, Sen and Thorpe (1977) obtained the following expressions for the vibrational allowed modes of the two highest-frequency bands in the density of vibrational states of TO_2 networks:

$$W_1^2 = (\alpha/M_o)(1+\cos\theta), \quad (5)$$

$$W_2^2 = (\alpha/M_o)(1-\cos\theta), \quad (6)$$

$$W_3^2 = W_1^2 + 4\alpha/3M_T, \quad (7)$$

$$W_4^2 = W_2^2 + 4\alpha/3M_T. \quad (8)$$

with M_o the atomic weight of oxygen and M_T the atomic weight of Si or Al, both in g.mol^{-1}, θ the T-O-T angle and α the force constant in N.m^{-1} (which have to be converted, using $\alpha = \alpha^*1000/0.0593$, in dyn/cm in order to have the W frequencies in cm^{-1}). θ and α values can be calculated directly using (Galeener, 1979):

$$\alpha = 1/2\left(W_3^2 + W_4^2\right)M_o(1+4M_o/3M_T)^{-1}, \quad (9)$$

$$\cos\theta = \left(W_3^2 - W_4^2\right)\left(W_3^2 + W_4^2\right)^{-1}(1+4M_o/3M_T). \quad (10)$$

The W_1 is the frequency of the non-degenerate breathing mode of TO_2 molecules and the W_4 is the frequency of the pure stretching mode of the Si–O bonds of the same TO_2 molecules (Sen and Thorpe, 1977; Galeener, 1979). The W_3 is the frequency of the threefold-degenerate "rigid-cage" mode (Galeener, 1979). Using Eqs. (5) to (10), the non-central forces are ignored. This is an approximation, because for typical T-O-T bond angles of oxide glasses (~140–150°), intertetrahedral coupling of bond-stretching forces are present. However, Galeener (1979) shows that, despite this assumption, this model is accurate within the 10% error for SiO_2, GeO_2 or BeF_2 glasses. However, systematic underestimation of ~10% for θ and overestimation of ~10% for α have to be taken into account when interpreting the results (Galeener, 1979).

Using the central force model, Seifert et al. (1982) assumed that the breathing mode associated to the stretching $Q^{4,I}$ mode (the "high-angle" environment) is situated near 500 cm^{-1}, and that the breathing mode associated to the $Q^{4,II}$ environment (the "low-angle" environment) is located near 430 cm^{-1}. As the contribution *a*, located near 490 cm^{-1}, is ascribed to the breathing motion of oxygen atoms in four-membered rings, and as the T-O-T angle of these rings is smaller than that of six-membered units (Galeener, 1982a,b; Nedelec and Hench, 1999; Umari et al., 2003), an inconsistency appears. Indeed, if the 490 cm^{-1} band is the W_1 mode associated to the $Q^{4,I}$ (W_4) mode, the $Q^{4,I}$ species cannot be attributed to Q^4 species in an environment which presents larger T-O-T angle than the environment of $Q^{4,II}$ species. However, by using carefully the central force model and the values proposed by Seifert et al. (1982) for the SiO_2 glass, it appears that, for the parameter set used in their paper ($\alpha = 570$ N.m^{-1} and $\theta = 132°$), the breathing mode (W_1 mode) associated to the $Q^{4,I}$ band (W_4 mode, stretching) is located at 446 cm^{-1} and not near 500 cm^{-1} (Table 7). Thus, on the basis of these results, the $Q^{4,I}$ units cannot be associated to the 500 cm^{-1} band. In order to clarify the attribution of the two T-O stretching bands ($Q^{4,I}$ and $Q^{4,II}$ bands), we used the central force model on our end-member glasses (Table 7). As a first approximation, we consider that Al substitutes randomly for Si atoms in the Q species. This idea is not meaningless, since Raman or X-ray studies suggest it (see for example Taylor and Brown, 1979b; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996). Consequently, to take into account the Si/Al random mixing, we used the atomic weight M_T corrected for the presence of aluminum, i.e.: $M_T = a\ x\ M_{Al} + (1\text{-}a)\ x\ M_{Si}$, with a = Al/(Al + Si). M_T values at 83 and 75 mol% SiO_2 are 27.981 and 27.926 g.mol^{-1} respectively. Note that these small deviations from the Si atomic weight, equal to 28.084 g.mol^{-1}, do not change significantly the results of the Sen and Thorpe (1977) model.

As proposed by Seifert et al. (1982), we will consider that $Q^{4,I}$ and $Q^{4,II}$ represent Q^4 units in two environments, differing by their mean T-O-T angle and force constant. In order to calculate α and θ, W_3 and W_4 frequencies are needed. As noted earlier, two contributions act in the 800 cm^{-1} band, which corresponds to the W_3 mode (Galeener, 1979; Seifert et al., 1982). Thus, we performed a quick deconvolution of the 800 cm^{-1} band in two peaks: the main peak is near 770–790 cm^{-1}, and the second contribution near 810–820 cm^{-1}, depending on the SiO_2 content (Table 7). Looking for their intensity ratio, we attribute the main band to be related to $Q^{4,II}$ species, which presents the strongest W_4 mode. The second small band is thus related to $Q^{4,I}$ species, presenting a weaker W_4 mode near 1170 cm^{-1}. As we dispose of W_3 and W_4 values (Tables 4 and 5), we can calculate θ and α with Eqs. (9) and (10), and W_1 and W_2 with Eqs. (5) and (6). Results are presented in Table 7. Comparison of values shows that:

- $Q^{4,I}$ and $Q^{4,II}$ species are separated by a very small angle difference of ~2°, with an environment with larger T-O-T angles for $Q^{4,I}$ units. Angles do not change significantly during the Na/K substitution.
- The force constant of $Q^{4,I}$ units is higher than that of $Q^{4,II}$ unit. Moreover, the force constant of 83 mol% SiO_2 glasses are higher than those of glasses containing 75 mol% of SiO_2. Force constants of both $Q^{4,I}$ and $Q^{4,II}$ units are different of ~56 N.m^{-1}.
- At constant SiO_2 concentration, the force constant of $Q^{4,I}$ units can be considered constant (no systematic shift) regardless of the alkali nature. In addition, a systematic increase of ~5 N.m^{-1} of the $Q^{4,II}$ units' force constants is observed when K substitutes for Na.
- W_1 frequencies of both units are close to 460–470 cm^{-1}. Furthermore, W_1 frequencies of both units are close in Na-bearing glasses in a ±2 cm^{-1} range, whereas in K-bearing glasses, they are different of about 8–9 cm^{-1}. W_1 frequencies of $Q^{4,I}$ units are always slightly greater than those of $Q^{4,II}$ units. Calculated W_1 frequencies at 83 mol% SiO_2 are greater of about ~20 cm^{-1} than frequencies of the shoulder observed near 450 cm^{-1} on Raman spectra. This shift could result from non-central forces acting in the network, which have been neglected in this first-order calculation and could produce frequency shifts at low wavenumbers (Sen and Thorpe, 1977).

From this analysis, we suggest that 1100 and 1170 cm^{-1} bands are related to two units which present a small difference, 2–3°, of their mean T-O-T angle, but which mainly differ by their force constants (~56 N.m^{-1}). In addition, the Na/K substitution seems to

Table 7
Central force model parameters for the NAK75.12.0, 75.12.12, 83.8.0 and 83.8.8 glasses. α and θ were determined using the frequencies of W_3* and W_4*, the observed vibrational modes, with the Eqs. (7) and (8) (see text for details). For one glass, the column with bold italic characters refers to *unit I* ($Q^{4,I}$) values and the column with normal characters to *unit II* ($Q^{4,II}$) values. ϕ: W3*, W4*, θ, α for the SiO_2 glass are from Seifert et al. (1982).

	SiO_2^{ϕ}		83.8.0		83.8.8		75.12.0		75.12.12	
	Q^{4I}	Q^{4II}	***Q^{4I}***	Q^{4II}	***Q^{4I}***	Q^{4II}	***Q^{4I}***	Q^{4II}	***Q^{4I}***	Q^{4II}
W_3*	***793***	–	***824***	795	***823***	795	***809***	777	***813***	785
W_4*	***1210***	1160	***1197***	1131	***1193***	1139	***1173***	1101	***1173***	1118
θ	***132***	127	***129***	127	***129***	127	***129***	126	***128***	127
α	***569.9***	536.8	***569.3***	515.2	***566.3***	520.1	***547.4***	489.6	***549.5***	503.2
W_1	***446***	475	***472***	469	***473***	464	***462***	461	***472***	460
W_2	***1001***	952	***988***	931	***985***	939	***970***	905	***967***	922
W_3	***809***	809	***825***	796	***824***	796	***809***	779	***815***	785
W_4	***1208***	1156	***1198***	1132	***1194***	1140	***1175***	1101	***1174***	1120

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

produce an increase of the force constant of $Q^{4,II}$ units. As the aluminum seems to affect mainly the $Q^{4,II}$ environment (Neuville and Mysen, 1996), the previous remark is coherent with a change of the alkali-aluminum environment. Finally, from the frequency range of W_1 modes, we suggest that the two environments containing the two Q^4 units are related to six-membered rings, which have close T-O-T angles, but different force constant. Or, we can also suggest that these two environments could reflect five-membered and six-membered rings presenting close T-O-T angles and different force constants.

Raman spectroscopy suggests that the T-O-T structure and the ring arrangement change when K replaces Na in aluminosilicate melts. The proportion of four- and three-membered rings increases compared to six-membered rings. Moreover, the proportion of three-membered Si – O – Si – O – Si rings increases compared to three-membered Si – O – Al – O – Si rings. The mean T-O-T angle and force constant of highly-membered rings (5 and more) changes during the substitution. These interpretations lead to propose that during the substitution of Na by K, silica-like regions are formed, and the global ring arrangement changes. At 75 mol% of SiO_2, these structural changes are accompanied by a decrease of 20% of the configurational entropy between the sodic and potassic aluminosilicate melts.

4.3. Cationic effect on aluminosilicate network

Previous observations show that, in an aluminosilicate with constant Al_2O_3 and SiO_2 concentrations, both structure and thermodynamic properties change depending on the alkali element. Romano et al. (2001) have observed an increase of $XAlSi_3O_8$ melts viscosity (with X = Li, Na, K, $Mg_{0.5}$, $Ca_{0.5}$) in the order Li<Na<Ca≤Mg<K, that they attribute to the combined effects of the field strength of the X cation and of the (Si, Al) distribution in melts.

As alkali elements present the same formal electrical charge, we can suppose that their size is the critical parameter here. The size of the Na^+ ion in six-fold coordination is 0.97 Å, and increases up to 1.00 Å in eight-fold coordination (size values from Bloss, 1994). The size of the K^+ ion in a nine-fold coordination is around 1.48 Å (Whittaker and Muntus, 1970). X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra, molecular dynamics simulations and NMR studies show that the Coordination Number (CN) of the Na^+ ion is near six to eight in soda aluminosilicate glasses (George and Stebbins, 1996; Cormier and Neuville, 2004; Neuville et al., 2004a). This value is in quite good agreement with the value reported for low- or high- albite by Deer et al. (1992): six or seven. In sanidine, the CN of the K^+ ion is nine (Deer et al., 1992). As it appears from the sodium values that the CN of alkali elements in aluminosilicate glasses are close from those in the corresponding minerals, we can assume that a value of nine is reasonable for the CN of K^+ ions in our K-bearing melts.

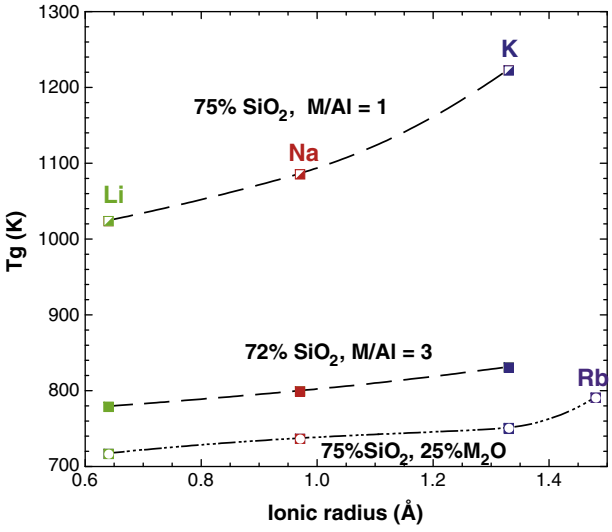


Fig. 9. Glass transition temperature in K reported as a function of alkali ionic radius (in Å) for silicate and aluminosilicate melts containing 72–75 mol% SiO_2. As explained in the text, alkali ionic radius changes depending on the aluminum concentration, however for simplicity reasons values reported in this figure are for alkali in six-fold coordination. Data at 72 mol% SiO_2 (18.6 mol% M_2O and 9.3 mol% Al_2O_3), and $LiAlSi_3O_8$ are unpublished data from IPGP. $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$: this study. $RbSi_3O_7$, LS3 and LS4 come from Mazurin et al. (1987). In order to be comparable to viscosity determination, the calorimetric value of LS3 has been diminished by 20 K, following the recommendation of Neuville et al. (2010).

In Fig. 9, we compare the *Tg* values of Li, Na, K and Rb silicate and aluminosilicate glasses. When the size of the alkali increases, the *Tg* and thus the melt viscosity increase too. This is moreover correlated with the aluminum content. The *Tg* difference between $NaSi_3O_7$ and KSi_3O_7 is about 15 K. At the same SiO_2 content, when the alkali/aluminum ratio is 3, the *Tg* difference is 52 K. And when the alkali/aluminum ratio is 1, the *Tg* difference is 137 K (Fig. 9).

It is well known that aluminum in aluminosilicate melts and glasses is essentially present in tetrahedral coordination. When alkali cations (M^+) are present, they can play a charge-compensating role of the Al^{3+} to ensure the system's electroneutrality. If the M^+ proportion exceeds the Al^{3+} proportion, some M^+ cations will act as network modifier, disrupting the Si – O – Si bonds to generate different Q^n species. As observed on Fig. 9, this produces the observed decrease of melts *Tg* and thus viscosity when the M^+/Al^{3+} ratio increases.

The *Tg* dependence on alkali size for tectosilicate (M/Al = 1) melts observed in Fig. 9 indicates a strong coupling of Al^{3+} and M^+ ions, the size of the latter influencing it. In agreement with our Raman observations, McMillan et al. (1998) reported the presence of more three-membered rings in Cs^+ aluminosilicate glasses compared to the Rb^+ aluminosilicate glasses. They attribute this to the formation of large cages in the glass structure to account for the presence of the bigger Cs^+ ion. Furthermore, our Raman spectroscopy observations indicate that upon substitution of Na by K, formation of more Si – O – Si – O – Si three-membered rings and therefore a clustering of Si atoms in the glass occur. The (Si, Al) distribution is thus influenced by the Al^{3+}–M^+ coupling. This can result from less structural solutions available to the system in order to account for the presence of the "big" K^+ ions compared to the "small" Na^+ ions while respecting the electroneutrality of the system (i.e. the charge compensating needs of the Al^{3+}). This implies also that K-rich melts present less configurational solutions in order to perform viscous flow, and according to the Adam and Gibbs theory their configurational entropy will decrease and their viscosity will increase. This hypothesis accounts for previous structural and rheological observations on K/Na aluminosilicate melts, and also for the observations of Fig. 9.

4.4. The mixed-alkali effect: Non-random distribution considerations

From these considerations, it appears that in tectosilicate melts, alkali elements, which act as charge-compensator, are coupled to their environment and particularly to the aluminum in their neighborhood. As K^+ seems to enter into a different structural site than Na^+, mixing both elements can return to mix two different sub-networks: one composed of the Si^{4+}–Al^{3+}–Na^+–O^{2-} ions, and another of the Si^{4+}–Al^{3+}–K^+–O^{2-} ions. Kargl and Meyer (2008) also proposed, from their results of quasi-elastic neutron scattering experiments, that two sub-networks cohabit in Na/K mixed silicate glasses.

This assumption, which implies a non-random distribution of K^+ and Na^+ in melts, explains the viscosity variations observed during the Na/K substitution (Fig. 7). The viscosity increases slowly when the K/(Na + K) ratio is between 0 and approximately 0.4 (Fig. 7). It indicates that the global glass network is governed by the Si – Al – Na – O sub-network, and that the potassium goes in the available free volumes in this network. For K/(Na + K) > 0.4, the potassium

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

cannot be accommodated easily anymore, and this causes the creation of the Si – Al – K – O sub-network (Fig. 7). As shown by the increase of the configurational entropy between the albite and orthoclase melts, the Si – Al – K – O sub-network seems to be more ordered and disposes of less configurational solutions in order to perform cooperative rearrangements. This explains the strong viscosity increase observed for K/(Na + K) > 0.6. At this time, the glass network is driven by the Si – Al – K – O arrangement (Fig. 7). However, between 0.4 < K/(Na + K) < 0.6 approximately the system presents an anomaly, its viscosity decreases slightly (Fig. 7, 8). This observation can be explained by a pairing of K/Na ions, which would lead to a viscosity decrease (Richet, 1984). Another explanation can come from the quasi-equal proportion of the Si – Al – K – O and Si – Al – Na – O sub-networks in this concentration range. Indeed, if both sub-networks are distributed randomly at the medium scale order, this could imply a slight decrease of melt's viscosity.

4.5. Assumption on the K aluminosilicate glass network: A channel idea?

Raman observations suggest the presence of three-membered rings containing only Si atoms in K-bearing glasses (Fig. 4a, b). This interpretation implies the existence of some silica-rich domain, and on the counterpart some domain richer in both aluminum and potassium atoms. Rammensee and Fraser (1982) or Mysen (1988) have proposed this hypothesis. As Orthoclase melts incongruently at low pressure to leucite (Schairer, 1950; Schairer and Bowen, 1955), Mysen (1988) proposed that the $KAlSi_3O_8$ melt (NAK75.12.12) might be viewed as a mixture of silica-like and leucite-like structures. During their experiments, Rammensee and Fraser (1982) observed slight deviations from the ideality of K-rich melts' activities. They proposed that the coexistence of silica-like and leucite-like structures in the K-rich melts explains the observed deviations. The idea of silica-like and leucite-like structures in K-bearing melts can be related to the modified random network proposed by Greaves (Greaves et al., 1981; Greaves, 1985, 1989; Greaves and Ngai, 1995, Greaves and Sen, 2007), which supposes the existence of channel structures. Molecular Dynamics simulations, Atomic Force Microscopy and neutron scattering experiments have also pointed out the existence of such channels into alkali silicate glasses and melts (Frischat et al., 2004; Meyer et al., 2004, Kargl and Meyer, 2008). The decrease of the Boson peak's frequency, observed when K substitutes for Na, indicates less distorsion of SiO_4 tetrahedra (Fig. 3, Hehlen et al. 2000, 2002). This observation is comparable to the Raman boson peak behavior with increasing the silica content into a silicate (Simon, 2007), and reinforces the assumption about the existence of silica-rich domains into potassic aluminosilicate melts.

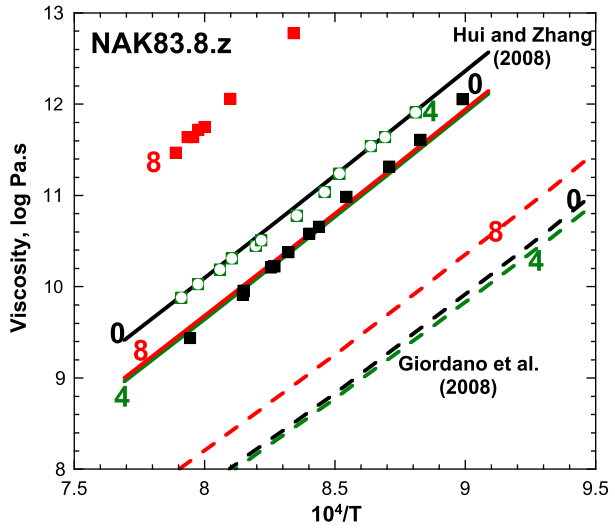


Fig. 10. Viscosity (in log Pa.s) of NAK83.8.z melts depending on the reciprocal temperature (10^4/T). Numbers in the figure refer to the z mol% of K_2O (see Table 1 for chemical compositions). Points are data presented in this paper (see Fig. 2 and Table 2b), plain curves come from the Hui and Zhang (2007) viscosity model and dotted curves come from the Giordano et al. (2008) viscosity model. Errors on measurements are smaller than points.

4.6. Implication for the Mont Dore lava

The NAK83.8.4 melt is the simplified analogs of the Mt Dore melt, without alkaline-earth and iron elements (Table 1). FeO, MgO and CaO represent 1.34 mol% of the Mt Dore composition. Their addition into the pure K/Na aluminosilicate melt induces a viscosity decrease of 0.44 log Pa.s at 1175 K, this temperature corresponding to the eruptive temperature of the Mt Dore lava (Brousse and Lefèvre, 1966). The viscosity decrease comes from the creation of non-bridging oxygen atoms, which occurs because of the slight compositional shift of the melt into the peralkaline field when adding modifying elements such as Fe, Mg and Ca (Toplis et al., 1997a,b). Despite the small viscosity difference, the NAK83.8.4 melt is an appropriate analog of the Mt Dore melt. As a shift of 1 mol% from the equimolar Na/K proportion to a more potassic liquid induces a viscosity increase of ~0.5 log Pa.s, and a shift of 2 mol% an increase of ~1 log Pa.s (Figs. 2, 7), viscosity variations depending on the Na/K ratio are greater than the viscosity variations induce by the presence in low proportion (<1–2 mol%) of iron or alkaline-earth elements. The Na/K mixing will have a non-negligible impact on natural melts viscosity, particularly for highly differentiated magmas which tend to evolve toward pure alkali aluminosilicate compositions (Schairer and Yoder, 1960).

For volcanological purposes, melt viscosity determination using some recent viscosity models, such as those of Hui and Zhang (2007) or Giordano et al. (2008), can be useful when measurements are not available. However, when comparing measurements on the NAK83.8.z series and values coming from those models, discrepancies are observed. In Fig. 10, it is observed that the model of Giordano et al. underestimates the viscosity of all melts by at least two orders of magnitude, reaching more than 3.5 when comparing the K-bearing melt's model and data. For Na-rich melts, Fig. 10 shows that the Hui and Zhang model is in better agreement with experimental data. However it predicts that viscosity of the NAK83.8.0 melt is higher than the viscosity of K-bearing melts, which are comparable. This can arise from the particular sensitivity for simple composition of such a model to small deviations from the ideal composition (see Table 1).

These models therefore do not account well for the observations. In the Hui and Zhang model, this arises from a regroupment of the Na_2O and K_2O oxides in one single variable when calculating viscosities. Therefore this model cannot account for the K/Na substitution effect presented in this paper. In the case of Giordano et al. model, introduction of one parameter (b_6 in their paper) for Na_2O and volatiles such as H_2O and F_2O allows their model to account a little for the effect of addition of K_2O, producing a slight increase of viscosity values (Fig. 10b).

This comparison highlights the need of improving viscosity models in order to account for the K/Na substitution effect presented in this paper. Separate parameters for CaO and MgO are already proposed in both the Giordano et al. and the Zhang and Hui models. This has to be done for K_2O and Na_2O in the oncoming other viscosity models. If not, data presented in this paper suggest that the viscosity of natural K-rich melts could be underestimated by several orders of magnitude, leading to a bad modelization of magma and lava movements in fluid dynamics models for example.

5. Conclusion

Viscosity observations in the studied alkali tectosilicate melts point out that the Na^+/K^+ ion distribution in aluminosilicate melts is non-random, leading to a non-linear viscosity increase when K

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

substitutes for Na. Raman spectroscopy observations show that the structures of Na-bearing and K-bearing glasses are slightly different. These structural observations, coupled to a simple central force model (Sen and Thorpe, 1977), suggest that K- and Na-bearing glasses contain: -i) three- and four-membered rings, and –ii) two different environments of Q^4 species, $Q^{4,I}$ and $Q^{4,II}$, differing by their mean force constant and mean T-O-T angles and maybe related to two populations of six-membered rings. Na-bearing tectosilicate glasses are characterized by a Si – Al ordering, Na^+ ions are in 6-to-8 fold coordination and act as charge-compensating elements of the Al^{3+} ions (Taylor and Brown, 1979b; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Lee and Stebbins, 2003b; Cormier and Neuville, 2004; Neuville et al., 2004a). When K substitutes for Na, the proportion of six-membered rings decreases, whereas that of four-membered rings remains constant, and the three-membered ring concentration increases. The $Q^{4,II}$ environment, which is affected by the aluminum presence (Neuville and Mysen, 1996), is also affected by the Na/K mixing, showing an increase of its force constant when K replaces Na, whereas the $Q^{4,I}$ environment is unaffected.

These structural and rheological changes imply that K^+ ions cannot enter into the Na^+ ion site while respecting the aluminum needs of charge-compensation and without modifying the Si/Al network. Moreover, the decrease of the configurational entropy occurring during the substitution indicates that less configurational solutions are available in K-bearing melts than in Na-bearing melts. These observations could be a result of the higher CN and ion size of K^+ ion compared to Na^+ ion. We suggest that, for fully-polymerized aluminosilicate systems, less structural solutions are possible to accommodate large ions than small ions while respecting the aluminum needs of charge-compensation, thus explaining the viscosity dependence to the alkali size observed in Fig. 9.

As the K^+ ion cannot enter in the Na^+ ion sites, we suggest that viscosity variation during the Na/K substitution arises from the mixing of two different sub-networks organized around each alkali elements at the medium scale order: one composed of Si – Al – Na – O atoms and the other of Si – Al – K – O atoms. Furthermore, Raman spectra of K-bearing glasses suggest that three-membered rings containing only Si atoms could be present, revealing the existence of Si-rich domains in the glass. This is in agreement with previous inferences about the existence of silica-like and leucite-like domains in the orthoclase glass, and may point out the existence of channel structures into the glass, in agreement with the Modified-Random Network proposed by Greaves et al. (1981) and with recent studies on alkali silicate glasses (Frischat et al., 2004; Meyer et al., 2004, Kargl and Meyer, 2008).

Acknowledgments

We thank Grant Henderson (University of Toronto) for his very helpful comments and corrections of the present paper, and for the constructive and interesting discussions; and we also want to thank F. Vetere and an anonymous reviewer for their reviews of the paper, which have allowed us to improve it.

References

Adam, G., Gibbs, J.H., 1965. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. The Journal of Chemical Physics 43, 139–146.
Bell, R.J., Bird, N.F., Dean, P., 1968. The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. Journal of Physics C (Proc. phys. soc.) 1, 299–303.
Bloss, F.D., 1994. Crystallography and crystal chemistry. Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
Bockris, J.O.M., MacKenzie, J.D., Kitchener, J.A., 1955. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. Transactions of the Faraday Society 51, 1734–1748.
Brousse, R., Lefèvre, C., 1966. Nappes de ponces du Cantal et du Mont-Dore. Leurs aspects volcanologique, pétrographique et minéralogique. Bulletin de la Société Géologique de France 7, 223–245.
Bucheneau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A.J., Ahmad, N., Phillips, W.A., 1986. Low-frequency modes in vitreous silica. Physical Review B 34, 5665–5673.
Carey, S., Sigurdsson, H., 1987. Temporal variations in column height and magma discharge rate during the 79 A.D. eruption of Vesuvius. Geological Society of America Bulletin 99 (2), 303.
Cormier, L., Neuville, D., 2004. Ca and Na environments in Na_2O–CaO–Al_2O_3–SiO_2 glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. Chemical Geology 213 (1–3), 103–113.
Day, D.E., 1976. Mixed alkali glasses – Their properties and uses. Journal of Non-Crystalline Solids 21, 343–372.
Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman Group Limited, London 696 pp.
Denisov, V.N., Mavrin, B.N., Podobedov, V.B., Sterin, K.E., Varshal, B.G., 1984. Law of conservation of momentum and rule of mutual exclusion for vibrational excitations in hyper-Raman and Raman spectra of glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 64, 195–210.
Dianoux, A.J., Buchenau, U., Prager, M., Nücker, N., 1986. Low frequency excitations in vitreous silica. Physica 138B, 264–268.
Frischat, G.H., Poggemann, J.F., Heide, G., 2004. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. Journal of Non-Crystalline Solids 345–346, 197–202.
Fukumi, K., Hayakawa, J., Komiyama, T., 1990. Intensity of Raman band in silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 119, 297–302.
Galeener, F.L., 1979. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. Physical Review B 19, 4292–4397.
Galeener, F.L., 1982a. Planar rings in vitreous silica. Journal of Non-Crystalline Solids 49, 53–62.
Galeener, F.L., 1982b. Planar rings in glasses. Solid State Communications 44 (7), 1037–1040.
Galeener, F.L., Leadbetter, A.J., Stringfellow, M.W., 1983. Comparison of the neutron, Raman, and infrared vibrational spectra of vitreous SiO_2, GeO_2, and BeF_2. Physical Review B 27, 1052–1078.
Galeener, F.L., Barrio, R.A., Martinez, E., Elliott, R.J., 1984. Vibrational decoupling of rings in amourphous solids. Physical Review Letters 53, 2429–2432.
George, A.M., Stebbins, J.F., 1996. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. Physic and Chemistry of Minerals 23, 526–534.
Giordano, D., Russell, J., Dingwell, D., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. Earth and Planetary Science Letters 271 (1–4), 123–134.
Greaves, G.N., 1985. Exafs and the structure of glass. Journal of Non-Crystalline Solids 71, 203–217.
Greaves, G.N., 1989. EXAFS, glass structure and diffusion. Philosophical Magazine Part B 60 (6), 793–800.
Greaves, G.N., Ngai, K.L., 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. Physical Review B 52 (9), 6358–6380.
Greaves, G.N., Sen, S., 2007. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. Advances in Physics 56 (1), 1–166.
Greaves, G.N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S.J., 1981. Local structure of silicate glasses. Nature 293, 611–616.
Hehlen, B., Courtens, E., Vacher, R., Yamanaka, A., Kataoka, M., Inoue, K., 2000. Hyper-Raman scattering observation of the Boson peak in vitreous silica. Physical Review Letters 84, 5355–5358.
Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A., Inoue, K., 2002. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. Journal of Non-Crystalline Solids 307–310, 87–91.
Hofmeister, A.M., Whittington, A.G., Pertermann, M., 2009. Transport properties of high albite crystals, near-endmember feldspar and pyroxene glasses, and their melts to high temperature. Contributions to Mineralogy and Petrology 158 (3), 381–400.
Hui, H., Zhang, Y., 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2), 403–416.
Isard, J.O., 1969. The mixed alkali effect in glass. Journal of Non-Crystalline Solids 1, 235–261.
Kalampounias, A.G., Yannopoulos, S.N., Papatheodorou, G.N., 2006. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. The Journal of Chemical Physics 124 (1), 014504.
Kani, K., 1935. Viscosity phenomena of the system $KAlSi_3O_8$–$NaAlSi_3O_8$ and of perthite at high temperatures. Proceedings of Imperial Academy, Japan (Tokyo) 11, 334–336.
Kargl, F., Meyer, A., 2008. Na-relaxation and intermediate range structure in sodium–potassium silicate melts. Chemical Geology 256 (3–4), 278–285.
Le Losq, C., Neuville, D., Moretti, R., Roux, J., 2012. Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: implications for the study of explosive volcanism. American Mineralogist 97, 779–790.
Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003a. Nature of cation mixing and ordering in Na–Ca silicate glasses and melts. The Journal of Physical Chemistry. B 107, 3141–3148.
Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003b. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 1699–1709.
Lee, S.K., Mysen, B.O., Cody, G.D., 2003. Chemical order in mixed-cation silicate glasses and melts. Physical Review B 68 (214206–1), 214206–214207.
Long, D.A., 1977. Raman Spectroscopy. New York 276 pp.
Malinovsky, V.K., Sokolov, A.P., 1986. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses. Solid State Communications 57, 757–761.
Mandeville, C.W., Carey, S., Sigurdsson, H., 1996. Magma mixing, fractional crystallization and volatile degassing during the 1883 eruption of Krakatau volcano, Indonesia. Journal of Volcanology and Geothermal Research 74, 243–274.
Mazurin, O.V., Streltsina, M.V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T.P., 1987. Handbook of Glass Data, C and B. Elsevier 850 pp.
McMillan, P.F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts – Applications and limitations of Raman spectroscopy. American Mineralogist 69, 622–644.

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

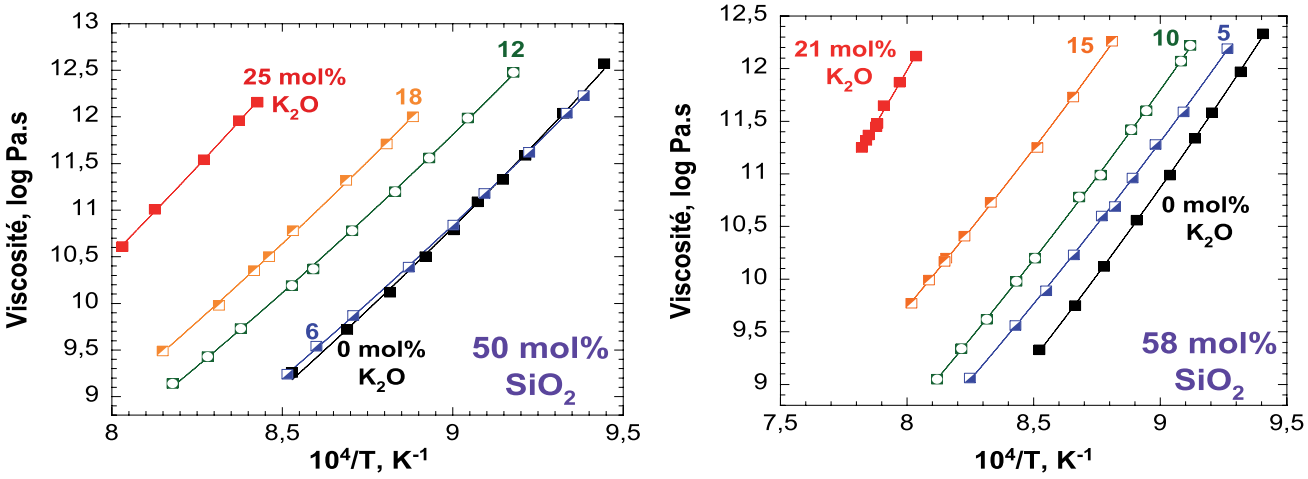
McMillan, P.F., Piriou, B., 1982. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica–alumina system. Journal of Non-Crystalline Solids 53, 279–298.
McMillan, P.F., Wolf, G.H., Poe, B.T., 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. Chemical Geology 96, 351–366.
McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P., Reynard, B., 1994. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 3653–3664.
McMillan, P.F., Grzechnik, A., Chotalla, H., 1998. Structural characterization of SiO_2–$CsAlO_2$ and SiO_2–$RbAlO_2$ glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 226, 239–248.
Meyer, A., Horbach, J., Kob, W., Kargl, F., Schober, H., 2004. Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. Physical Review Letters 93 (2).
Mysen, B.O., 1988. Structure and properties of silicate melts. Developments in Geochemistry, 4. Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo 354 pp.
Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 95–112.
Mysen, B.O., Frantz, J.D., 1992. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na_2O–SiO_2, K_2O–SiO_2 and Li_2O–SiO_2 binary compositions in the temperature range 25–1475°C. Chemical Geology 96, 321–332.
Mysen, B.O., Frantz, J.D., 1993. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. European Journal of Mineralogy 5, 393.
Mysen, B., Frantz, J.D., 1994a. Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. Contributions to Mineralogy and Petrology 117, 1–14.
Mysen, B.O., Frantz, J.D., 1994b. Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures: in situ, high-temperature study of melts on the join $Na_2Si_2O_5$–$Na_2(NaAl)_2O_5$. Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (7), 1711–1733.
Mysen, B.O., Virgo, D., Scarfe, C.M., 1980. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts – A Raman spectroscopic study. American Mineralogist 65, 690–710.
Mysen, B.O., Finger, L.W., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. American Mineralogist 67, 686–695.
Nedelec, J.M., Hench, L.L., 1999. Ab initio molecular orbital calculations on silica rings. Journal of Non-Crystalline Solids 255, 163–170.
Neuville, D.R., 2005. Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. Physics and Chemistry of Glasses 46, 112–118.
Neuville, D.R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chemical Geology 229 (1–3), 28–41.
Neuville, D.R., Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: in situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2–$NaAlO_2$. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1727–1737.
Neuville, D.R., Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 1011–1019.
Neuville, D.R., Cormier, L., Flank, A.-M., Prado, R.J., Lagarde, P., 2004a. Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses. European Journal of Mineralogy 16 (5), 809–816.
Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2004b. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. Geochimica et Cosmochimica Acta 68 (24), 5071–5079.
Neuville, D.R., Cormier, L., Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. Chemical Geology 229 (1–3), 173–185.
Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J.C., Massit, D., 2008. Structure of Mg and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. American Mineralogist 83, 1721–1731.
Neuville, D.R., Florian, P., Le Losq, C., Massiot, D., 2010. Structure et propriété des verres et des liquides: le rôle de l'aluminium. Matériaux & Techniques 98 (6–7), 395–402.
Pasquarello, A., 2001. First-principles simulation of vitreous systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science 5, 503–508.
Pasquarello, A., Car, R., 1998. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. Physical Review Letters 80 (23), 5145–5147.
Pasquarello, A., Sarnthein, J., Car, R., 1998. Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles: comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. Physical Review B 14133–14140.
Pastre, J.F., Cantagrel, J.M., 2001. Téphrostratigraphie du Mont Dore/The Mont Dore tephrostratigraphy (Massif Central, France). Quaternaire 12 (4), 249–267.
Pertermann, M., Whittington, A.G., Hofmeister, A.M., Spera, F.J., Zayak, J., 2007. Transport properties of low-sanidine single-crystals, glasses and melts at high temperature. Contributions to Mineralogy and Petrology 155 (6), 689–702.
Poole, J.P., 1949. Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses. Journal of the American Ceramic Society 32, 230–233.
Rahmani, A., Benoit, M., Benoit, C., 2003. Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: a combined classical and ab initio study. Physical Review B 68 (18).
Rammensee, W., Fraser, D.G., 1982. Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry-I. The system $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 2269–2278.
Richet, P., 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 471–483.
Richet, P., 1987. Heat capacity of silicate glasses. Chemical Geology 62, 111–124.
Richet, P., Bottinga, Y., 1985. Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 471–486.
Riebling, E.F., 1966. Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mol% SiO_2 at 1500 °C. The Journal of Chemical Physics 44 (8), 2857–2865.
Romano, C., Poe, B., Mincione, V., Hess, K.U., Dingwell, D.B., 2001. The viscosities of dry and hydrous $XAlSi_3O_8$ (X = Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$) melts. Chemical Geology 174, 115–132.
Sarnthein, J., Pasquarello, A., Car, R., 1997. Origin of the high-frequency doublet in the vibrational spectrum of vitreous SiO_2. Science 275, 1925–1927.
Schairer, J.F., 1950. The alkali-feldspar join in the system $NaAlSiO_4$–$KAlSiO_4$–SiO_2. Geology 58, 512–517.
Schairer, J.F., Bowen, N.L., 1955. The system K_2O–Al_2O_3–SiO_2. American Journal of Science 253, 681–746.
Schairer, J.F., Bowen, N.L., 1956. The system Na_2O–Al_2O_3–SiO_2. American Journal of Science 254, 129–195.
Schairer, J.F., Yoder Jr., H.S., 1960. The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline–diopside–silica. American Journal of Science 258-A, 273–283.
Seifert, F., Mysen, B.O., Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2–$NaAlO_2$, SiO_2–$CaAl_2O_4$ and SiO_2–$MgAl_2O_4$. American Mineralogist 67.
Sen, P.N., Thorpe, M.F., 1977. Phonos in AX_2 glasses: from molecular to band-like modes. Physical Review B 15, 4030–4038.
Sharma, S.K., Mammone, J.F., Nicol, M.F., 1981. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. Nature 292, 140–141.
Sharma, S.K., Philpotts, J.A., Matson, D.W., 1985. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses – A Raman spectroscopic study. Journal of Non-Crystalline Solids 71, 403–410.
Sigurdsson, H., Carey, S., 1989. Plinian and co-ignimbrite tephra fall from the 1815 eruption of Tambora volcano. Bulletin of Volcanology 51, 243–270.
Simon, G., 2007. Vibrations des verres d'oxydes observées par diffusion hyper-Raman. Thèse de l'Université de Montpellier II, Montpellier, 126pp.
Stebbins, J.F., Xu, Z., 1997. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. Nature 390, 60–62.
Tarantola, A., 2005. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia 358 pp.
Taylor, M., Brown, G.E., 1979a. Structure of mineral glasses-I. The feldspar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 61–75.
Taylor, M., Brown, G.E., 1979b. Structure of mineral glasses-II. The SiO_2–$NaAlSiO_4$ join. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1467–1473.
Taylor, T.D., Rindone, G.E., 1970. Properties of soda aluminosilicate glasses: V, low-temperature viscosities. Journal of the American Ceramic Society 53, 692–695.
Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K.U., Lenci, T., 1997a. Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join SiO_2–$NaAlSiO_4$. American Mineralogist 82, 979–990.
Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Lenci, T., 1997b. Peraluminous viscosity maxima in Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 liquids: the role of triclusters in tectosilicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 2605–2612.
Tuttle, O.F., Bowen, N.L., 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–SiO_2–H_2O. Geological Society of America Mem., 74 153 pp.
Umari, P., Pasquarello, A., 2002. Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures. Physica B: Condensed Matter 316–317, 572–574.
Umari, P., Gonze, X., Pasquarello, A., 2003. Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum. Physical Review Letters 90 (2).
Urbain, G., Bottinga, Y., Richet, P., 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1061.
Whittaker, E.J.W., Muntus, R., 1970. Ionic radii for use in geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 34, 945–956.

Please cite this article as: Le Losq, C., Neuville, D.R., Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009

5.3 Le mélange sodium-potassium à basse teneur en silice : résultats

L'article présenté dans la section 5.2 montre que le mélange entre Na et K dans les aluminosilicates riches en silice semble être non aléatoire. De plus, la structure des verres potassiques semble différente de celle des verres sodiques. Nous avons effectué deux autres mélanges Na-K à 50 et 58 mol% SiO_2 pour étudier les effets de mélange dans les aluminosilicates fondus et vitreux présentant une plus faible concentration de silice. Cinq verres ont été synthétisés à 50 mol% SiO_2 : le NAK50.25.0, NAK50.25.6, NAK50.25.12, NAK50.25.18 et NAK50.25.25. Nous avons aussi synthétisé cinq autres verres à 58 mol% SiO_2 : le NAK58.21.0, NAK58.21.5, NAK58.21.10, NAK58.21.15 et NAK50.21.21.

5.3.1 Viscosité



(a) (b)

FIGURE 5.3: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}). a) Compositions NAK50.25.0 (carrés noirs) ; NAK50.25.6 (carrés bleus) ; NAK50.25.12 (carrés verts) ; NAK50.25.18 (carrés oranges) et NAK50.25.25 (carrés rouges) ; b) Compositions NAK58.21.0 (carrés noirs) ; NAK58.21.5 (carrés bleus) ; NAK58.21.10 (carrés verts), NAK58.21.15 (carrés oranges) et NAK58.21.21 (carrés rouges). Les chiffres indiquent la teneur en potassium. Les courbes pleines sont les ajustements TVF, les points les mesures. Les erreurs sont plus petites que les symboles. Voir annexes pour les mesures.

À 50 mol% SiO_2, on observe une augmentation de la viscosité lorsque le rapport K/(K+Na) augmente (Fig. 5.3a). Le NAK50.25.0 (néphéline) fondu présente la plus faible viscosité. On remarque toutefois que celle du NAK50.25.6 est inférieure à celle du NAK50.25.0 proche de Tg. Elle devient légèrement supérieure à plus haute température (Fig. 5.3a). La différence de viscosité entre le NAK50.25.0 et le NAK50.25.6 est dans tous les cas très faible sur l'ensemble du domaine thermique étudié. À 1150 K, les viscosités du NAK50.25.12 et du NAK50.25.18 sont respectivement supérieures d'environ 1 et 1.6 ordres de grandeur à celles des NAK50.25.0 et NAK50.25.6.11. Les mesures effectuées sur le NAK50.25.25 montrent que sa viscosité est supérieure de plus de trois ordres de grandeurs à celle de la composition sodique NAK50.25.0. La viscosité du NAK50.25.25 n'a pu être mesurée que jusqu'à environ 10.6 log Pa.s, le four du dispositif de fluage étant alors en limite de température de fonctionnement. Le tableau

5.1 récapitule les paramètres d'ajustement TVF des données présentées dans la figure 5.3a, ainsi que les Tg.

TABLE 5.1: Paramètres d'ajustement de l'équation TVF aux données de viscosité, rapport molaire mesuré K/(K+Na) exprimé en % et température de transition vitreuse T_g de chaque composition à 50 mol% SiO_2. σ_{TVF} représente l'écart-type entre le modèle TVF et les données en log Pa.s.

Produit	NAK50.25.0	NAK50.25.6	NAK50.25.12	NAK50.25.18	NAK50.25.25
K/(K+Na),%	0	25	50	78	100
A	0.172	-4.375	-1.477	-6.794	-13.916
B	3840.7	8284.3	5885.1	12238.0	24278.0
T_1	749.1	566.6	668.2	474.6	255.8
σ_{TVF}	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
Tg (K)	1073.8	1072.5	1104.8	1125.8	1192.6

Les mesures effectuées sur les compositions NAK50.25.XX montrent donc que la viscosité augmente de manière continue et non linéaire lors de la substitution de Na par K à 50 mol% de SiO_2. À 58 mol% de silice, le même comportement global est observé (Fig. 5.3b). La viscosité du pôle potassique est grandement supérieure à celles des autres produits. Le tableau 5.2 récapitule les paramètres d'ajustement TVF des données, ainsi que les Tg.

TABLE 5.2: Paramètres d'ajustement de l'équation TVF aux données de viscosité, rapport molaire mesuré K/(K+Na) exprimé en % et température de transition vitreuse T_g de chaque composition à 58 mol% SiO_2. σ_{TVF} représente l'écart-type entre le modèle TVF et les données en log Pa.s.

Produit	NAK58.21.0	NAK58.21.5	NAK58.21.10	NAK58.21.15	NAK58.21.21
K/(K+Na),%	0	25	50	75	100
A	-3.526	-2.998	-4.332	-2.337	-8.714
B	7491.7	7759.6	9475.3	8077.1	16062.0
T_1	590.3	568.4	523.8	581.2	473.9
σ_{TVF}	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
Tg (K)	1072.8	1085.8	1103.9	1144.6	1249.3

Une augmentation de la viscosité proche de la Tg est observée lorsque K remplace Na à 50 et 58 mol% de SiO_2. Ceci confirme les observations effectuées à 75 et 83 mol% SiO_2 (voir section 5.2). Les Tg des verres augmentent non linéairement en augmentant le rapport K/(K+Na) quelque soit la teneur en silice (Fig. 5.4). On notera que, alors que les compositions sodiques pures à 50 et 58 mol% SiO_2 ont des viscosités et Tg très proches, les compositions potassiques NAK58.21.21 et NAK50.25.25 ont des Tg et viscosités très différentes (Fig. 5.4). De plus, la Tg du NAK58.21.21 est plus élevée que celles des produits NAK75.12.12 et NAK83.8.8. On remarque finalement en regardant les Tg des verres que, plus la teneur en silice est élevée, plus les variations de viscosité en fonction du rapport K/(K+Na) sont irrégulières (Fig. 5.4). Aucune trace de cristallisation n'a été observée par microscopie optique et spectroscopie Raman sur les échantillons après les mesures de viscosité. Tous les échantillons sont

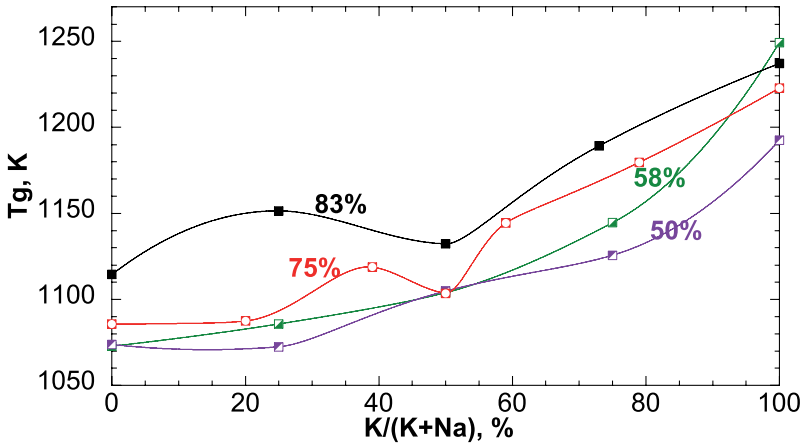


FIGURE 5.4: Température de transition vitreuse (Tg, en K^{-1}) en fonction du rapport K/(K+Na) (mol%) des verres NAK50.25.XX (50%, en violet), NAK58.21.XX (58%, en vert), NAK75.12.XX (75%, en rouge) et NAK83.8.X(83%, en noir).

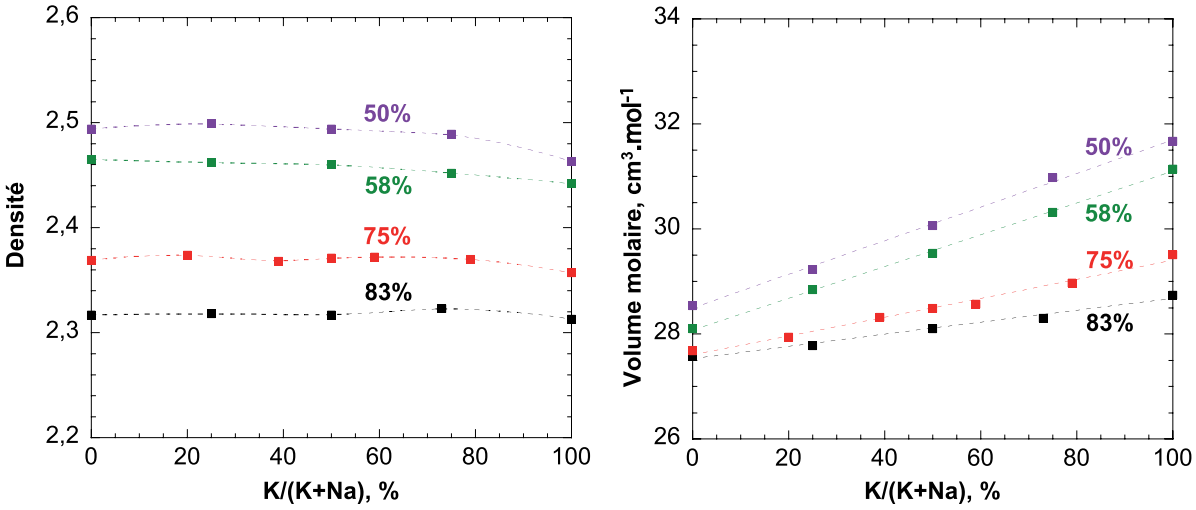
incolores et transparents. La densité des éprouvettes après les mesures de viscosité est identique à celle des verres initiaux, qui est homogène (mesurée sur de petits fragments de 0.1 à 10 mg). Les analyses HRTEM des verres NAK50.25.0, NAK50.25.6 et NAK50.25.25 ne montrent de plus aucun pic de diffraction provenant de cristaux (voir section 5.3.5). Ceci démontre que les verres ne sont pas cristallisés ni démixés, et n'ont pas été affectés par les mesures de viscosité.

Nous n'avons pas pu calculer les paramètres Ae, Be et $S^{conf}(Tg)$ de l'équation d'Adam et Gibbs pour les compositions contenant du potassium, du fait du manque de données pour évaluer la capacité calorifique des aluminosilicates fondus contenant du potassium, ainsi que du manque de données de viscosité à haute température.

5.3.2 Densités et volumes molaires

La mesure des densités des séries de verres NAK50.25.XX, NAK58.21.XX, NAK75.12.XX et NAK83.8.X montre que la densité diminue légèrement lorsque le rapport K/(K+Na) augmente (Fig. 5.5a). La diminution pour les verres NAK75.12.XX et NAK83.8.X est plus visible à forte teneur en K. En effet, pour ces compositions, lorsque K/(K+Na) $< \sim 75 - 80\%$, l'effet de la substitution Na-K sur les densités est faible.

On observe une augmentation relativement linéaire des volumes molaires quelque soit la teneur en silice (Fig. 5.5b). Le volume molaire plus élevé des verres potassiques indique que la coordinance du K est plus élevée que celle du Na, comme nous l'avons déjà signalé dans l'article de la section 5.2. Une coordinence de 9-10 semble plausible pour le K, alors que celle du Na est d'environ 6-8 (voir section 5.2, ainsi que Brown et al. [1995]). La substitution du Na par le K n'est donc pas une "vrai" subtitution, dans le sens où les deux éléments n'entrent pas dans les mêmes sites.



(a) (b)

FIGURE 5.5: a) Densités et b) volumes molaires (mol.cm^{-3}) en fonction du rapport K/(K+Na) (%) des verres NAK50.25.XX (50%, violet), NAK58.21.XX (58%, vert), NAK75.12.XX (75%, rouge), NAK83.8.X (83%, en noir). Les courbes pointillées sont des interpolations des données sur la figure a) et des ajustements linéaires des données sur la figure b). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

5.3.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman bruts des verres de la série NAK50.25.XX sont présentés dans la figure 5.6.

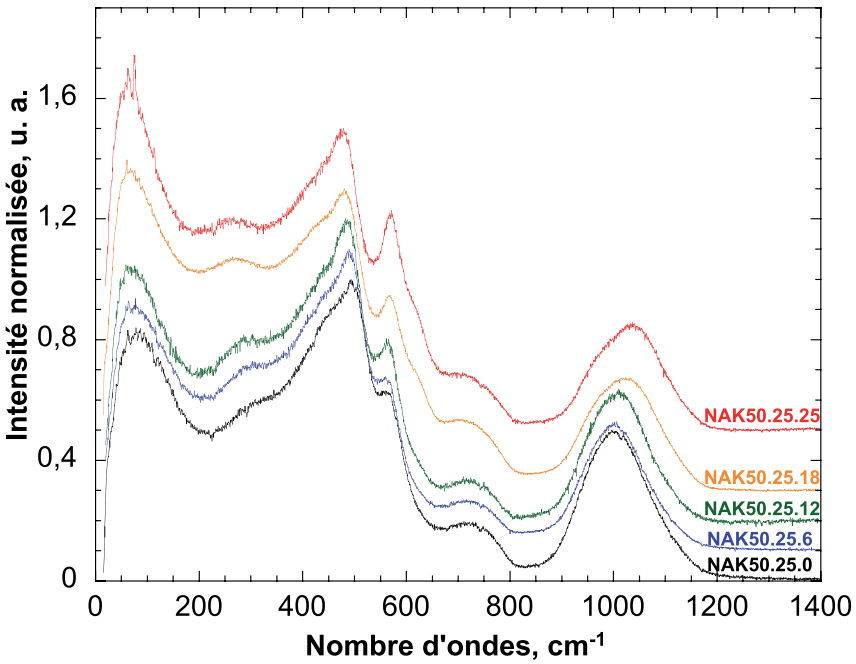


FIGURE 5.6: Spectres Raman bruts des verres NAK50.25.XX. L'intensité a été normalisée à celle de la bande à 490 cm^{-1}.

Nous avions déjà décrit le spectre du NAK50.25.0 dans le chapitre 4. Pour l'attribution des bandes,

nous invitons le lecteur à se référer à ce chapitre, à l'article Le Losq & Neuville (2012) de la section 5.2 ainsi qu'à la section 3.6.2. Le spectre du NAK50.25.0 est composé d'un pic Boson à 81 cm^{-1}, d'un épaulement à 291 cm^{-1}, d'un autre épaulement vers 445 cm^{-1} attribué aux vibrations d'oxygènes le long des liaisons T-O-T dans des anneaux de 5, 6, 7 - ou plus - tétraèdres, du pic des D_1 à 493 cm^{-1} et du pic des D_2 à 570 cm^{-1} (Fig. 5.6). À plus haute fréquence, on observe une large bande aux alentours de 729 cm^{-1} attribuée aux vibrations T_{2b} des tétraèdres, qui présente un léger épaulement vers 775 cm^{-1}. Elle est suivie de la bande des vibrations T-O intratétraèdriques centrée à 998 cm^{-1}.

En augmentant le rapport K/(K+Na), on observe :

- une diminution de la fréquence du pic Boson, une augmentation de l'intensité de l'épaulement vers 300 cm^{-1} ;
- une disparition de l'épaulement vers 450 cm^{-1} ;
- un léger déplacement vers les basses fréquences du pic des D_1 ;
- une forte augmentation de l'intensité du pic des D_2 ;
- l'apparition d'un épaulement vers 626 cm^{-1} sur le flanc droit du pic D_2 ;
- et le déplacement vers les hautes fréquences de la bande des vibrations d'étirements des liaisons T-O (Fig. 5.6).

Le tableau 5.3 récapitule les fréquences des bandes observées sur les spectres Raman bruts des verres NAK50.25.XX.

TABLE 5.3: Nombre d'ondes des bandes observées sur les spectres Raman bruts des verres NAK50.25.XX et NAK58.21.XX. ep : épaulements ; T-O-T : modes de vibrations des oxygènes le long des liaisons T-O-T dans des anneaux à 5, 6 — ou plus — tétraèdres ; D_1 : vibrations des anneaux à 4 tétraèdres ; D_2 vibration des anneaux à trois tétraèdres ; T_{2b} : vibrations T_{2b} des tétraèdres TO_4 ; T-O : mode de vibration d'étirement des liaisons T-O dans les tétraèdres TO_4.

Produits	NAK50.25.0	NAK50.25.6	NAK50.25.12	NAK50.25.18	NAK50.25.25
Boson	81(3)	75(1)	67(2)	68(2)	62(3)
ep_1	291(5)	294(4)	295(4)	pic : 268(2)	pic : 271(3)
T-O-T	445(4)	436(4)	428(4)	418(5)	-
D_1	493(1)	490(1)	486(2)	485(1)	478(1)
D_2	570(1)	566(1)	565(2)	569(2)	570(1)
ep_2	-	-	-	622(4)	626(4)
T_{2b}	729(3)	727(5)	724(4)	710(6)	710(5)
ep_3	775(4)	-	-	-	-
ep_4	-	958(5)	973(5)	964(5)	962(5)
T-O	998(1)	1004(1)	1011(1)	1026(2)	1037(1)
Produit	NAK58.21.0	NAK58.21.5	NAK58.21.10	NAK58.21.15	NAK58.21.21
Boson	78(4)	68(3)	66(2)	63(2)	58(4)
ep_1	291(5)	288(4)	286(4)	281(4)	pic : 267(2)
T-O-T	451(4)	-	-	-	-
D_1	491(1)	489(1)	487(1)	484(2)	480(1)

Continue page suivante

Produit	NAK58.21.0	NAK58.21.5	NAK58.21.10	NAK58.21.15	NAK58.21.21
D_2	570(1)	570(1)	570(1)	571(1)	570(1)
ep_2	582(2)	-	-	-	-
T_{2b}	703(3)	706(3)	696(5)	708(5)	704(3)
ep_2	778(4)	771(5)	765(5)	785(5)	785(5)
ep_3	972(5)	966(4)	965(3)	968(3)	959(3)
T-O	1030(1)	1042(2)	1043(1)	1058(1)	1055(1)

À 58 mol% de silice, les spectres sont relativement semblables à ceux que nous venons d'observer à 50 mol% SiO_2 (Fig. 5.7).

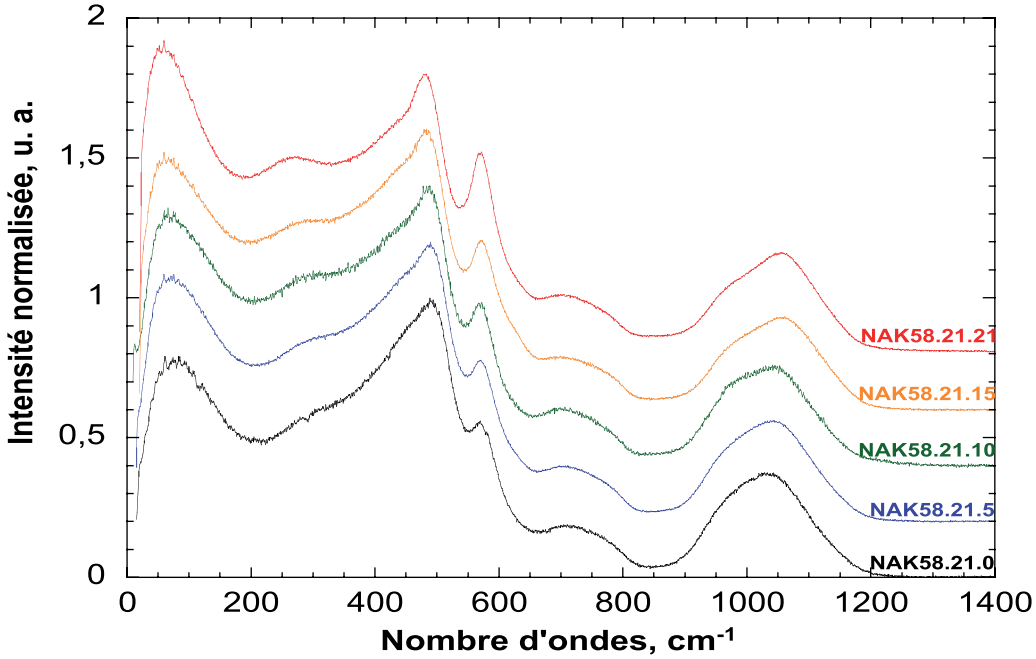


FIGURE 5.7: Spectres Raman bruts des verres NAK58.21.XX. L'intensité a été normalisée à celle de la bande à 500 cm^{-1}.

La structure de ces verres est donc semblable à celle des compositions NAK50.25.XX. Elle est composée d'unités TO_4 interconnectées, formant des anneaux de tétraèdres. Le spectre du NAK58.21.0 présente un pic Boson situé à 79 cm^{-1}, un épaulement à 291 cm^{-1}, un pic D_1 à 491 cm^{-1} avec un épaulement vers 451 cm^{-1} sur son flanc gauche et le pic des D_2 à 570 cm^{-1} sur son flanc droit. Un petit épaulement sur ce dernier pic est visible vers 582 cm^{-1}. Une large bande à 703 cm^{-1} est observée, et présente un léger épaulement à 778 cm^{-1}. Le pic des vibrations d'étirements T-O est centré à 1030 cm^{-1}, et présente un épaulement vers 972 cm^{-1} sur son flanc gauche (Fig. 5.7). En substituant le sodium par le potassium, on observe que (Fig. 5.7 et Tableau 5.3) :

- la fréquence du pic Boson diminue ;
- l'intensité de l'épaulement vers 291 cm^{-1} augmente et sa fréquence diminue, pour finalement former un pic à 267 cm^{-1} sur le spectre du NAK58.21.21 ;
- le petit épaulement vers 451 cm^{-1} devient difficile à voir et l'intensité de la bande des D_1 augmente et sa fréquence diminue, atteignant 480 cm^{-1} sur le spectre du NAK58.21.21 ;

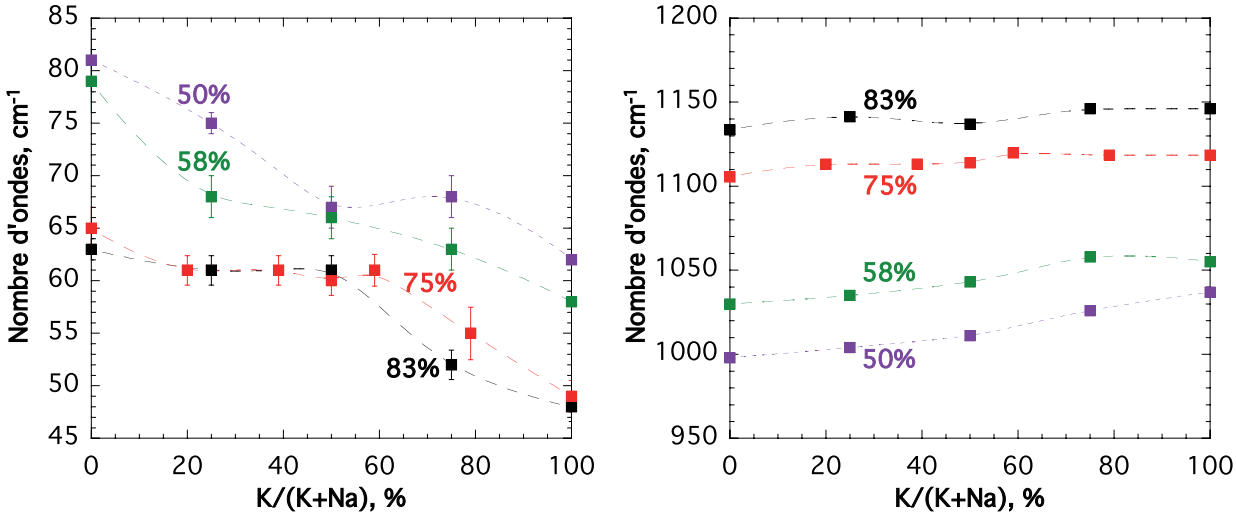


FIGURE 5.8: Nombre d'ondes (cm^{-1}) en fonction du rapport molaire K/(K+Na) (%) a) des pics Bosons et b) des bandes T-O des séries NAK50.25.XX (50%, violet), NAK58.21.XX (58%, vert), NAK75.12.XX (75%, rouge) et NAK83.8.X (83%, noir).

- la fréquence de la bande des D_2 reste inchangée (~570 cm^{-1}) mais son intensité augmente très fortement ;
- le petit épaulement vers 582 cm^{-1} visible sur le spectre du NAK58.21.0 disparaît sur les spectres des autres produits ;
- la fréquence de la bande des vibrations d'étirements des liaisons T-O augmente, et l'épaulement vers 960 cm^{-1} sur son flanc gauche devient plus marqué.

D'après les observations effectuées sur les figures 5.6 et 5.7, nous pouvons retenir que lors de la substitution du Na par le K à 50 et 58 mol% de silice :

- la fréquence du pic Boson diminue (Fig. 5.8a) ;
- l'épaulement vers 300 cm^{-1} devient un pic marqué ;
- la bande des D_1 s'affine et sa fréquence diminue alors que la fréquence de la bande D_2 demeure constante mais son intensité augmente très fortement ;
- la fréquence de la bande des vibrations T-O augmente (Fig. 5.8a).

Ces observations sont en accord avec celles effectuées à 75 et 83 mol% SiO_2. Les fréquences des pics Boson diminuent non linéairement lors de l'augmentation du rapport K/(K+Na) à toutes les teneurs en silice (Fig. 5.8a), alors que celles des bandes T-O augmentent relativement linéairement (Fig. 5.8b). On notera que la diminution de la fréquence du pic Boson est correlée avec une augmentation de la Tg des verres lors de la substitution de Na par K. Le long du joint 1 du diagramme NAS, la diminution de la fréquence du pic Boson est aussi correlée avec l'augmentation de la Tg. Les variations de la fréquence du pic Boson semblent donc correlées avec les variations de la Tg des tectosilicates de Na et de K. On remarquera enfin que, quelque soit le rapport K/(K+Na), les fréquences des pics Boson à 50 et 58 mol% sont très éloignées de celles à 75 et 83 mol% SiO_2.

La diminution de la fréquence de la bande à 500 cm^{-1} ainsi que l'augmentation de celle de la bande

T-O observées lors de la substitution de Na par K indiquent une augmentation générale de l'angle intertétraédrique T-O-T (Sen & Thorpe, 1977; Galeener, 1979). L'intensité de la bande D_2 est plus élevée dans les compositions riches en potassium. Ceci indique une augmentation de la concentration d'anneaux à trois tétraèdres D_2 dans le réseau aluminosilicaté vitreux lorsque K/(K+Na) augmente. De plus, l'apparition dans les spectres à 50 mol% SiO_2 d'un léger épaulement vers 600-620 cm^{-1} (Fig. 5.6) pourrait indiquer, dans les produits potassiques, la présence d'unités D_2 composées de trois tétraèdres [1] SiO_4 (D_2^{SiSiSi}), comme suggeré par nos résultats à plus haute teneur en silice (voir section 5.2). La présence de ces unités D_2^{SiSiSi} implique la formation de liaisons Si-O-Si dans le verre, et donc de liaisons Al-O-Al, lorsque le rapport K/(K+Na) augmente. Les augmentations de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen et de la concentration en anneaux D_2 (potentiellement en D_2^{SiSiSi}), et la diminution de la fréquence du pic Boson, sont correlées avec une augmentation des Tg lorsque le rapport K/(K+Na) des tectosilicates vitreux augmente (Figs. 5.3a,5.3b,5.4,5.8a).

La forme des spectres Raman des verres NAK50.25.XX et NAK58.21.XX suggère que, au minimum, deux bandes sont présentes dans la région de vibration T-O (850-1300 cm^{-1}), formant l'épaulement vers 960 cm^{-1} et le pic vers 1000-1050 cm^{-1}. Les déconvolutions de cette partie menées au chapitre 2 sur les verres NAK50.25.0 et NAK58.21.0, ainsi que les déconvolutions menées sur les séries NAK83.8.X et NAK75.12.XX, ont montré que trois bandes forment cette région (voir chapitre 1 et section 5.2). Nous avons donc déconvolué les spectres des verres NAK50.25.XX et NAK58.21.XX avec trois bandes. Ce modèle permet de bien reproduire les spectres Raman de tous les verres dans la région 850-1300 cm^{-1} (Figs. 5.9 et 5.10). L'utilisation de deux bandes gaussiennes ne permet pas un bon ajustement des spectres, et l'utilisation de plus de trois bandes n'améliore pas les résultats. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre 4 et l'article de la section 5.2, la première bande vers 950 cm^{-1} semble provenir des vibrations asymétriques d'étirement des liaisons T-O des unités Q^4 (mode vibrationnel T_{2s}), et les deux autres bandes proviennent des vibrations symétriques d'étirement des liaisons T-O des unités Q^4 présentes dans un environnement vibrationnel asymétrique. La bande vers 1040 cm^{-1} est nommée bande $Q^{4,II}$ et celle vers 1100 cm^{-1} $Q^{4,I}$.

La bande $Q^{4,II}$ contribue majoritairement à l'enveloppe spectrale du verre NAK50.25.0 dans la région 850-1300 cm^{-1} (Fig. 5.9). En substituant Na par K, on observe une diminution de l'intensité relative de la bande $Q^{4,II}$ et une augmentation de celles des bandes T_{2b} et $Q^{4,I}$. Ces variations semblent linéaires si on exclue le spectre du NAK50.25.12, où l'on observe que la bande $Q^{4,II}$ diminue beaucoup en intensité. La répétition du processus de déconvolution a donné le même résultat pour ce spectre malgré des initialisations différentes, et des tests avec des algorithmes différents.

À 58 mol% SiO_2, on observe une évolution légèrement différente des spectres (Fig. 5.10). Dans le NAK58.21.0, la bande T_{2s} représente 26.8 ± 3.8 % de l'aire totale, celle de la bande $Q^{4,II}$ 65.5 ± 10.0 % et celle de la bande $Q^{4,I}$ 7.6 ± 2.0 %. Sur les spectres Raman des verres NAK58.21.5, NAK58.21.10 et NAK58.21.15, la bande $Q^{4,II}$ contribue toujours majoritairement à l'enveloppe spectrale (5.10). Puis, son intensité décroit brusquement entre le NAK58.21.15 et le NAK58.21.21. Malgré cette évolution

1. Dans le pic D_2, nous avons indiqué la présence de contributions possibles d'anneaux à trois tétraèdres (Si,Si,Si) et (Si,Al,Si) dans l'article Le Losq & Neuville (2012) présenté à la section 5.2. Ces deux contributions d'anneaux (Si,Si,Si) et (Si,Al,Si) seront nommées respectivement D_2^{SiSiSi} et D_2^{SiAlSi}. Voir l'article Le Losq & Neuville (2012) présenté à la section 5.2, ainsi que plus loin cette section et le chapitre 6 pour une discussion et une argumentation à propos de ces deux contributions.

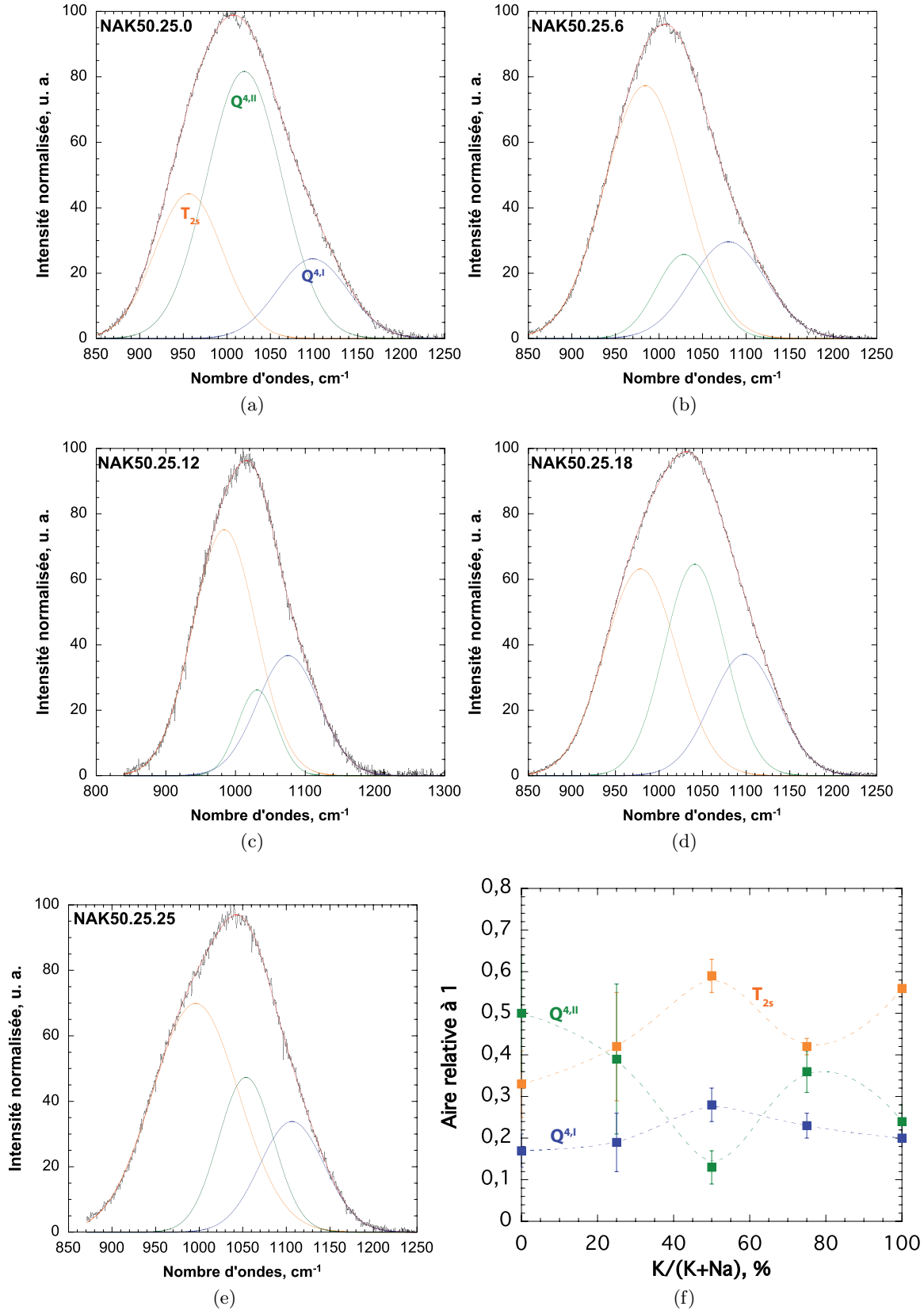


FIGURE 5.9: Déconvolution des spectres Raman, corrigés des effets de fréquence excitatrice et de température, et normalisés, des verres a) NAK50.25.0, b) NAK50.25.6, c) NAK50.25.12, d) NAK50.25.18, e) NAK50.25.25 ; f) aires relatives à 1 des différentes bandes en fonction du rapport molaire K/(K+Na) (%). Voir annexes pour les paramètres des bandes.

quelque peu différente de celle des spectres à 50 mol% SiO_2, on notera que le résultat obtenu est identique aux deux teneurs en silice : l'intensité et l'aire de la bande $Q^{4,II}$diminuent fortement si l'on compare les pôles purs sodiques et potassique. De plus, les intensités et les aires des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ sont comparables dans les compositions potassiques NAK50.25.25 et NAK58.21.21.

Les fréquences des deux bandes T_{2s} et $Q^{4,II}$ à 50 et 58 mol% SiO_2 augmentent plus ou moins linéairement d'une vingtaine de cm^{-1} entre les pôles sodiques et potassiques (Fig. 5.11). La fréquence de la bande $Q^{4,I}$ varie de manière plus complexe. À 50 mol% SiO_2, elle diminue tout d'abord d'environ 25 cm^{-1} pour $0 < K/(K+Na) < 0.5$, puis elle augmente ensuite pour atteindre finalement sur le spectre du verre NAK50.25.25 une valeur presque identique à celle sur le spectre Raman du verre NAK50.25.0. À 58 mol% SiO_2, elle reste constante jusqu'à un rapport K/(K+Na) de 75%, puis elle diminue brusquement d'environ 25 cm^{-1}. À 75 et 83 mol% SiO_2, les fréquences des bandes T_{2s} et $Q^{4,II}$ augmentent linéairement d'une dizaine de cm^{-1} entre les compositions sodiques et potassiques (Fig. 5.11). La bande $Q^{4,I}$ reste, quant à elle, à une fréquence relativement constante. Enfin, on remarque que l'écart de fréquence entre les deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ diminue lorsque K/(K+Na) augmente (Fig. 5.11). À 50 et 58 mol% SiO_2, il diminue de 30 cm^{-1}, à 75 mol% SiO_2, de ∼18 cm^{-1} et à ∼83 mol% SiO_2 de 11 cm^{-1}.

L'augmentation de la fréquence de la bande T-O observée lorsque K/(K+Na) augmente (Fig. 5.8b) provient des augmentations des fréquences des pics T_{2s}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ (Fig. 5.11), mais aussi des changements d'aires relatives de ces pics (Figs. 5.9 et 5.10). Ceci indique que les angles intertétraédriques T-O-T augmentent légèrement (Sen & Thorpe, 1977). De plus, la différence de fréquence entre les bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ moins marquée dans les compositions potassiques que dans les verres sodiques suggère que l'environnement vibrationnel des espèces Q^4 devient plus gaussien (son asymétrie diminue) en présence de potassium. D'après le modèle de Sen & Thorpe (1977), ceci pourrait indiquer une distribution plus gaussienne de l'angle moyen, ou de la constante de force moyenne, des liaisons T-O-T dans les compositions potassiques comparativement aux compositions sodiques.

La présence de deux contributions vers 570 et 600 cm^{-1} dans la bande Raman des D_2 dans les verres potassiques NAK83.8.8, NAK75.12.12 et NAK50.25.25 semble indiquer l'existence d'anneaux à trois tétraèdres SiO_4 dans ces verres. À forte teneur en silice (> 75 mol%), ceci est relativement logique, car la présence de liaisons Si-O-Si est alors non négligeable. À 50 mol% SiO_2, le verre de néphéline, NAK50.25.0 ($NaAlSiO_4$), est composé en majorité de liaisons Si-O-Al, et seul une très faible proportion de liaisons Si-O-Si et Al-O-Al a été détectée par la RMN du ^{29}Si et de l'^{17}O (Lee & Stebbins, 1999, 2000, 2009). Dans le verre de kalsilite, NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$), la présence d'un épaulement marqué vers 620 cm^{-1} indique qu'une bande dont l'intensité est non négligeable est présente vers 600 cm^{-1}, et pourrait correspondre à un signal des D_2^{SiSiSi}.

Pour confirmer ceci, nous avons effectué une déconvolution de la région 470-850 cm^{-1} des spectres Raman des verres NAK50.25.0, NAK50.25.25, NAK58.21.0 et NAK58.21.21 (Fig. 5.12). Comme la région 100-470 cm^{-1} est assez difficile à interpréter, nous l'avons reproduite avec une large bande. Puis, nous avons utilisé trois bandes à 490, 570 et 600 cm^{-1} pour rendre compte de la présence des unités D_1, D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} respectivement. Enfin, nous avons ajusté la bande T_{2b} à l'aide de deux pics, représentant les vibrations T_{2b} des unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, comme effectué par Seifert et al. (1982). Les erreurs obtenues sur les bandes déconvoluées sont élevées du fait de la large région spectrale ajustée

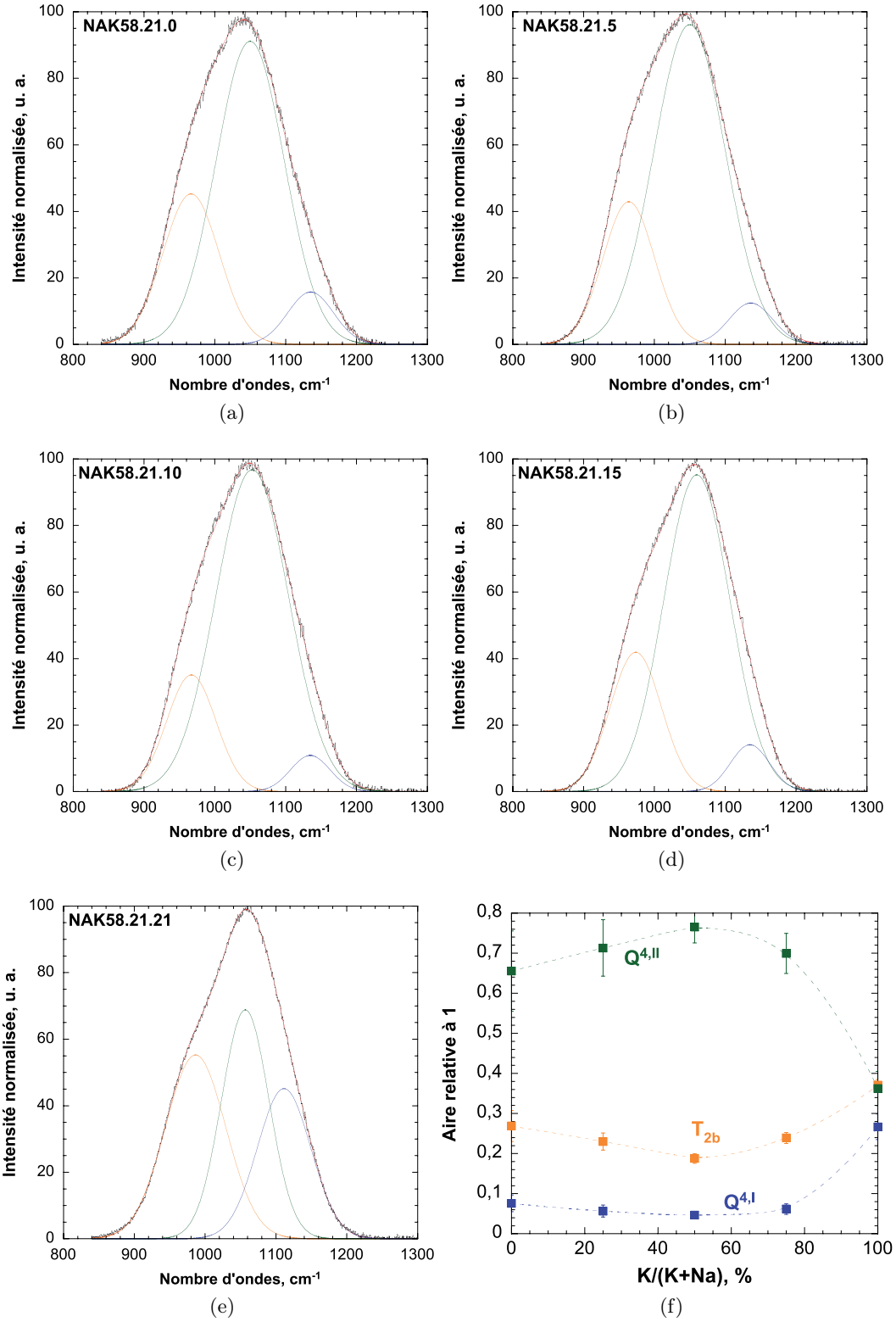


FIGURE 5.10: Déconvolution de la partie 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman corrigés des effets de la température et de la fréquence excitatrice, et normalisés, des verres NAK58.21.0 (a), NAK58.21.5 (b), NAK58.21.10 (c), NAK58.21.15 (d) et NAK58.21.21 (e), en trois bandes représentant les vibrations T_{2s} des unités TO_4 (∼950 cm^{-1}), et A_1 des unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ (respectivement à ∼1050 et ∼1100 cm^{-1}). f) Aires relatives à 1 des différentes bandes en fonction du rapport molaire K/(K+Na) en %. Voir annexes pour les paramètres des bandes.

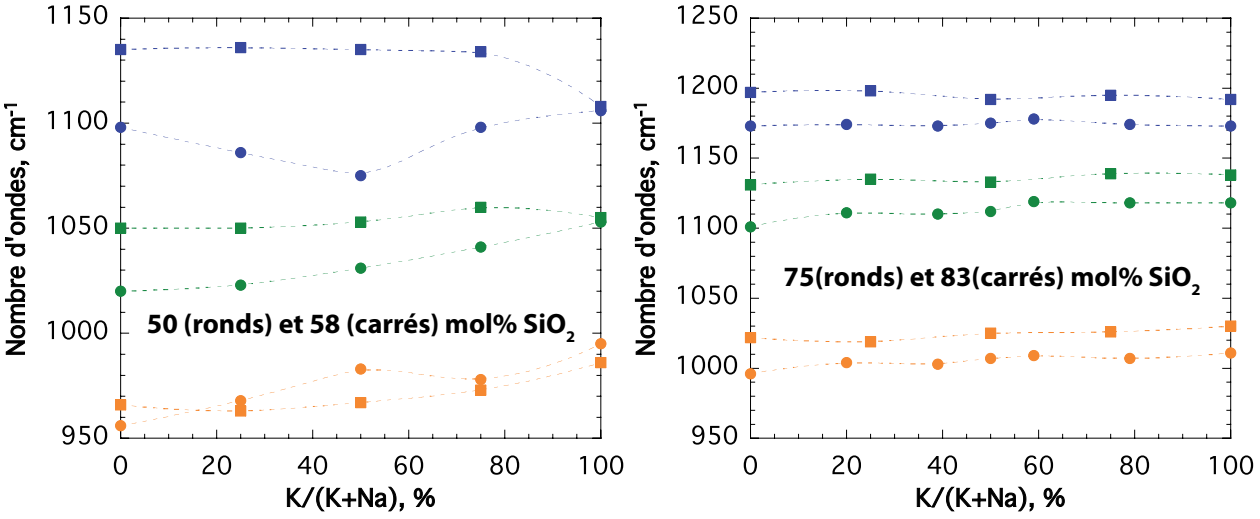


FIGURE 5.11: a) Fréquences des bandes déconvoluées sur les spectres des séries de verres NAK50.25.XX (ronds) et NAK58.21.XX (carrés) ; b) Fréquences des bandes déconvoluées sur les spectres des séries de verres NAK83.8.X (carrés) et NAK75.12.XX (ronds). Voir section 5.2 pour ces derniers produits.

et de l'incertitude quant à l'ajustement de la large bande sous 470 cm^{-1}. Nous utiliserons donc ces résultats d'une manière qualitative et non quantitative (aucune aire ne sera fournie). Ils sont cependant éloquants : pour les verres NAK58.21.0 et NAK50.25.0, aucun pic vers 600 cm^{-1} n'est nécessaire pour ajuster les spectres, alors que pour les verres NAK58.21.21 et NAK50.25.25 nous avons dû utiliser un pic vers 600-610 cm^{-1} (Fig. 5.12). La fréquence de ce pic est identique à celle du pic des unités D_2 observée sur le spectre de la silice pure (Galeener, 1982a,b). Sa largeur à mi-hauteur faible, $\sim$ 30 cm^{-1}, indiquant un découplage vibrationnel de ces structures par rapport au reste du réseau T-O-T. Ce type de découplage est notamment observé pour les anneaux à trois tétraèdres (Galeener, 1982a; Courtens *et al.* , 2001; Umari *et al.* , 2003). La bande vers 600 cm^{-1} résulte donc d'une vibration de respiration des anneaux D_2 à trois tétraèdres SiO_4 (D_2^{SiSiSi}). Les résultats présentés dans la figure 5.12 indiquent une concentration non négligeable d'anneaux D_2^{SiSiSi} dans les compositions potassiques contenant une faible teneur (50-58 mol% SiO_2) en silice.

On notera que la substitution du Si par l'Al dans des anneaux à trois tétraèdres implique l'existence d'une liaisons Si-O-Si et de deux liaisons Si-O-Al dans ces anneaux. D'une manière générale, on remarquera que la présence d'anneaux contenant un nombre impaire de tétraèdres induit un non-respect de la règle de Loewenstein [2], dans le cas des verres présentant un rapport Si/Al égal à 1 (verres NAK50.25.0, NAK50.25.6, NAK50.25.12, NAK50.25.18 et NAK50.25.25). Par effet de compensation, une liaison Al-O-Al doit donc être formée dans un autre environnement. Le pic D_2^{SiAlSi} a une intensité faible dans les verres sodiques (Fig. 5.12), en accord avec la très faible proportion de liaisons Si-O-Si et

2. En effet, si on essaye de respecter au maximum la règle de Loewenstein, un anneau à trois tétraèdre ne peut contenir que deux tétraèdres SiO_4 et un tétraèdre AlO_4 ; un anneau à cinq tétraèdres ne peut contenir que trois tétraèdres SiO_4 et deux tétraèdres AlO_4 ; etc. Dans tous les cas, au moins une liaison Si-O-Si est créée dans les anneaux contenant un nombre impaire de tétraèdres.

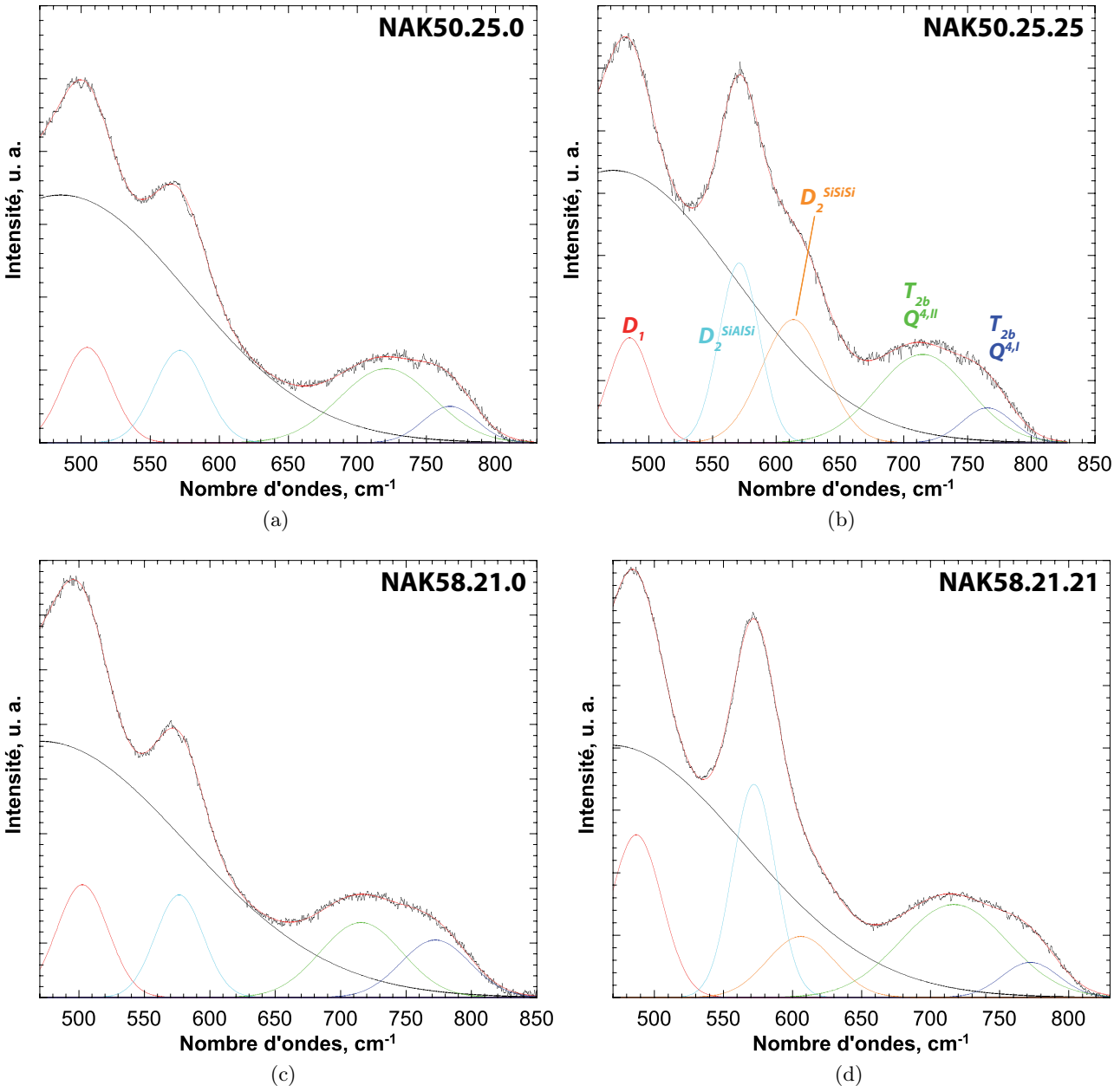


FIGURE 5.12: Déconvolution de la région 470-850 cm^{-1} des spectres Raman, corrigés des effets de température et fréquence excitatrice, et normalisés, des verres NAK50.25.0 (a), NAK50.25.25 (b), NAK58.21.0 (c) et NAK58.21.21 (d). Les attributions des différentes bandes sont données sur la figure (b). La grande bande noire ajustée à environ 460 cm^{-1} a été utilisée pour reproduire la large bande T-O-T. Les déconvolutions présentées ici sont qualitatives, du fait des incertitudes élevées affectant les différents paramètres après l'ajustement du modèle.

Al-O-Al détectée par la RMN (Lee & Stebbins, 1999, 2000, 2009). Dans les compositions potassiques NAK50.25.25 et NAK58.21.21, les intensités élevées des pics D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} impliquent une plus forte concentration de liaisons Si-O-Si dans ces verres (Fig. 5.12). De plus, il semble que l'on ait une localisation des liaisons Si-O-Si dans des anneaux à trois tétraèdres (D_2^{SiSiSi}). Une « silicification » de régions nanométriques du réseau doit donc être présente dans les verres potassiques et notamment dans le verre NAK50.25.25. D'après ces remarques, il semble donc, au premier abord, que la distribution Si-Al soit moins ordonnée dans les verres potassiques que dans les verres sodiques.

5.3.4 Spectroscopie RMN

On observe une raie centrée à ∼61 ppm sur les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.12 (Fig. 5.13a). Cette contribution est la signature de l'Al en coordinence 4 ($Al^{[4]}$). L'Al est donc en CN 4 dans les verres NAK50.25.0 ($NaAlSiO_4$) et NAK50.25.12. Sur le spectre du NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$), une raie située à un déplacement chimique d'environ 59 ppm est visible. Cette raie est asymmétrique, elle présente un élargissement de son flanc droit marquant l'apparition d'une seconde contribution à environ 40 ppm. Cette seconde contribution provient du signal d'Al en coordinence 5 ($Al^{[5]}$, Stebbins *et al.* , 2000; Neuville *et al.* , 2004a, 2006, 2007, 2008a). L'Al est donc majoritairement en CN 4 dans le verre potassique NAK50.25.25, et une petite quantité d'$Al^{[5]}$ est aussi présente.

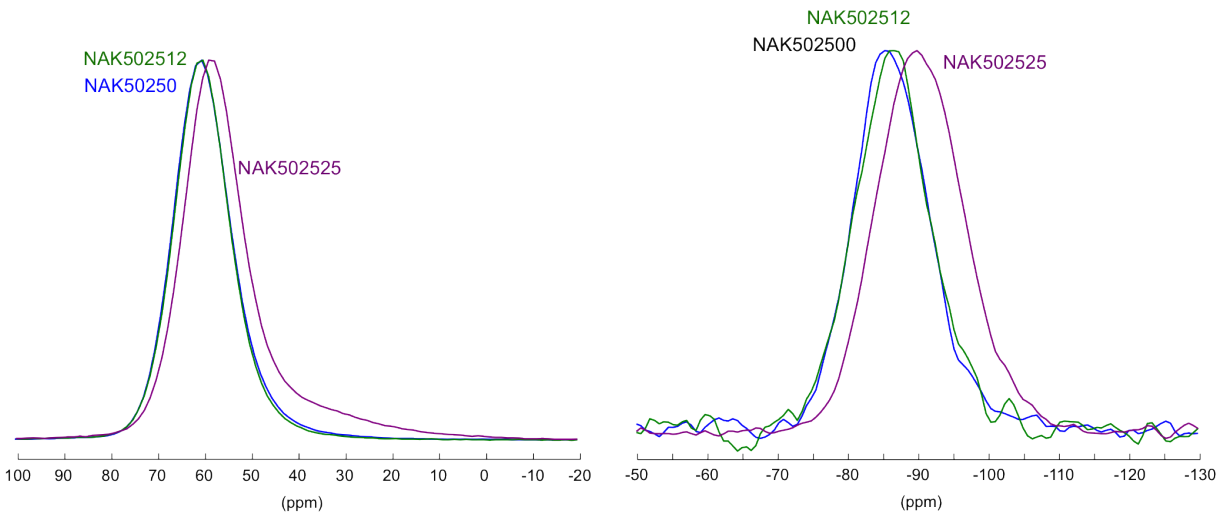


FIGURE 5.13: Spectres RMN 1D MAS a) du ^{27}Al et b) de l'^{29}Si des verres NAK50.25.0, NAK50.25.12, NAK50.25.25. L'abscisse est le déplacement chimique de la raie en ppm.

Sur le spectre RMN 1D MAS du ^{29}Si du verre NAK50.25.0, on observe une raie centrée à environ -85 ppm (Fig. 5.13b), en accord avec les résultats de Lee & Stebbins (1999) pour la même composition. Cette raie est bien reproduite à l'aide d'une seule contribution gaussienne (Fig. 5.14). D'après nos résultats de spectroscopie Raman, le NAK50.25.0 est constitué très majoritairement d'espèces Q^4 (voir aussi Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996). La raie observée provient donc du signal des espèces

		Q^4(4Al)	Q^4(3Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
Sodium aluminosilicate						
$Q = 0.99$	Position	–84.1	–88.5	–92.2	–100.1	–108.1
	Width(FWHM)	13.28	15.14	11.04	11.16	13.94
$Q = 0.93$	Position	–81.7	–86.1	–92.7	–100.1	–108.4
	Width(FWHM)	12.98	9.90	9.32	10.62	13.49
Calcium aluminosilicate						
$Q = 0.87$	Position	-81.9	–88.6	–94.4	–101.7	–110.8
	Width(FWHM)	11.54	12.50	14.60	13.63	13.54
$Q = 0.80$	Position	-81.3	–87.0	–93.7	–101.9	–110.9
	Width(FWHM)	11.18	11.42	11.88	12.40	13.19

TABLE 5.4: Tableau des déplacements chimiques des espèces $Q^4_{(mAl)}$ dans les tectosilicates de Na et Ca vitreux, publié par Lee & Stebbins (1999). On remarquera que le degré d'évitement des liaisons Al-O-Al (degré "Q") définit par Lee & Stebbins (1999) a une influence sur les positions des raies $Q^4_{(mAl)}$, et ce particulièrement pour les tectosilicates de Na.

$Q^4_{(mAl)}$. Le modèle établie par Lee & Stebbins (1999) pour la déconvolution des différents signaux $Q^4_{(mAl)}$ dans les spectres des tectosilicates de Na montre que les déplacements chimiques des différentes espèces $Q^4_{(mAl)}$ évoluent en fonction de mAl et du degré d'évitement des liaisons Al-O-Al (voir tableau 5.4). D'après leurs résultats, un déplacement de -85 ppm correspond au signal des espèces $Q^4_{(4Al)}$. Il semble alors que le verre NAK50.25.0 soit majoritairement constitué de liaisons Si-O-Al. Le degré d'ordre Si-Al est donc élevé dans le verre NAK50.25.0. Ceci est en accord avec les interprétations effectuées à partir de la RMN du ^{29}Si par Lee & Stebbins (1999; 2000), et à partir des données thermodynamiques par Richet et al. (1990) sur la même composition ($NaAlSiO_4$).

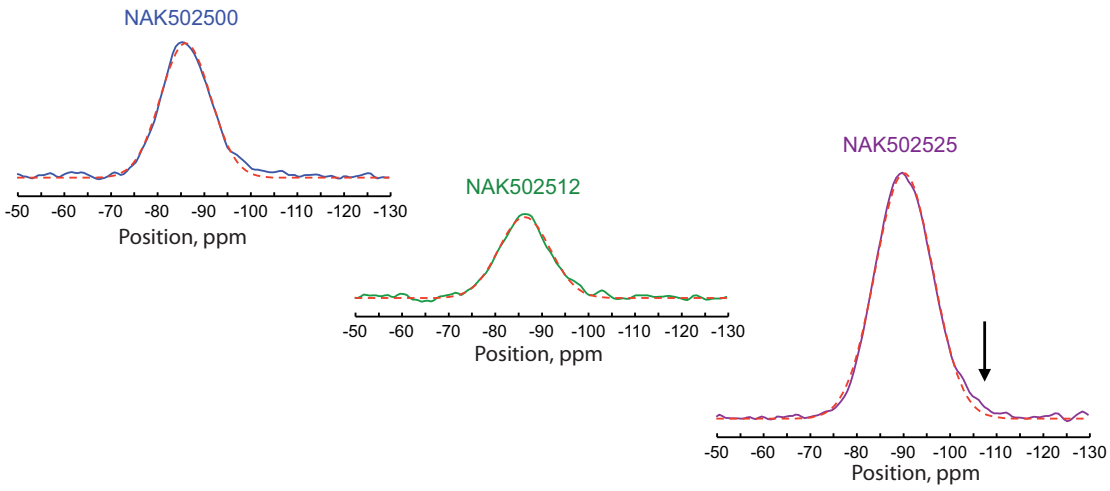


FIGURE 5.14: Déconvolutions des spectres RMN 1D MAS du ^{29}Si des verres NAK50.25.0, NAK50.25.12 et NAK50.25.25 avec une bande gaussienne. Les flèches sur les spectres des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.25 montrent une asymétrie de la raie du ^{29}Si (voir texte).

Sur le spectre 1D MAS du ^{29}Si du verre NAK50.25.12, on observe une raie symétrique, centrée sur un déplacement chimique d'environ -86ppm (Fig. 5.13b). Cette raie est bien reproduite par une contribution gaussienne uniquement (Fig. 5.14). Son déplacement chimique et sa forme sont presque

identiques à ceux de la raie du ^{29}Si du verre NAK50.25.0 (Fig. 5.13b). Ceci suggère que nous avons toujours une répartition du Si en espèces $Q^4_{(mAl)}$. D'après le modèle de Lee & Stebbins (1999), le déplacement chimique de la raie du ^{29}Si dans le verre NAK50.25.12 pourrait indiquer une contribution majoritaire d'espèces $Q^4_{(4Al)}$.

La raie visible sur le spectre 1D MAS du ^{29}Si du verre NAK50.25.25 est centrée sur un déplacement chimique de -90 ppm (Fig. 5.13b). On observe clairement une évolution du déplacement chimique lorsqu'on compare la raie du ^{29}Si du verre NAK50.25.25 aux raies des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.12. Cette évolution a lieu entre les compositions NAK50.25.12 et NAK50.25.25. De plus, la raie du ^{29}Si du verre NAK50.25.25 est asymétrique. La forme de son flanc droit est différente de celle de son flanc gauche, indiquant l'existence d'une contribution vers -100 ppm (Fig. 5.13b). Cette observation est renforcée par le fait que la raie du ^{29}Si ne peut pas être reproduite entièrement à l'aide d'une seule gaussienne sur le spectre du verre NAK50.25.25 (Fig. 5.14). Après l'ajustement de la contribution gaussienne, on observe en effet que la zone comprise entre -100 et -110 ppm est mal reproduite. D'après le modèle de Lee & Stebbins (1999), les unités $Q^4_{(1Al)}$ ou $Q^4_{(0Al)}$ peuvent donner un signal dans cette gamme de déplacement chimique (voir tableau 5.4). Il semble donc que des espèces $Q^4_{(mAl)}$ avec mAl faible (< 4) puissent contribuer de manière non négligeable au signal RMN du ^{29}Si dans le verre NAK50.25.25.

Les spectres RMN 2D MAS $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC Dipolaire SR421 confirment les observations effectuées sur les spectres RMN 1D MAS (Fig. 5.15). Dans les verres NAK50.25.0 et NAK50.25.12, la forme ovoïdale observée des spectres 2D indique une corrélation presque aléatoire entre le Si dans différentes espèces $Q^4_{(mAl)}$ et l'Al en CN 4. La forme ovoïdale du spectre 2D résulte de l'existence d'une légère corrélation entre les Al à fort déplacement chimique et les Si à fort déplacement chimique. Peu de changements sont visibles entre les spectres RMN 2D des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.6. En revanche, on remarque bien le décalage du spectre 2D du verre NAK50.25.25 vers des déplacements chimiques du ^{29}Si plus faibles. De plus, on observe un léger décalage du déplacement chimique du maximum d'intensité de la dimension Al, à une valeur d'environ 58 ppm. Ceci confirme les observations effectuées sur les spectres 1D MAS de l'^{27}Al et du ^{29}Si.

Les résultats RMN montrent donc que, lorsque le rapport K/(K+Na) des verres est inférieur ou égal à 50%, peu de changements sont visibles. L'Al est en CN 4 majoritairement, et le Si en espèces $Q^4_{(mAl)}$. De plus, d'après le modèle de Lee & Stebbins (1999), la proportion d'espèces $Q^4_{(4Al)}$ est sans doute majoritaire dans les verres NAK50.25.0 ($NaAlSiO_4$) et NAK50.25.12.

Dans le verre potassique NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$), la RMN du ^{27}Al montre que l'Al est en CN 4 majoritairement, et qu'une petite proportion d'Al$^{[5]}$ est présente. Une modélisation du spectre pourrait nous permettre d'affiner ceci et de donner les concentrations en espèces Al$^{[4]}$ et Al$^{[5]}$. Le cas du silicium semble intéressant dans le verre NAK50.25.25. En effet, la RMN du ^{29}Si permet de détecter une contribution d'unités Q^4 faiblement connectées à l'Al dans ce verre. Dans l'hypothèse où les déplacements chimiques donnés par le modèle de Lee & Stebbins (1999) pour les tectosilicates de Na et Ca ne sont pas trop éloignés de ceux des tectosilicates de K, ces unités Q^4 faiblement connectées à l'Al pourraient correspondre à des unités $Q^4_{(1Al)}$ ou $Q^4_{(0Al)}$. Ceci implique l'existence de liaisons Si-O-Si en excès dans le verre NAK50.25.25, et donc par compensation de liaisons Al-O-Al.

Ces résultats renforcent les observations effectuées sur les spectres Raman des verres NAK50.25.0,

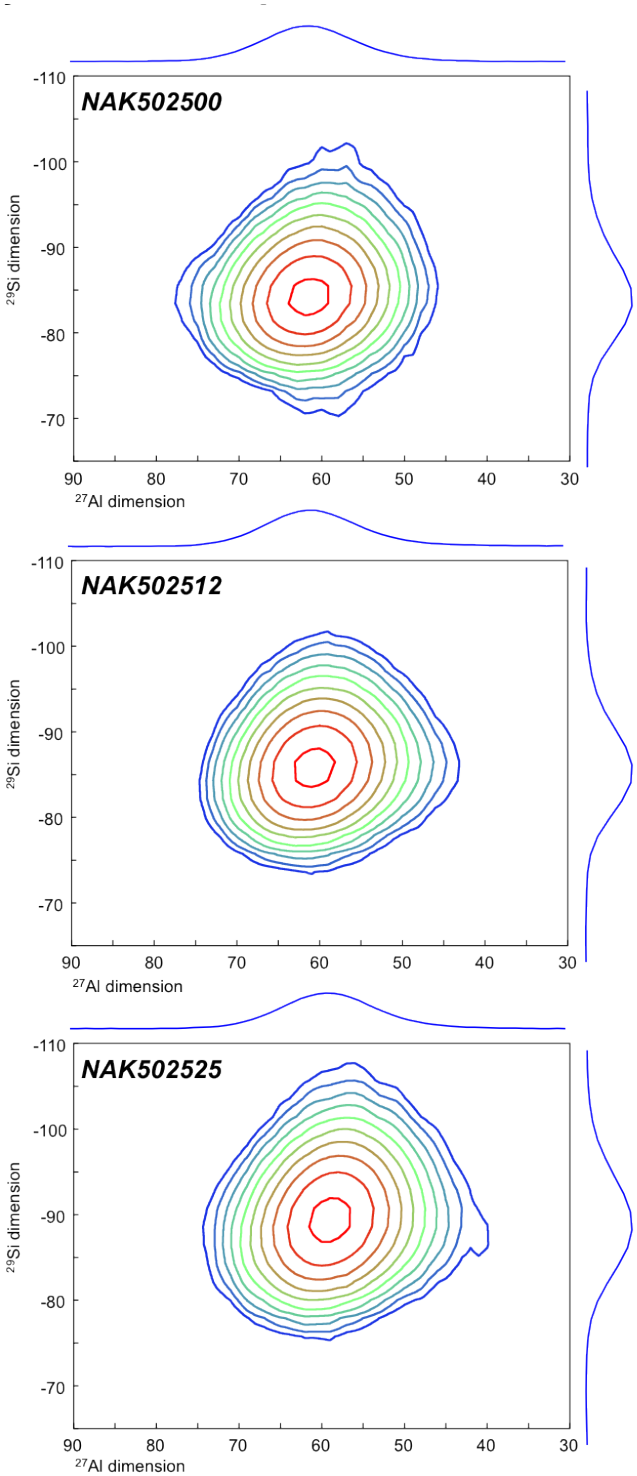


FIGURE 5.15: Spectres RMN 2D $\{^{29}Si\}^{27}Al$ HMQC Dipolaire SR421 MAS 10 kHz.

NAK50.25.12 et NAK50.25.25. L'étude du spectre Raman du NAK50.25.25 nous a notamment permis de distinguer la probable existance d'anneaux à trois tétraèdres (Si,Si,Si). Dans tous les cas, nous avions conclu de l'augmentation du signal des anneaux à trois tétraèdres D_2 que la proportion de liaisons Si-O-Si devait être plus élevée dans le verre potassique NAK50.25.25 que dans le verre sodique NAK50.25.0. La RMN du ^{29}Si montre bien une proportion de liaisons Si-O-Si plus élevée dans le verre NAK50.25.25, du fait de la détection probable d'unités $Q^4_{(1Al)}$ ou $Q^4_{(0Al)}$, que dans le verre NAK50.25.0. Un corrolaire de ceci est qu'il semble qu'une partie des liaisons Si-O-Si soit concentrée dans les anneaux à 3 tétraèdres, comme observé par la spectroscopie Raman.

5.3.5 Imagerie HRTEM

Les spectres Raman et RMN montrent que des structures composées uniquement de tétraèdres SiO_4 existent dans le verre NAK50.25.25. La présence de telles structures peut potentiellement être observée par microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM). Par exemple, en utilisant la microscopie de force atomique (AFM), Frischat et al. (2004) ont montré l'existence de chenaux de percolation dans un silicate de sodium, mais aussi de clusters d'atomes dans le verre de silice. Pour voir su nous pouvions détecter de telles structures, nous avons confié les trois verres NAK50.25.0, NAK50.25.12 et NAK50.25.25 à Alain Baronnet (CINaM, Université de Marseille) pour effectuer une analyse HRTEM. Les résultats sont présentés dans la figure 5.16.

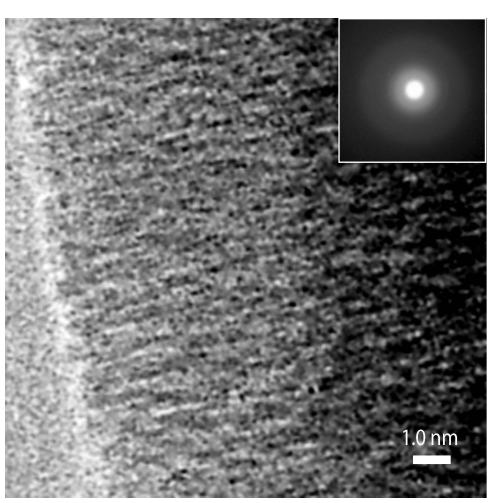
Sur ces images, nous observons des points noirs et blancs, résultant du signal des atomes et des vides interatomiques (Fig. 5.16). Nous ne pouvons pas dire si les atomes sont les points noirs ou blancs sans effectuer une analyse approfondie de ces images, toutefois une organisation de ces points traduit une organisation du réseau atomique.

Un dégradé est observé sur l'image du NAK50.25.0, dû à l'inclinaison de la surface analysée, plus fine à gauche qu'à droite de l'image (Fig. 5.16). Aucune structuration particulière à l'échelle du nanomètre n'est observée dans le verre NAK50.25.0 d'après les images HRTEM. Le diagramme de diffraction sans signal particulier confirme, en plus des données Raman et RMN, que le NAK50.25.0 est un verre pur, sans cristaux.

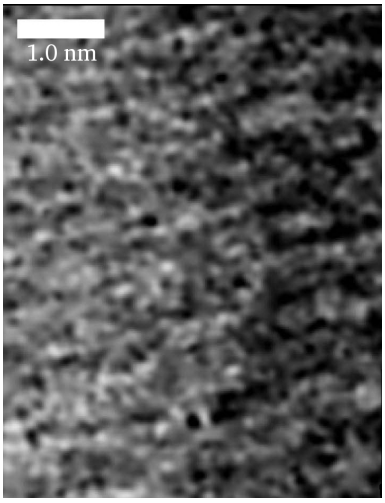
L'image du NAK50.25.12 montre une répartition homogène des zones blanches/grises et noires (Fig. 5.16). Aucune structure particulière n'est observée à l'échelle nanométrique. Le diagramme de diffraction du verre NAK50.25.6 confirme, en plus des données Raman et RMN, que ce verre n'est pas cristallisé (Fig. 5.16).

L'image du verre NAK50.25.25 révèle une structuration particulière des points noirs et blanc/gris observée dans certains endroits (cercle blanc sur la figure 5.16e). On remarque en effet une organisation des tâches noires et blanches entre elles particulière (Fig. 5.16f), et donc des atomes et vides interatomiques, à une échelle de plusieurs nanomètres. Comme le montre le diagramme de diffraction, le verre NAK50.25.25 ne présente pas de cristaux, confirmant ainsi les données Raman et RMN (Fig. 5.16).

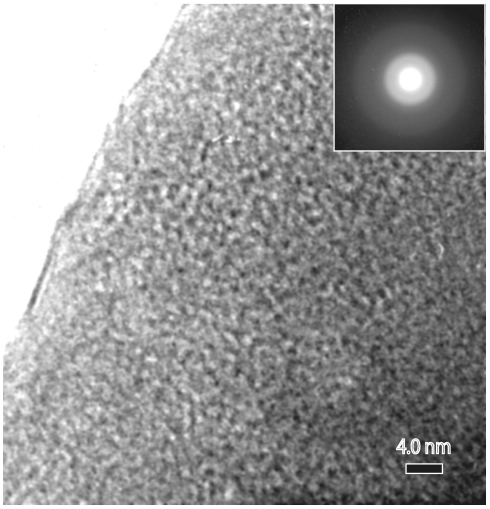
L'image HRTEM du verre NAK50.25.25 (kalsilite vitreuse) suggère que le réseau de ce verre soit structuré à une échelle de quelques nanomètres.



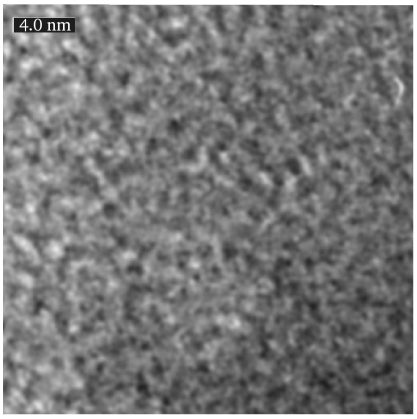
(a) NAK50.25.0



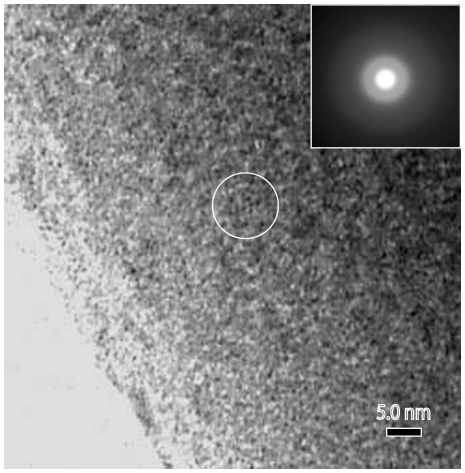
(b) Grossissement NAK50.25.0



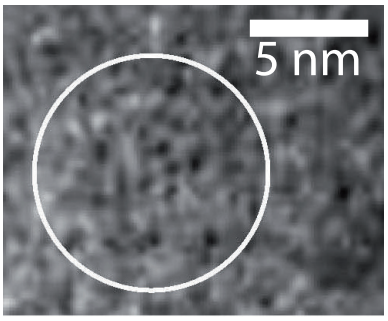
(c) NAK50.25.12



(d) Grossissement NAK50.25.12



(e) NAK50.25.25



(f) Grossissement NAK50.25.25

FIGURE 5.16: Images HRTEM des verres NAK50.25.0 (a et b), NAK50.25.12 (c et d) et NAK50.25.25 (e et f). Le rond bland sur les figures e) et f) montre une structuration particulière des atomes. En haut à droite des images a), b) et c) : diagrammes de diffraction.

5.4 Discussion et conclusion

Les observations effectuées sur des tectosilicates fondus et vitreux, contenant de 50 à 83 mol% de SiO_2, et où le Na et le K sont mélangés, montrent qu'une augmentation générale et non linéaire de la viscosité proche de la Tg est produite par la substitution du Na par le K. Plus de deux ordres de grandeurs séparent les viscosités des tectosilicates de Na de celles des tectosilicates de K à la même température.

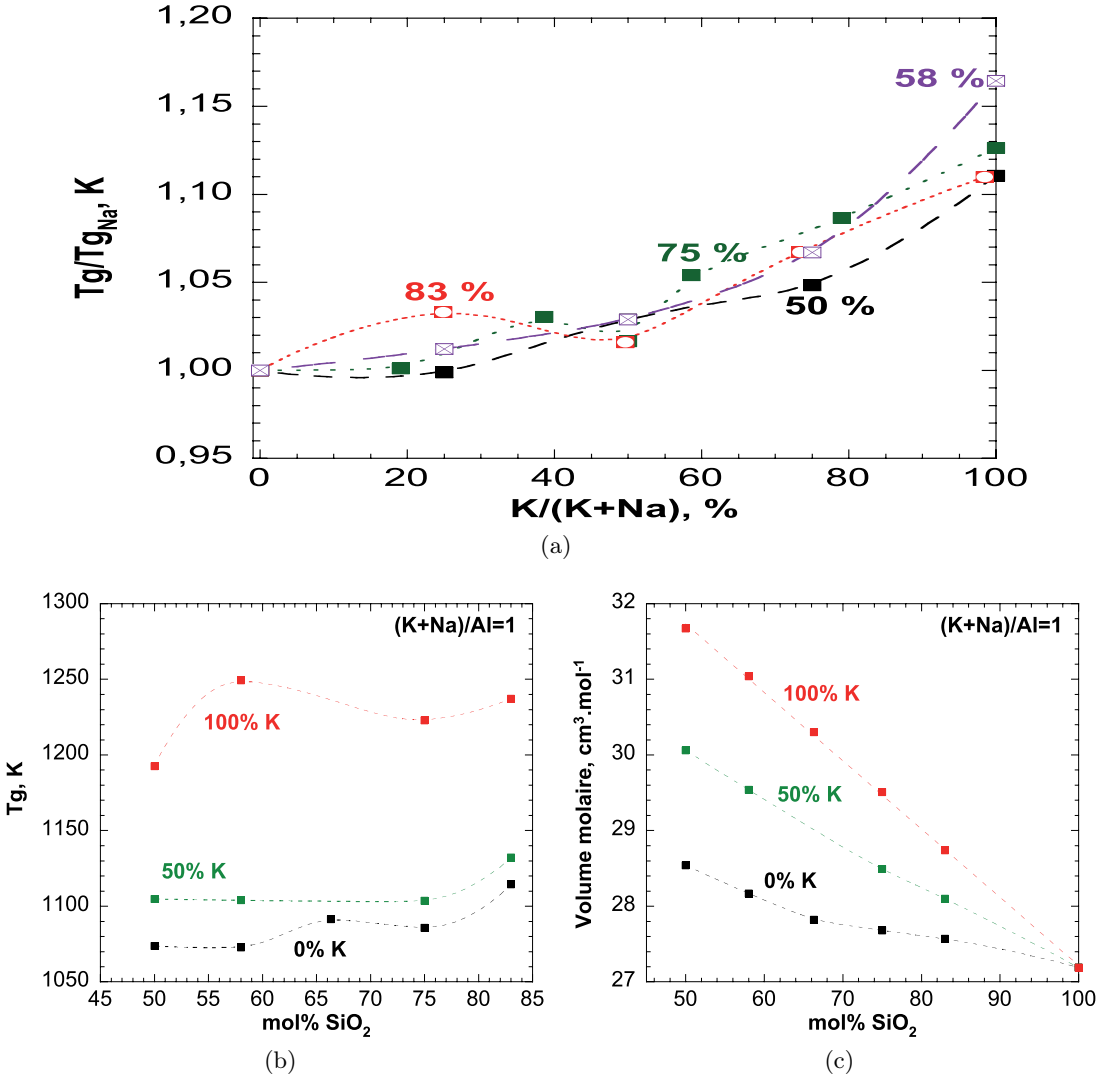


FIGURE 5.17: a) Tg normalisée (voir texte) des séries de verres NAK83 (83%), NAK75 (75%), NAK58 (58%) et NAK50 (50%) reportée en fonction du rapport molaire K/(K+Na) (%) ; b) et c) : respectivement la Tg (K) et le volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$) des verres tectosilicatés présentant un rapport K/(K+Na) = 0 % (noir), 50 % (vert) et 100 % (rouge), reportés en fonction de la proportion de SiO_2 (mol%).

Pour observer les variations qui ne sont induitent que par le rapport K/(K+Na), on peut regarder les Tg des verres normalisées aux Tg des pôles purs sodiques [3] (Fig. 5.17a). On observe alors que les

3. Si on prend pour exemple le verre NAK50.25.6, on calculera sa Tg « normalisée » comme égale à

Tg augmentent d'une manière similaire à toutes les teneurs en silice. Des irrégularités des variations de la Tg sont surtout observées pour les verres contenant plus de 75 mol% SiO_2. On remarquera aussi que les Tg normalisées des verres présentant un rapport K/(K+Na) = 50 % sont très proches. Enfin, il semble que les variations des propriétés rhéologiques des tectosilicates de potassium soient fortement affectées par le rapport Si/Al, comme le montre la courbe de Tg en fonction de la teneur en silice de la figure 5.17b.

Parallèlement aux évolutions de viscosité, les informations apportées par les spectroscopies Raman et RMN montrent que le réseau tétraédrique (Si,Al) évolue au cours de la substitution du Na par le K. La structure des verres potassiques est très différente de celle des verres sodiques. Alors que les tectosilicates de sodium sont des verres relativement homogènes à l'échelle nanométrique, où l'ordre entre Si et Al est élevée (*Richet* et al. *, 1990; Lee & Stebbins, 1999, 2000*), l'incorporation d'un cation alcalin plus gros que le sodium change ceci. En effet, d'après les observations Raman et RMN effectuées, les tectosilicates de K vitreux sont structurés, et ce à toutes les teneurs en silice étudiées, soit de 50 à 83 mol% SiO_2. Les résultats de spectroscopie Raman montrent la présence marquée d'anneaux à trois tétraèdres (Si,Si,Si) et (Si,Al,Si) dans les verres NAK58.21.21 et NAK50.25.25, induisant une forte proportion de liaisons Si-O-Si dans ces verres. Parallèlement à ceci, la RMN du ^{29}Si semble indiquer elle aussi la présence d'un excès de liaisons Si-O-Si dans le verre NAK50.25.25. Ceci est correlé avec l'observation de nanostructures d'une taille d'environ 2 à 3 nm sur l'image HRTEM du verre NAK50.25.25. À toutes les teneurs en silice, la spectroscopie Raman montre qu'une substitution du Na par le K produit une augmentation de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen dans les verres. Le signal Raman des anneaux à trois tétraèdres D_2 est aussi plus fort dans les verres potassiques que dans les verres sodiques, indiquant une plus forte concentration d'anneaux à trois tétraèdres dans les verres potassiques. McMillan et al. (1998) ont également observé une plus forte proportion d'anneaux D_2 dans les verres d'aluminosilicates de Cs et Rb comparativement aux verres d'aluminosilicates de Li, Na ou K. Ils attribuent ceci à une augmentation générale de la taille des anneaux, nécessaire pour accueillir les larges cations Cs ou Rb, et qui implique par effet de compensation l'augmentation de la proportion des anneaux D_2. Cette hypothèse est en accord avec nos données, et explique l'augmentation de l'angle T-O-T moyen et de la proportion d'anneaux à trois tétraèdres observée lorsque le Na est remplacé par le K. Il semble alors que le CN du K^+ (∼9-10), plus élevé que celui du Na^+ (∼ 6-8) (Brown Jr *et al.* , 1995; George & Stebbins, 1996; Neuville *et al.* , 2004c), induise une distorsion du réseau tétraédrique lorsque K^+ entre dedans. La présence de grands anneaux contenant plus de tétraèdres dans les verres potassiques expliquerait aussi l'augmentation du volume molaire de ces verres lors de la substitution du Na par le K (Fig. 5.17c).

Si on suppose qu'au maximum un atome d'Al se substitut à un atome de Si dans les anneaux à trois tétraèdres, hypothèse soutenue par la fréquence constante de la bande D_2^{SiAlSi} de 83 à 50 mol% SiO_2, l'augmentation du signal général des unités D_2 (Si,Al,Si) ainsi que l'augmentation de la contribution potentielle d'anneaux à trois tétraèdres (Si,Si,Si) indiquent une localisation des liaisons Si-O-Si dans les anneaux à trois tétraèdres lors de la substitution du Na par le K. Parallèlement à ceci, des liaisons Al-O-Al doivent être formées dans des anneaux contenant plus de tétraèdres. Si nous combinons ces

$Tg^{NAK50.25.6}/Tg^{NAK50.25.0}$, avec $Tg^{NAK50.25.0}$ la Tg du pôle pur sodique NAK50.25.0, et $Tg^{NAK50.25.6}$ la Tg du verre NAK50.25.6.

interprétations avec l'hypothèse de McMillan et al. (1998), il semble alors que les ions K^+ soit dans un environnement où les anneaux sont grands, et où sont localisées les liaisons Al-O-Al. Si l'on part de l'hypothèse d'une population majoritaire d'anneaux à 6 tétraèdres dans les aluminosilicates de sodium, comme suggéré par exemple par les études de Taylor & Brown (1979a; 1979b), les tectosilicates de K doivent être composés majoritairement d'anneaux à 7 ou 8 tétraèdres. Les anneaux à trois tétraèdres sont alors des zones enrichies en silice, séparant ces « cages » d'oxygènes acceuillant les ions K^+.

Cette structuration observée dans les tectosilicates de potassium semble s'inscrire dans le cadre théorique donné par le modèle du réseau aléatoire continu et compensé (CCRN) de Greaves (voir Greaves *et al.* , 1981; Greaves, 1985, 1989; Greaves & Ngai, 1995; Greaves & Sen, 2007). La présence de zones plus riches en Al et K et d'autres plus riches en Si, comme le suggèrent les données de spectroscopies Raman et RMN, implique en effet une organisation particulière à moyenne distance du réseau vitreux, pouvant potentiellement être décrite par un modèle CCRN, où les cations compensateurs de charge K^+ sont dans des chenaux. Pour des raisons de compensation de charge, les tétraèdres $[AlO_4]^-$ seraient concentrés sur les « parois » de ces chenaux. Ces chenaux présenteraient donc un rapport $Al/Si > 1$. En marge de ceux-ci, des régions plus riches en silice seraient alors présentes. D'après les images HRTEM, l'échelle typique de la structure du verre NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$) est égale à quelques nanomètres. On peut donc supposer l'existence d'un ordre à moyenne distance à une échelle de quelques nanomètres dans le verre NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$).

Cette hypothèse explique alors les observations effectuées sur les spectres RMN et Raman, suggérant l'existence d'une proportion plus élevée de liaisons Si-O-Si dans les tectosilicates de potassium que dans les tectosilicates de sodium. De plus, cette structuration particulière des tectosilicates de potassium en régions riches en silice, et d'autres plus riches en Al et K, pourrait expliquer notamment la fusion incongruente de l'Orthose qui donne de la Leucite et un liquide très riche en silice (Schairer & Bowen, 1955; Rammensee & Fraser, 1982; Mysen, 1988).

Les données rhéologiques montrent qu'aucun effet alcalin mixte n'est observé dans les tectosilicates de Na et de K. Il semble alors que les deux ions Na^+ et K^+ n'interagissent pas ou peu dans les tectosilicates fondus. Ceci peux s'expliquer par le CN plus élevée du K^+, par sa présence dans des chenaux et par l'organisation différente de Al et de Si autour de ce cation, en comparaison aux tectosilicates de Na. Le K^+ ne rentrant pas dans les mêmes sites que le Na^+, il semble alors que les variations de viscosité s'expliquent par le mélange de deux réseaux différents : un premier composé des atomes Si-Al-O-Na et un second, organisé différemment, des atomes [Si-O][Si-Al-O-K] [4]. L'arrangement particulier de Si et Al autour des atomes de K diminue le nombre de solutions configurationnelles disponibles pour permettre le mouvement visqueux du système tout en respectant sa structure. Ceci explique l'augmentation de la viscosité lors de la substitution du Na par le K, ainsi que les viscosités plus élevées des tectosilicates de K. Les irrégularités des variations des Tg lors de la substitution peuvent provenir du fait que lors de l'introduction du K dans un aluminosilicate de Na, celui-ci entre d'abord dans les volumes libres du réseau. La viscosité du réseau est alors gouvernée par l'arrangement Si-Al-O-Na, le K n'ayant que peu d'effets sur la structure de l'aluminosilicate fondus. Puis, à partir de $K/(K+Na) \gtrsim 40\%$, le potassium ne

4. Nous parlons bien ici d'un réseau CCRN pour les verres potassiques, composé de deux sous-réseaux : un est riche en Si, le sous-réseau [Si-O], alors que l'autre est plus riche en Al et K : c'est le sous-réseau [Si-Al-O-K]. La combinaison de ces deux sous-réseaux nous donne notre réseau [Si-O][Si-Al-O-K].

peut plus occuper les volumes libres du réseau Si-Al-O-Na et le distord, formant ainsi un second réseau [Si-O][Si-Al-O-K]. Ceci s'accompagne d'une transition, marquée par un léger minimum de viscosité qui est observé pour K/(K+Na) $\simeq$ 50% lorsque on regarde la figure 5.17a. La viscosité continue après ceci d'augmenter de plus en plus fortement. Elle est alors gourvernée par le réseau [Si-O][Si-Al-O-K]. Celui-ci est très contraint et possède un ordre moléculaire d'une distance de quelques nanomètres proche de la Tg. Ceci implique une augmentation de la taille des sous-systèmes permettant de réarrangement visqueux d'après la théorie d'Adam et Gibbs (1965). Les solutions configurationnelles permettant le mouvement visqueux vont alors être plus limitées, et la viscosité du réseau [Si-O][Si-Al-O-K] va être beaucoup plus élevée que celle du réseau Si-Al-O-Na. On remarque de plus que l'introduction d'un peu de Na dans un tectosilicate de potassium diminue très fortement sa viscosité (Fig. 5.17a). En effet, l'introduction de Na dans un réseau [Si-O][Si-Al-O-K] va tout de suite donner plus de liberté au système pour effectuer un mouvement visqueux.

À retenir :

- La substitution du Na par le K produit une forte augmentation non linéaire des viscosités des tectosilicates fondus, indiquant que le mélange des deux éléments Na et K n'est pas aléatoire.
- Une augmentation de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen et une augmentation de la proportion de petits anneaux à trois tétraèdres indiquent que, lorsque K remplace Na, il distord le réseau tétraédrique pour entrer dedans. Ceci semble provenir de son CN plus élevé que celui du Na.
- La structure des tectosilicates de K vitreux n'est pas aléatoire, et ce à toutes les teneurs en silice. Ceci peut potentiellement impliquer la présence du K^+ dans des chenaux.

6 Les aluminosilicates de potassium et de lithium vitreux et fondus

6.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre 5 que la substitution du Na par le K produit des changements importants de la structure et des propriétés rhéologiques des tectosilicates d'alcalins fondus et vitreux. Les compositions potassiques présentent une structure différente de celle des compositions sodiques. Les données structurales indiquent que, sur le joint tectosilicate et à toutes les teneurs en silice, la structure des verres potassiques est composée de zones plus riches en Si, et de zones plus riches en K et Al.

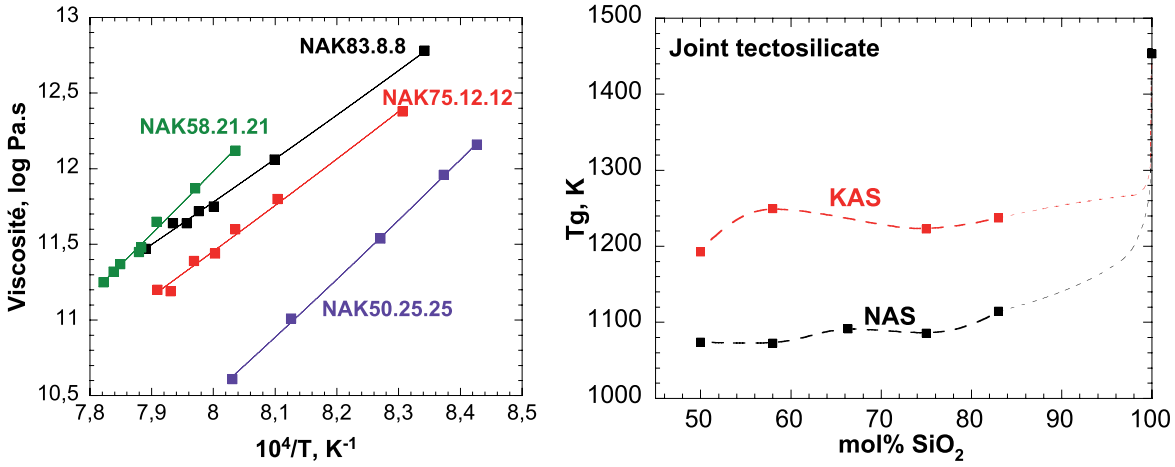
Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés des aluminosilicates de K le long des joints 1 et 3. Nous verrons ainsi l'impact du rapport Si/Al sur les propriétés et la structure des aluminosilicates de K. Enfin, nous étudierons aussi les données disponibles sur les aluminosilicates de Li. Ceux-ci ont une importante toute particulière pour le domaine industriel des vitrocéramiques. En effet, l'Eucryptite-β ($LiAlSiO_4$) cristalline présente des propriétés très particulière. L'ordre entre Si et Al dans cette phase est total, chaque tétraèdre SiO_4 est entouré de quatre tétraèdres AlO_4, et vice-versa. Une particularité de cette phase est qu'elle subit une contraction lorsque la température augmente (Hummel, 1951). Cette propriété a été très utilisée dans l'industrie car elle permet d'élaborer des vitrocéramiques à coefficient de dilatation nul, et donc très résistantes aux chocs thermiques (Höland & Beall, 2012). Dans ce sens, on remarquera que des vitrocéramiques sont aussi développées à partir de la solution solide $NaAlSiO_4$-$KAlSiO_4$.

6.2 Le joint tectosilicate potassique (K/Al = 1) : résultats

La majeur partie des résultats sur les compositions potassiques tectosilicatées a été décrite dans le chapitre 5. Nous allons revoir ces données avec un éclairage toutefois différent, en regardant l'effet de la variation du rapport Si/Al sur les propriétés des tectosilicates de potassium.

i) Viscosité

Les mesures effectuées montrent que la viscosité varie de façon non linéaire lors de l'ajout de $KAlO_2$ dans SiO_2. Elle diminue tout d'abord, jusqu'à environ 75 mol% SiO_2, puis augmente fortement, atteignant une valeur maximale pour le NAK58.21.21. La viscosité du NAK50.25.25 est la plus faible. Nous ne disposons malheureusement pas de données pour le verre NAK67.16.16. Celui-ci étant trop visqueux, nous n'avons pas pu obtenir d'échantillons ne présentant pas de bulles pour effectuer des mesures.



(a) (b)

FIGURE 6.1: a) Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) des tectosilicates de potassium fondus étudiés. Les courbes représentent les ajustements TVF des données (voir annexes pour les données). b) Tg (K) en fonction de la teneur en SiO_2 le long du joint 1 des diagrammes KAS (en rouge) et NAS (en noir). La courbe pointillée est une interpolation lissée des mesures. Les pointillées entre 80 et 100 % SiO_2 sont plus fins car hypothétiques du fait du manque de données dans cette zone. La Tg de la silice a été calculée d'après les mesures de viscosité de Hetherington *et al.* (1964) et Urbain *et al.* (1982). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

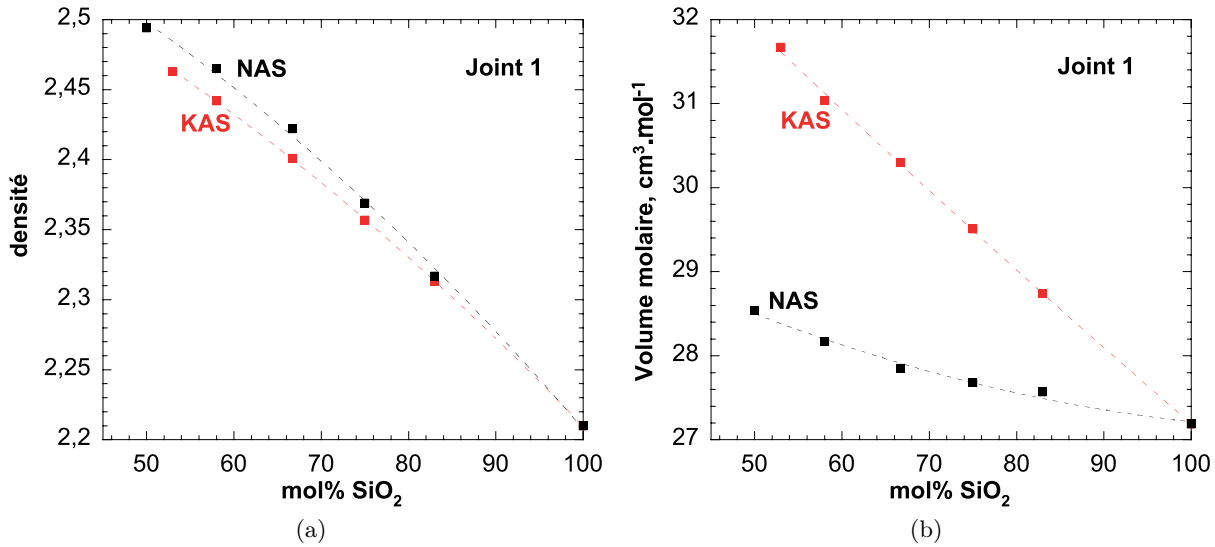
Les variations de la Tg en fonction de la teneur en silice confirment les observations précédentes (Fig. 6.1b). Pour vérifier si la Tg élevée du verre NAK58.21.21 ne provenait pas d'une éventuelle cristallisation de l'échantillon pendant les mesures de viscosité, nous avons observé les éprouvettes au microscope optique et effectué plusieurs spectres Raman. Aucune trace de cristallisation n'a été observée. De plus, la densité des éprouvettes après les mesures est identique à celle du verre initial. Ceci confirme donc que les mesures sur le NAK58.21.21 sont bonnes. Les paramètres d'ajustement TVF des données sont fournis dans le tableau 6.1 (voir annexes pour les valeurs mesurées).

Le manque de données de capacité calorifique du liquide et de viscosité à haute température sur les aluminosilicates de potassium fondus ne nous a pas permis de calculer les paramètres de l'équation d'Adam et Gibbs, et ainsi de déterminer les entropies de configuration à Tg de ces compositions. Seul des données sont disponibles pour l'orthose fondue NAK75.12.12. Dans le tableau 6.1, nous fournissons deux valeurs pour la $Cp_l(T)$ du NAK75.12.12 : une a été calculée à l'aide du modèle de Cp_l de Richet & Bottinga (1985) et l'autre provient des mesures de Cp_l effectuées par Richet & Bottinga (1984). Avec ces valeurs, nos données de viscosité, ainsi que celles à hautes températures de Urbain et al. (1982), nous avons calculé des entropies de configuration à Tg égales à 4.67 ± 0.75 J.mol^{-1}.K^{-1} et 8.25 ± 0.50 J.mol^{-1}.K^{-1} pour l'orthose vitreuse, en utilisant respectivement les données ou le modèle pour estimer le Cp_l. La valeur de $S^{conf}(Tg)$ donnée par le calcul du cycle thermodynamique est de 7.07 ± 2 J.mol^{-1}.K^{-1} (Richet, 1984). La valeur de 8.25 ± 0.50 J.mol^{-1}.K^{-1} calculée en utilisant les données de viscosité et le modèle de Cp_l semble donc en meilleur accord avec cette dernière. Nous retiendrons donc les valeurs $Ae, Be, S^{conf}(Tg)$ provenant du calcul utilisant le modèle de Cp_l comme étant les meilleurs approximations possibles.

TABLE 6.1: Paramètres thermodynamiques et rhéologiques des tectosilicates de K fondus étudiés. Cp_g : modèle de Richet (1987) ; A, B, T_1 : paramètres d'ajustement de l'équation TVF aux données basses températures ; $A_e, B_e, S^{conf}(Tg)$: paramètres de l'équation AG. σ_{TVF} et σ_{AG} sont respectivement les déviations du modèle TVF aux données basses température et la déviation du modèle AG aux données de viscosité à basses et hautes températures. Pour le NAK75.12.12, nous avons utilisé les données de Cp_l de Richet & Bottinga (1984) (valeurs de gauche) et le modèle de Richet & Bottinga (1985) (valeurs de droite marquées par un astérisque). Voir texte pour discussion des résultats AG.

Produit	NAK83.8.8	NAK75.12.12		NAK58.21.21	NAK50.25.25
Cp_g (J.mol^{-1}.K^{-1})	78.31	80.95		86.89	89.26
aCp_l	-	65.46	70.70*	-	-
bCp_l	-	0.0155	0.0138*	-	-
A	3.833	-6.964		-8.714	-13.916
B	3618.4	17932.0		16062.0	24278.0
T_1	794.1	277.3		473.9	255.8
σ_{TVF}	0.02	0.03		0.02	0.01
Tg (K)	1237.2	1222.9		1249.3	1192.6
Ae (log Pa.s)	-	-1.925(507)	-2.964(735)*	-	-
Be (J.mol^{-1}.K^{-1})	-	79518(15544)	151384(38929)*	-	-
$S^{conf}(Tg)$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	-	4.67(75)	8.25(50)*	-	-
σ_{AG}	-	0.05	0.06*	-	-

ii) Densités et volumes molaires



(a) (b)

FIGURE 6.2: a) Densité et b) volumes molaires (cm^3.mol^{-1}) des verres sodiques (NAS, en noir) et potassiques (KAS, en rouge) le long du joint 1 des diagrammes NAS et KAS.

Les variations de viscosité observées suggèrent des changements de la structure des tectosilicates de K vitreux et fondus. Les premières informations sur leurs structures sont fournies par les variations de leurs densités et volumes molaires. La densité des tectosilicates de K vitreux diminue lors de l'augmentation de la teneur en silice (Fig. 6.2a). Elle est inférieure à celle des verres sodiques, comme observé lors des mélanges Na-K dans le chapitre précédent. Ces variations de densité induisent une diminution linéaire du volume molaire des verres lors de l'augmentation de la teneur en silice (Fig. 6.2b). Il semble que dans le cas des tectosilicates de potassium, les volumes molaires partiels des unités constitutives du verre soient relativement constants. Les volumes molaires plus élevées des verres potassiques sont en accord avec un CN plus élevé de K par rapport à Na (respectivement 9-10 et 6-8 environ, voir chapitre 5).

iii) Spectroscopie Raman

Sur les spectres Raman des verres NAK50.25.25, NAK58.21.21, NAK75.12.12 et NAK83.8.8, nous avions observé au chapitre 5 la signature de molécules particulières, marquant la présence d'un ordre à moyenne distance dans les tectosilicates de K vitreux. Nous allons ici ajouter les données du verre KA90.05 contenant 90 mol% SiO_2 et du verre de leucite NAK67.16.16 ($KAlSi_2O_6$).

Sur le spectre Raman du verre KA90.05 , on observe une première bande à 50 cm^{-1}, puis une bande à 442 cm^{-1} et un pic fin situé à 484 cm^{-1}. Ensuite, un pic moins intense est visible à 600 cm^{-1}. Une bande à 797 cm^{-1} présente un épaulement à 827 cm^{-1} sur son flanc droit. On observe finalement deux bandes à 1055 et 1155 cm^{-1} à la fin du spectre. Les attributions et les fréquences des différentes bandes sont résumées dans le tableau 6.2. Nous invitons le lecteur à se référer à l'article Le Losq & Neuville (2012) au chapitre 5 pour la discussion de l'attribution des différents pics sur les spectres Raman de la figure 6.3.

TABLE 6.2: Nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes et épaulements observés sur les spectres Raman bruts des verres le long du joint 1 du diagramme KAS. ep : épaulements observés. T-O-T : vibrations des oxygènes le long des liaisons T-O-T des anneaux à 5, 6 – ou plus – tétraèdres. D_1 : vibration des anneaux à 4 tétraèdres. D_2^{SiAlSi} : vibration des anneaux à trois tétraèdres SiO_4-AlO_4-SiO_4. D_2^{SiSiSi} : vibration des anneaux à trois tétraèdres SiO_4-SiO_4-SiO_4. T_{2b} : vibration de torsion T_{2b} des tétraèdres TO_4. T-O :vibrations symétriques et asymétriques d'étirement des liaisons T-O.

Produits	KA90.05	NAK83.8.8	NAK75.12.12	NAK67.16.16	NAK58.21.21	NAK50.25.25
Boson	50(2)	48(1)	49(1)	53(2)	58(4)	62(3)
ep_1	-	-	278(5)	274(5)	pic : 267(2)	pic : 271(3)
T-O-T	442(1)	442(2)	443(2)	-	-	-
D_1	484(1)	485(2)	485(1)	482(1)	480(1)	478(1)
D_2^{SiAlSi}	-	572(2)	574(1)	573(2)	570(1)	570(1)
D_2^{SiSiSi}	600(2)	595(2)	593(1)	-	-	626(4)
T_{2b}	797(5)	798(2)	797(2)	787(1)	704(3)	710(5)
ep_2	827(2)	815(1)	810(1)	-	785(5)	-
ep_3	pic : 1055(1)	1033(5)	1010(5)	985(5)	959(3)	962(5)
T-O	1155(3)	1146(1)	1118(1)	1089(2)	1055(1)	1037(1)

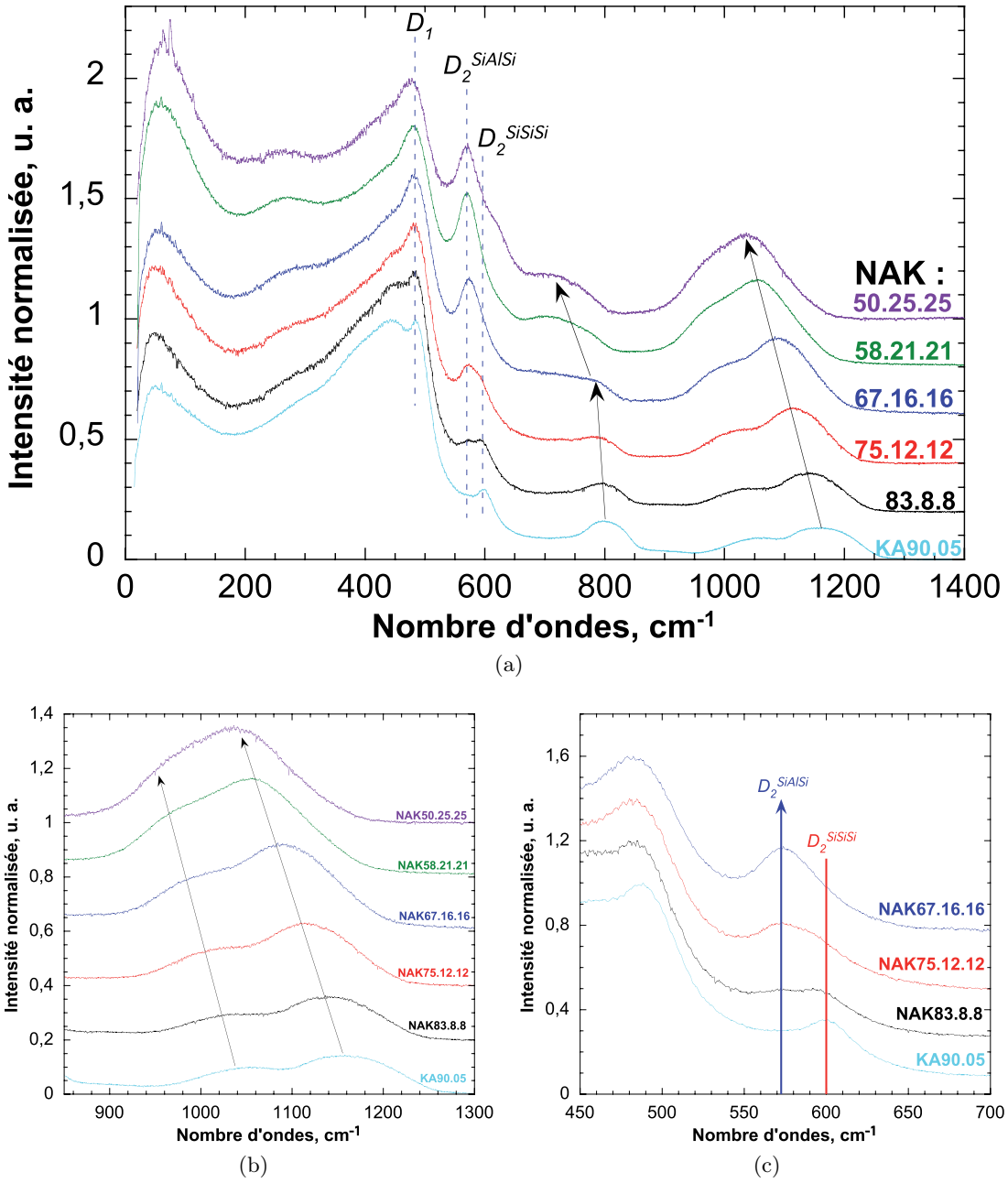
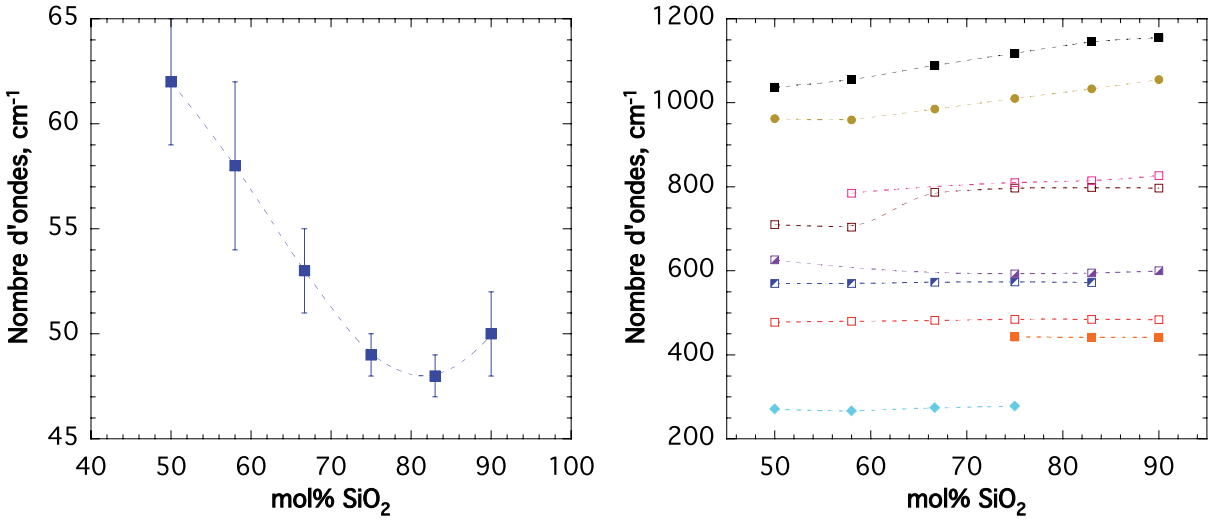


FIGURE 6.3: a) Spectres Raman bruts des verres KA90.05 (bleu ciel), NAK83.8.8 (noir), NAK75.12.12 (rouge), NAK67.16.16 (bleu foncé), NAK58.21.21 (vert) et NAK50.25.25 (violet). b) zoom sur la région 850-1300 cm^{-1}. Les numéros à droite des spectres indiquent la teneur en silice. c) Grossissement de la région 450-700 cm^{-1}. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 500 cm^{-1}.



(a) Pic Boson (b) Bande de vibrations d'étirement T-O

FIGURE 6.4: Nombre d'ondes (cm^{-1}) en fonction de la teneur en silice (mol%) des bandes observées sur les spectres Raman le long du joint 1 ($KAlO_2$-SiO_2). Si non visibles, les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Lorsque la teneur en silice diminue, et que la teneur en $KAlO_2$ augmente dans les verres, on observe que (Fig. 6.3 et tableau 6.2) :

- la fréquence et l'intensité du pic Boson augmentent (Fig. 6.4) ;
- un épaulement apparait vers 270 cm^{-1} et devient un pic ;
- la bande T-O-T vers 440 cm^{-1} disparait ;
- la fréquence du pic D_1 diminue très légèrement de 7 cm^{-1} ;
- la bande des D_2^{SiAlSi} à 570 cm^{-1} reste à une fréquence constante mais son intensité augmente, et la bande vers 590-600 cm^{-1} présente à forte teneur en silice disparait lorsque mol% $SiO_2 < 75$;
- la fréquence de la bande T_{2b} diminue fortement ;
- la fréquence de la bande T-O diminue elle aussi fortement, passant de 1155 cm^{-1} à 1037 cm^{-1} dans les verres KA90.05 et NAK50.25.25 respectivement (Fig. 6.4). Cette observation indique, comme observé pour les tectosilicates de sodium, une diminution de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen lors de l'introduction d'Al dans le réseau.

Nous avons attribué d'après les travaux disponibles dans la littérature chacune des bandes observées à des vibrations particulières des molécules constitutives des verres tectosilicatés sodiques et potassiques aux chapitres 4 et 5, à l'exception de la petite bande à ∼300 cm^{-1}. Le long du joint 1 du diagramme NAS, l'intensité de cette bande augmente en diminuant la teneur en silice, et sa fréquence varie peu, passant de 299 à 291 cm^{-1} de 83 à 50 mol% SiO_2 (Fig. 4.11, page 192). Ceci indique que ce mode vibrationnel n'est pas affecté par les changements structuraux résultants de la substitution du Si par l'Al lors de l'ajout de $NaAlO_2$ dans SiO_2, et notamment par la diminution de l'angle intertétraédrique moyen T-O-T. Nous observons une nouvelle fois sur la figure 6.3 une augmentation de l'intensité de cette bande lors de l'ajout de $KAlO_2$ à SiO_2, sans que sa fréquence varie fortement (Tableau 6.2). De plus, l'intensité de cette bande augmente lors de la substitution du sodium par le potassium (Figs. 5.6

et 5.7). Sa fréquence diminue lorsque la masse du cation alcalin augmente : elle est de 291 cm^{-1} dans les verres NAK50.25.0 et NAK58.21.0 et de 271 et 267 cm^{-1} dans les verres NAK50.25.25 et NAK58.21.21. Ces observations suggèrent que cette bande provient d'une vibration impliquant les éléments Na et K. La masse de ces derniers étant élevée comparativement aux autres éléments présents dans le réseau (Si, Al, O), sa fréquence faible est en accord avec cette idée. Pour confirmer cette attribution, il serait cependant nécessaire d'effectuer une analyse des modes de vibrations des éléments alcalins Na et K dans leur cage d'oxygène, et de combiner ceci à une étude plus complète de cette bande dans des tectosilicates de Li, Ca et Mg contenant une faible teneur en silice ($\sim$ 50 mol%) par exemple .

L'observation des spectres Raman des tectosilicates de potassium confirme de plus les attributions des bandes D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi}. En effet, la bande des D_2 est très bien exprimée dans les tectosilicates de potassium, et présente bien deux contributions à 570 et 590-600 cm^{-1} dans les spectres des verres KA90.05, NAK83.8.8 et NAK75.12.12 (Fig. 6.3c). La diminution apparente de la fréquence de la bande des unités D_2 lors de l'ajout de $MAlO_2$ dans SiO_2 (avec M un élément alcalin) provient du jeu de deux contributions situées vers 570 et 590-600 cm^{-1} comme le montrent les spectres sur la figure 6.3c. Leurs fréquences et ainsi que leurs largeurs faibles, suggérant des unités vibrationnellement découplées du reste du réseau (Galeener, 1982a,b; Galeener *et al.* , 1984), sont en accord avec une attribution d'anneaux D_2 à trois tétraèdres (Si,Al,Si) [unités D_2^{SiAlSi}] et (Si,Si,Si) [unités D_2^{SiSiSi}] respectivement. La substitution du Si par de l'Al dans les anneaux à trois tétraèdres diminue donc leur fréquence de vibration d'environ 30 cm^{-1}.

Les observations préliminaires effectuées sur les spectres bruts montrent donc que la proportion d'anneaux D_2 augmente lors de l'ajout de $KAlO_2$ à SiO_2, et que l'angle intertétraèdrique T-O-T moyen diminue. Pour obtenir plus d'informations quant aux espèces Q présentent dans les verres potassiques, nous avons déconvolué la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman de la figure 6.3. Comme indiqué au chapitre 5, trois bandes sont nécessaires pour déconvoluer cette région spectrale. Les résultats sont présentés dans la figure 6.5. Les trois bandes utilisées reproduisent très bien la forme des spectres Raman. Elles sont situées dans le spectre du KA90.05 à des fréquences d'environ 1000, 1160 et 1200 cm^{-1}. D'après les discussions développées dans les sections 3.6.2, 5.2 et 5.2, ces bandes proviennent respectivement des vibrations d'étirements asymétriques dans les tétraèdres TO_4 (mode T_{2s}), et des vibrations d'étirements symétriques dans les tétraèdres TO_4 (mode A_1) présents dans deux environnements $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ légèrement différents.

On observe sur la figure 6.5 que, malgré de petites variations, les bandes T-O déconvoluées des spectres Raman des verres KA90.05, NAK83.8.8, NAK75.12.12 et NAK67.16.16 sont relativement semblables, et présentent :

- une bande T_{2s} dont l'intensité varie d'environ 50% à 35% du KA90.05 au NAK67.16.16 ;
- une très forte contribution de la bande $Q^{4,II}$ dont l'intensité est toujours proche de 90-95% ;
- et finalement une petite contribution de la bande $Q^{4,II}$dont l'intensité représente 15 à 20% du signal Raman dans la région 850-1300 cm^{-1}.

Les spectres des verres NAK58.21.21 et NAK50.25.25 montrent qu'un changement fort de cette distribution a lieu entre 65 et 58 mol% SiO_2. L'intensité de la bande T_{2s} augmente et atteint 59% dans le spectre NAK50.25.25, alors que celle de la bande $Q^{4,II}$ diminue très fortement. Parallèlement à ceci, l'intensité de la bande $Q^{4,I}$ augmente fortement.

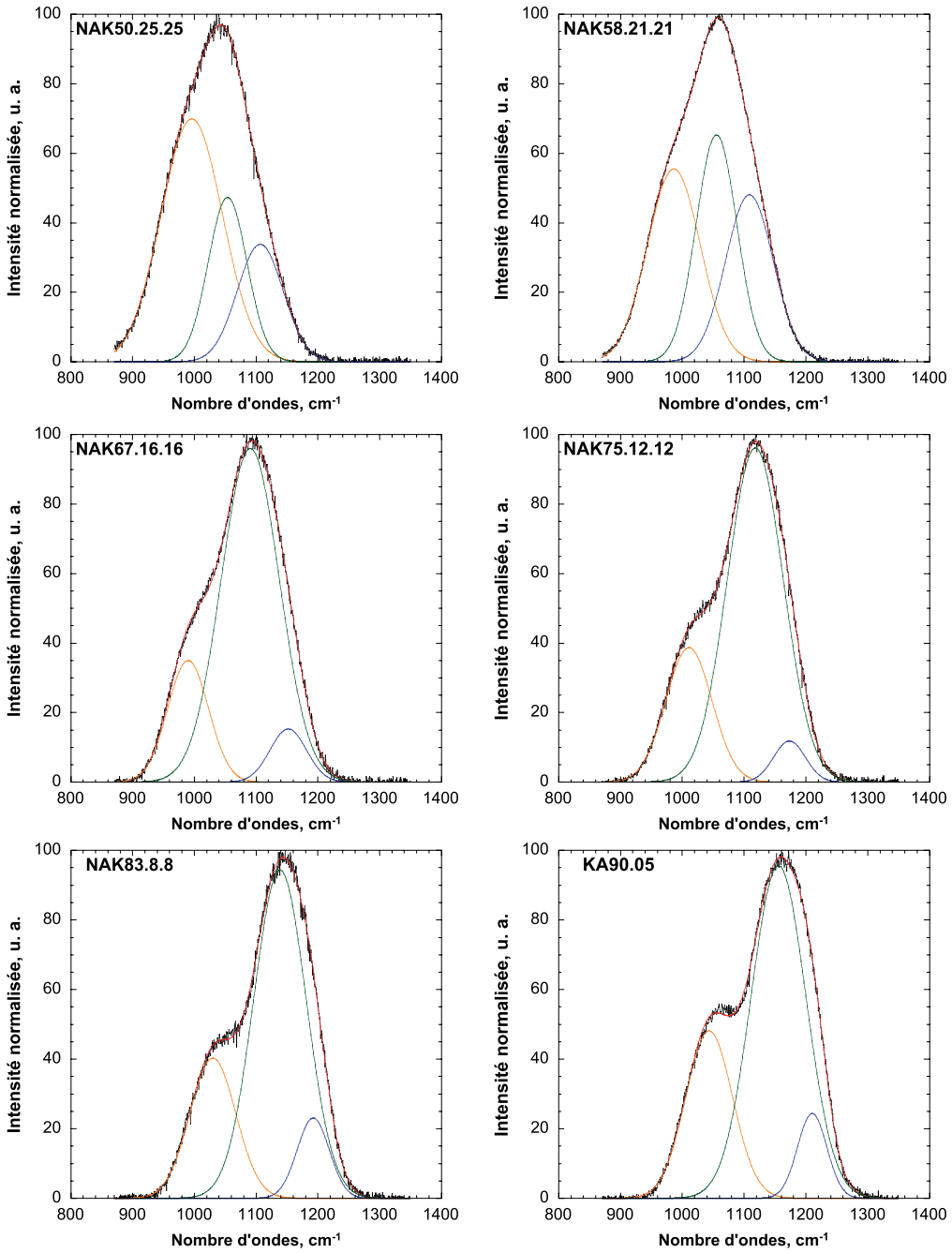
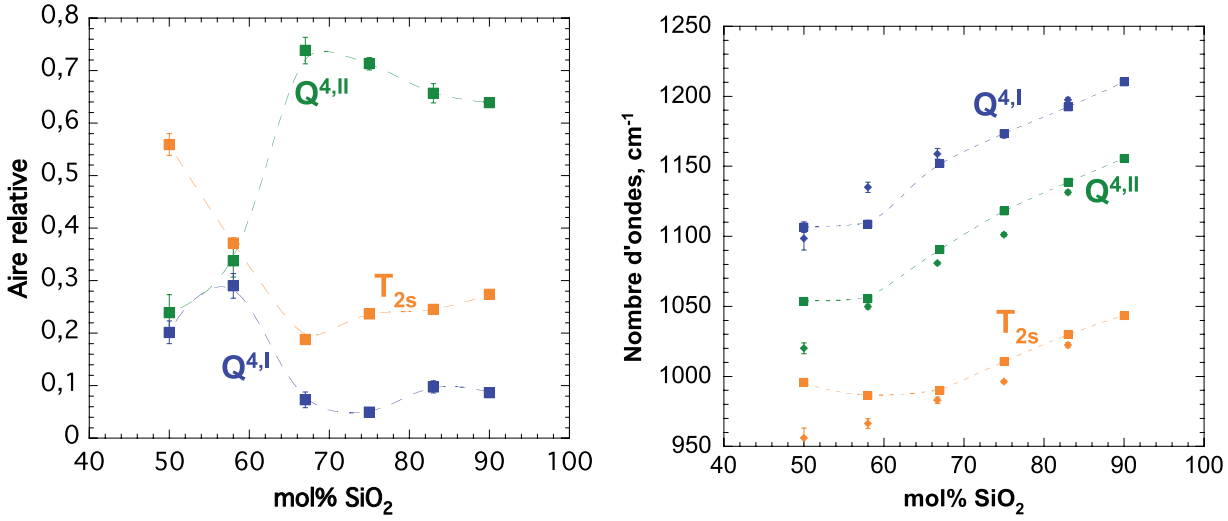


FIGURE 6.5: Déconvolution en trois bandes de la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman corrigés des effets de températures et de longueur d'onde excitatrice, et normalisés, des verres KA90.05, NAK83.8.8, NAK75.12.12, NAK67.16.16, NAK58.21.21, NAK50.25.25. En orange, vers 950-1000 cm^{-1} : mode d'étirement asymétrique T_{2s} ; en vert, vers 1050-1100 cm^{-1} : mode d'étirement symétrique A_1 des unités $Q^{4,II}$; en bleu, vers 1150-1200 cm^{-1} : mode d'étirement symétrique A_1 des unités $Q^{4,I}$. Voir annexes pour les paramètres des bandes.



(a) (b)

FIGURE 6.6: a) Aires relatives à la somme des aires des bandes déconvoluées (valant 1 ici) et b) nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes Raman, utilisées pour déconvoluer la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman des verres le long du joint 1 du diagramme KAS, représentés en fonction de la teneur molaire en SiO_2 (%). Les nombres d'ondes des bandes le long du joint 1 du diagramme NAS sont aussi reportés dans la figure b (petites croix). Si non visibles, les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Lorsque l'on calcule les aires relatives à 1 des différentes bandes, ces observations sont confirmées (Fig. 6.6a). On observe tout d'abord entre 90 et 67 mol% SiO_2 un légère augmentation de l'aire relative de la bande $Q^{4,II}$ associée à une diminution des aires des bandes T_{2s} et $Q^{4,I}$. Un changement brusque a lieu entre 67 et 58 mol% SiO_2 : l'aire de la bande $Q^{4,II}$ diminue très fortement alors que celle de la bande $Q^{4,I}$augmente. On notera pour finir que les aires des deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ sont très proches à 58 et 50 mol% SiO_2 (Fig. 6.6a).

Parallèlement à ces évolutions d'aires, on observe une diminution globale des fréquences des trois bandes de la région 850-1300 cm^{-1} lors de l'ajout de $KAlO_2$ à SiO_2 (Fig. 6.6b). Cette diminution est relativement linéaire de 90 à 67 mol% SiO_2. Puis on observe que la fréquence de la bande T_{2s} augmente de 5 cm^{-1} entre 67 et 50 mol% SiO_2. Les fréquences des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ diminuent de 35 et 42 cm^{-1} respectivement entre 67 et 58 mol% SiO_2, alors qu'elles sont relativement constantes entre 58 et 50 mol% SiO_2 (Fig. 6.6b).

iv) Spectroscopie RMN

La spectroscopie Raman nous a apporté des informations sur l'organisation des espèces Q^4 le long du joint 1. Regardons maintenant les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al pour obtenir des informations quant au CN de l'aluminium dans ces verres. D'après ce que nous avons vu au chapitre 5, l'Al est principalement en CN 4 dans le verre NAK50.25.25, et une petite proportion d'Al est en CN 5. Sur les spectres RMN 1D MAS des verres NAK75.12.12 et KA90.05, on observe une raie gausienne située à un déplacement chimique d'environ 56 et 51 ppm respectivement (Fig. 6.7). La position de la raie de l'^{27}Al est correlée à la teneur en silice des tectosilicates de K. Ceci est en accord avec les résultats de

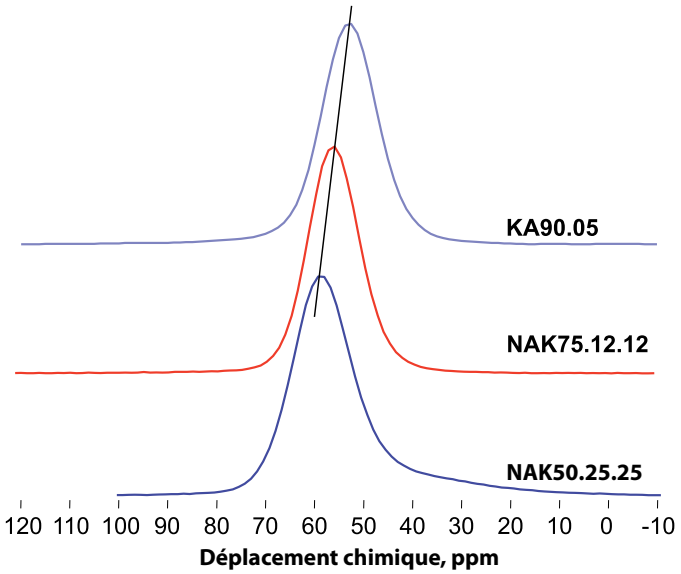


FIGURE 6.7: Spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres KA90.05, NAK75.12.12 (orthose $KAlSi_3O_8$) et NAK50.25.25. Le déplacement chimique est référencé à une solution de $Al(NO_3)_3$. Le trait noir représente une décroissance de la position de la raie lors de la diminution de la teneur en silice.

Neuville et al. (2006; 2008a) sur les aluminosilicates de calcium et de magnésium. La raie gaussienne centrée sur des déplacements chimiques d'environ 50-60 ppm indique que l'aluminium est en CN 4 dans les verres de potassium étudiés, à l'exception du NAK50.25.25 où l'asymétrie de la raie traduit une contribution vers -40 ppm. Ceci indique ainsi une petite proportion d'Al en CN 5 présente dans ce verre (voir chapitre 5 pour une discussion approfondie sur ce verre).

6.3 Le joint tectosilicate potassique (K/Al = 1) : discussion

La présence d'un signal provenant uniquement des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ dans les spectres Raman des tectosilicates de K indique que l'Al est incorporé en espèces Q^4 dans ces verres, comme le long du joint tectosilicate du diagramme NAS. Les diminutions des fréquences des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ observées lors de l'ajout de $KAlO_2$ à SiO_2 indiquent que l'angle intertétraédrique T-O-T moyen diminue (Fig. 6.6b). Ceci est en accord avec des angles Si-O-Al plus fermés que les angles Si-O-Si (Seifert *et al.* , 1982; Navrotsky *et al.* , 1985; Neuville & Mysen, 1996). Les variations similaires du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ des produits sodiques et potassiques entre 100 et 67 mol% SiO_2 suggèrent que, comme dans le diagramme NAS, l'aluminium est présent préférentiellement dans le site $Q^{4,II}$ à « petit » angle (Fig. 6.8a). On remarquera que, de 83 à 67 mol% SiO_2, la fréquence de la bande $Q^{4,I}$ des produits potassique est similaire à celle des produits sodiques (Fig. 6.6b) alors que celle de la bande $Q^{4,II}$ est plus élevée. Il semble donc que les tectosilicates de K présentent des angles moyens T-O-T plus ouverts que les tectosilicates de Na, cet effet affectant surtout les espèces $Q^{4,II}$. Ceci est en accord avec la présence plus importante d'Al dans les espèces $Q^{4,II}$, et leur fréquence de vibration semble donc modifiée par l'effet du couplage K^+-$[AlO_4]^-$, différent du couplage Na^+-$[AlO_4]^-$, sur l'organisation du réseau.

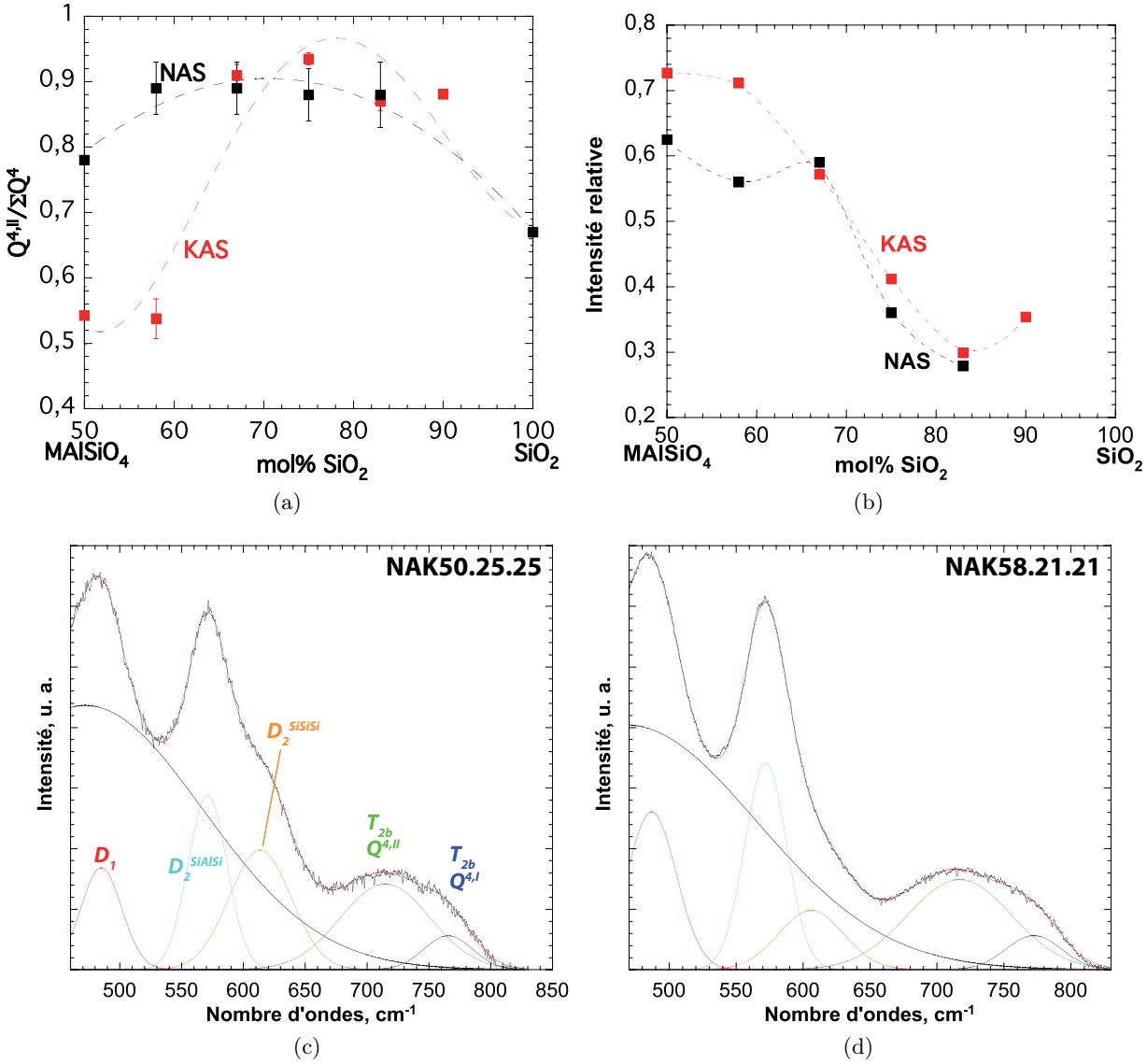


FIGURE 6.8: a) Rapports relatifs des aires des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ mesuré sur les spectres Raman corrigés des effets de température et de fréquence excitatrice, et normalisés, reportés en fonction de la teneur en silice ; b) intensités relatives de la bande D_2 à celle de la bande à 500 cm^{-1} (unité arbitraire) sur les spectres Raman bruts, reportés en fonction de la teneur en silice. a) et b) : données le long du joint 1 des diagrammes NAS (noir) et KAS (rouge) ; c) et d) déconvolutions présentées au chapitre 5 de la région 450-850 cm^{-1} des spectres Raman corrigés des effets de température et de fréquence excitatrice, et normalisés, des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.25 .

En dessous de 67 mol% SiO_2, les fréquences des deux bandes Q^4 sont relativement constantes (Fig. 6.6b), indiquant que l'angle moyen T-O-T n'évolue plus en fonction du rapport Si/Al, mais le rapport d'aire $Q^{4,II}/\sum Q^4$ change fortement (Fig. 6.8a). Nous avions proposé pour les tectosilicates de sodium que les variations du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ indiquent une incorporation de l'Al préférentiellement dans le site $Q^{4,I}$ en dessous de $\sim$ 67 mol% SiO_2 (Fig. 6.8a). Les variations du rapport d'aire $Q^{4,II}/\sum Q^4$ observées sur les spectres Raman des tectosilicates de potassium indiquent un mécanisme différent.

Lors de l'ajout de $KAlO_2$ dans SiO_2, la contribution des D_2^{SiSiSi} semble disparaître au profit de celle des D_2^{SiAlSi} (Fig. 6.3c). Les déconvolutions des spectres Raman entiers des verres NAK50.25.0 et NAK50.25.25, présentées au chapitre 5, montrent cependant qu'une contribution importante des espèces D_2^{SiSiSi} dans les verres NAK50.25.25 et NAK58.21.21 est présente, mais masquée par un signal encore plus important des unités D_2^{SiAlSi} (Figs. 6.8c et 6.8d). L'intensité globale de la bande D_2 est beaucoup plus forte dans tectosilicates de K vitreux que dans les tectosilicates de Na vitreux, et ce à toutes les teneurs en silice (Fig. 6.8b). De plus, deux contributions D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} sont très clairement visibles à forte teneur en SiO_2 (Fig. 6.9).

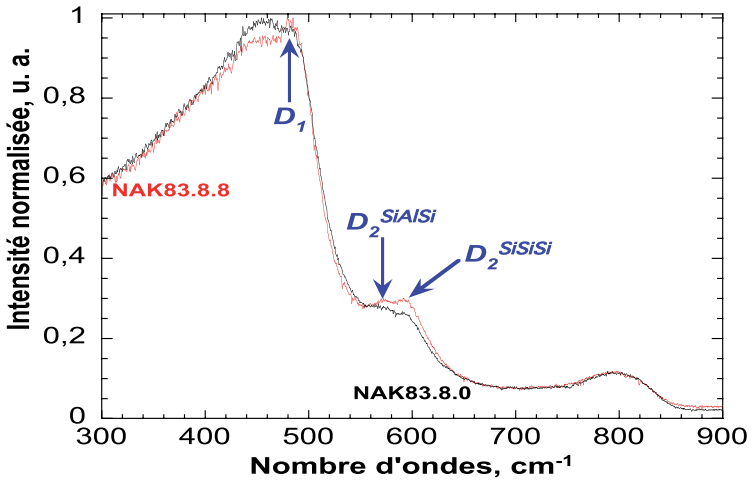


FIGURE 6.9: Grossissement de la région 300-900 cm^{-1} des spectres Raman bruts, normalisés à l'intensité de la bande à 500 cm^{-1}, des verres NAK83.8.0 (noir) et NAK83.8.8 (rouge). Alors que les spectres se recouvrent au niveau de la bande T_{2b} vers 800 cm^{-1}, les signaux des unités D_1, D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} sont plus marqués dans le verre potassique.

Comme souligné au chapitre 3, dans les tectosilicates de potassium vitreux la concentration très forte d'anneaux D_2^{SiAlSi} et D_2^{SiSiSi} implique une forte proportion de liaisons Si-O-Si, et par effet de compensation une forte proportion de liaisons Al-O-Al à faible teneur en silice (Figs. 6.8b et 6.9). La règle de Loewenstein (1954) est donc violée dans les tectosilicates de K vitreux. L'ordre Si-Al est moins fort dans ces verres que dans les tectosilicates de Na vitreux, et ce particulièrement en dessous de 67 mol% SiO_2 (Fig. 6.8b). Comme présenté au chapitre 5, la présence d'anneaux D_2^{SiSiSi}, de liaisons Si-O-Si ainsi que d'unités $Q^4_{(0Al)}$ dans le verre NAK50.25.25, suggère la présence des ions K^+ dans des chenaux dans les tectosilicates de K. La combinaison du couplage $[AlO_4]^-$-K^+ et de la présence potentielle du K^+ dans des chenaux amène à une violation de la règle d'exclusion des liaisons Al-O-Al de Loewenstein (1954). Ceci implique que la chenalisation des ions K^+ permet la minimisation de l'énergie du système de façon plus efficace qu'une distribution ordonnée entre Si et Al.

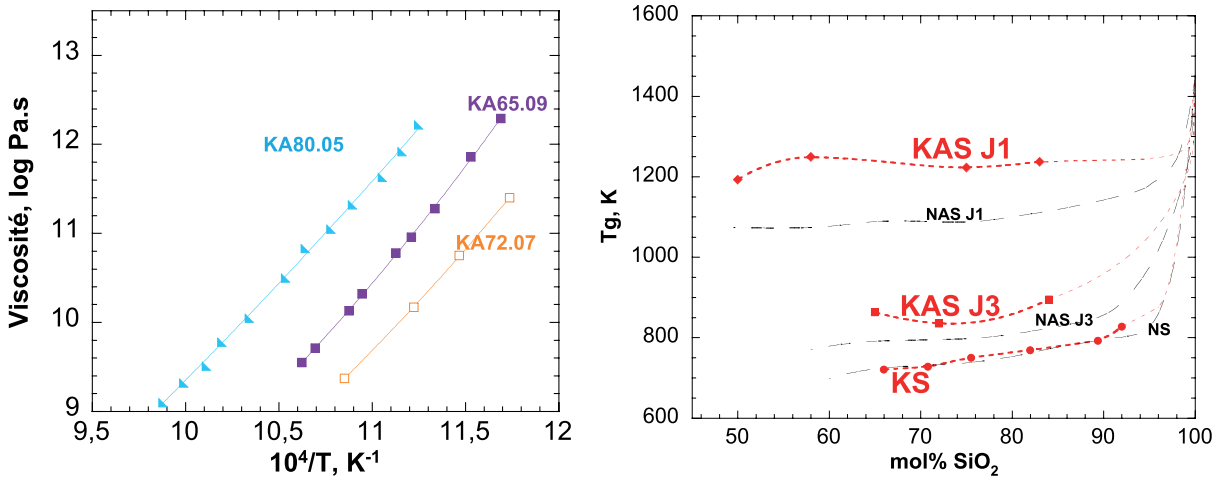
Il reste quelques points à mieux définir pour confirmer ces interprétations et hypothèses, notamment la nature de la transition ayant lieu vers 67 mol% SiO_2, la viscosité du NAK67.16.16, les Cp_l des tectosilicates de potassium, ainsi que leurs viscosités à haute température. Les températures de liquidus de ces produits étant très élevées, à la limite de l'évaporation du K_2O, ces données pourraient toutefois être difficiles à obtenir.

6.4 Le joint 3 potassique (K/Al = 3) : résultats

La structure et les propriétés des tectosilicates de potassium sont très différentes de celles des tectosilicates de sodium. Nous allons maintenant observer les données obtenues sur le joint 3 (K/Al = 3).

i) Viscosités

Les viscosités et les Tg des verres KA80.05, KA72.07, KA65.09 varient non linéairement le long du joint 3 du diagramme KAS (Fig. 6.10, voir annexes pour les mesures et tableau 6.3 pour les paramètres des ajustements TVF). La courbe de viscosité du verre KA65.09 est en effet située entre celles des verres KA80.05 et KA72.07, indiquant que la viscosité diminue de 80 à 72 mol% SiO_2 puis augmente de 72 à 65 mol% SiO_2 le long du joint 3 (Fig. 6.10).



(a) (b)

FIGURE 6.10: a) Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) des verres KA80.05, KA72.07, KA65.09 ; b) Tg (K) le long des joints 1 (J1) et 3 (J3) du diagramme KAS, ainsi que des silicates de K (KS), reportés en fonction de la teneur en silice (mol%). Les Tg des silicates et aluminosilicates de sodium sont aussi reportées (courbes noires) pour comparaison. Données pour les silicates de K et Na : Poole (1949) et Neuville (2006), à l'exception des valeurs à 75 mol% SiO_2 : cette étude. Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Les courbes entre 80 et 100 mol% SiO_2 sont hypothétiques (si des mesures ne sont pas reportées).

Les variations des Tg confirment ceci (Fig. 6.10b). En effet, on observe une forte diminution de la Tg de 100 à 72 mol% SiO_2. Puis la Tg augmente entre 72 et 65 mol% SiO_2 de 60°. Cette augmentation est relativement forte, aucune autre variation comparable n'est en effet observée dans les deux diagrammes NAS et KAS (Fig. 6.10b). De plus, ces variations de la Tg sont différentes de celles observées sur le joint 3 du diagramme NAS, ces dernières étant relativement linéaires.

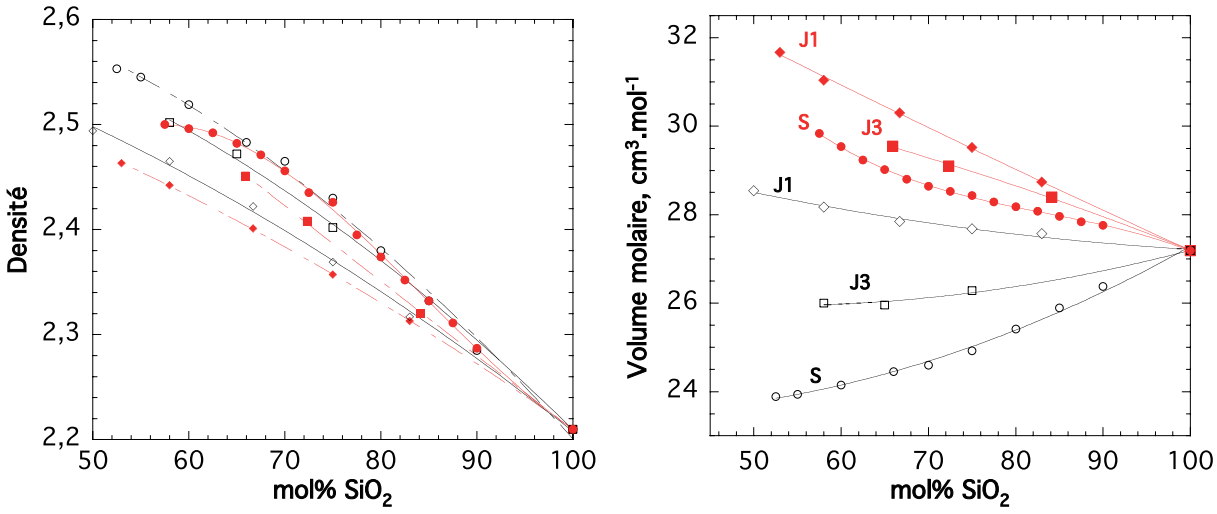
On remarque donc une nouvelle fois un comportement très différent des aluminosilicates de potassium par rapport aux compositions sodiques sur le joint 3. Les différences entre les Tg des silicates de Na et K sont par contre relativement faible (Fig. 6.10). Il semble donc que les différences de propriétés

Produit	KA80.05	KA72.07	KA65.09
A	-4.767	-1.398	-1.302
B	9394.0	4708.9	4613.4
T_1	334.6	484.2	516.2
σ_{TVF}	0.04	0.01	0.02
Tg (K)	894.9	835.6	863.0

TABLE 6.3: Paramètres TVF permettant d'ajuster les données de viscosité des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09, ainsi que leurs Tg.

rhéologiques soient principalement visibles en présence d'aluminium, et résultent du couplage M^{+}-Al^{3+} différent (avec M = Na, K). Finalement, on observe que, comme dans le diagramme NAS, les aluminosilicates de K fondus le long du joint 3 présentent des viscosités très inférieures à celles des tectosilicates de K fondus. Ceci indique donc la présence potentielle de NBO dans ces compositions, comme attendu d'après l'étude Raman des aluminosilicates de K vitreux dans le domaine peralcalin de Mysen (1990). La structure des verres change donc en fonction du rapport Al/(Al+K). Les premières informations peuvent être apportés par l'observation des densités des verres.

ii) Densités et volumes molaires



(a) (b)

FIGURE 6.11: a) Densités et b) volumes molaires ($cm^3.mol^{-1}$) des verres dans des diagrammes NAS (symboles noirs) et KAS (symboles bleus) sur les joints 1 (J1), 3 (J3) et le long des binaires M_2O-SiO_2 (S) reportés en fonction de la teneur en SiO_2 (mol%). Les symboles sur la figure a) correspondent à ceux de la b). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Pour les silicates, les données viennent de Doweidar (1996), Neuville (2006) et cette étude (verres KS3 et NS3).

On observe une augmentation linéaire de la densité lors de la diminution de la teneur en silice le long du joint 3 (Fig. 6.11a). Les densités des verres KAS le long du joint 3 sont de plus comprises entre celles des verres le long du joint 1, et des verres de silicates de potassium. La même remarque peut

être effectuée lorsqu'on observe les volumes molaires des aluminosilicates de K le long du joint 3 (Fig. 6.11b) : ils augmentent linéairement, alors que ceux des silicates varient non linéairement. Les volumes molaires de tous les verres potassiques sont supérieurs à ceux des verres sodiques (Fig. 6.11b). Ceci s'explique par le rayon ionique du potassium plus élevé que celui du sodium (Whittaker & Muntus, 1970). On remarque cependant que la différence de volume molaire entre les silicates et les tectosilicates de sodium est plus forte que celle visible entre les silicates et tectosilicates de potassium (Fig. 6.11b). Pour mieux comprendre la structure des verres, et donc des liquides à Tg, des aluminosilicates de K le long du joint 3 du diagramme KAS, regardons les données de spectroscopie Raman.

iii) Spectroscopie Raman

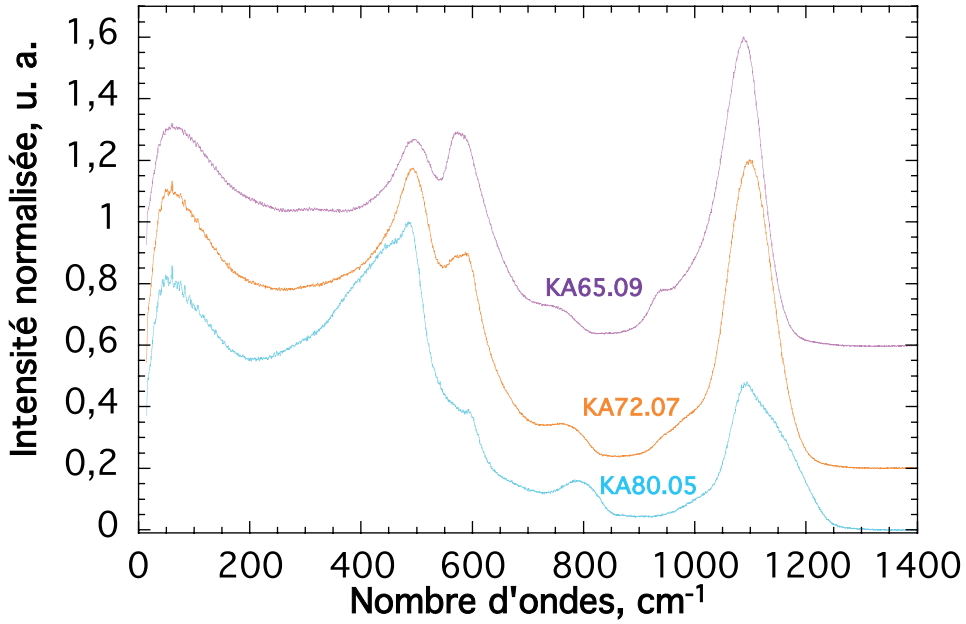


FIGURE 6.12: Spectres Raman bruts des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09. Les intensités ont été normalisées à celle de la bande à 500 cm^{-1}.

On observe sur les spectres Raman des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09 la présence de 5 bandes (Fig. 6.12). Le spectre du verre KA80.05 est constitué d'une bande à 55 cm^{-1}, d'une bande à 488 cm^{-1} intense présentant un petit épaulement vers 442 cm^{-1}, d'un petit pic à 596 cm^{-1}, d'une bande à 785 cm^{-1} présentant un épaulement sur son flanc droit à 816 cm^{-1}, et d'une bande à 1092 cm^{-1} présentant un large épaulement sur son flanc droit à 1154 cm^{-1} et un petit épaulement sur son flanc gauche vers 1000 cm^{-1}. Ce spectre est relativement semblable à celui de la silice et des tectosilicates de potassium riches en silice à basses et moyennes fréquences ($<$ 850 cm^{-1}, voir par exemple spectres des verres KA90.05 et NAK83.8.8 sur la figure 6.3). La forme de la bande T-O est par contre différente de celles des verres KA90.05 et NAK83.8.8 fortement polymérisés. Elle présente un épaulement marqué vers 1150 cm^{-1} sur son flanc droit. D'après les attributions déjà effectuées (voir la sous-section 3.6.2), la première bande vers 50 cm^{-1} est le pic Boson, puis on observe l'épaulement T-O-T à 442 cm^{-1} qui provient des vibrations T-O-T des tétraèdres dans des structures d'anneaux à 5, 6 — ou plus — tétraèdres. L'attribution des bandes vers 490 et 600 cm^{-1} est plus compliquée. En effet, comme nous

avons un excès de potassium, nous devons avoir des espèces Q^3 présentes dans le verre KA80.05. Ceci pourrait notamment expliquer la forme de la bande T-O sur le spectre Raman de ce verre (Fig. 6.12). Or, d'après les travaux de Furukawa (1981) par exemple, ces espèces donnent des signaux T-O-T dans la région spectrale 500-600 cm^{-1}. La finesse des bandes à 488 cm^{-1} et 596 cm^{-1} sur le spectre du verre KA80.05 indique cependant qu'elles pourraient provenir de modes vibrationnels découplés. Elles pourraient donc refléter pour ce produit la présence d'unités D_1 et D_2 (Sharma *et al.* , 1981; Galeener, 1982b,a; Sharma *et al.* , 1985). Les contributions T-O-T des Q^3 doivent être trop faibles à ces teneurs en silice pour produire un signal observable dans la large bande T-O-T entre 200 et 700 cm^{-1}. La bande à 785 cm^{-1} provient, quant à elle, des vibrations T_{2b} des tétraèdres, et la large bande à 1092 cm^{-1} des vibrations T_{2s} et A_1 des liaisons T-O au sein des unités Q^n (voir section 3.6.2 ; Mysen *et al.* , 1982; Mysen, 1990, 1996).

En passant de 80 à 65 mol% SiO_2 , on observe (Fig. 6.12 et tableau 6.4) :

- l'épaulement vers 442 cm^{-1} et le pic D_1 disparaissent pour ne laisser qu'une bande large centrée à une fréquence d'environ 500 cm^{-1}, ceci indiquant la contribution d'autres vibrations que celles des D_1 dans cette bande ;
- l'apparition d'une contribution vers 566 cm^{-1}, bien visible à 72 mol% SiO_2 mais moins résolue à 65 mol% ; l'intensité globale de la bande vers 570-600 cm^{-1} augmente et sa largeur à mi-hauteur augmente aussi, indiquant que des contributions autre que des anneaux D_2 construisent cette bande dans les spectres des verres KA72.07 et KA65.09 ;
- la fréquence de la bande T_{2b} passe de 785 à 763 cm^{-1} ;
- une augmentation de l'intensité de la bande T-O vers 1100 cm^{-1}, la disparition de l'épaulement vers 1150 cm^{-1} ainsi que l'apparition d'une bande à 935 cm^{-1} à 65 mol% SiO_2. La fréquence de la bande T-O demeure relativement constante vers 1094 ± 5 cm^{-1}.

Le spectre du KA80.05, relativement semblable à basses et moyennes fréquences (< 850 cm^{-1}) à celui des produits très polymérisés (silice, KA90.05...) indique que ce verre est composé majoritairement d'unités Q^4 organisées en anneaux. Cependant, la fréquence de sa bande T-O qui est vers 1100 cm^{-1} ainsi que sa forme (présence de deux épaulements) suggèrent que ce verre contient aussi une proportion non négligeable d'espèces Q^3 (Brawer & White, 1975, 1977; Furukawa *et al.* , 1981). En diminuant la teneur en silice, l'élargissement des pics à 500 et 600 cm^{-1} ainsi que la disparition de l'épaulement à 1150 cm^{-1} et l'apparition d'un signal vers 935 cm^{-1} suggèrent l'augmentation de la proportion d'unités Q^3 et l'apparition de Q^2 d'après les travaux de Brawer & White (1975; 1977), Furukawa (1981) et Mysen et al. (1982).

Pour préciser la présence et les proportions des différentes espèces Q^n, nous avons déconvolué la région spectrale 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman. Le nombre de bandes nécessaires pour déconvoluer les spectres varie en fonction de la composition chimique. Dans le spectre du verre KA80.05, 4 bandes sont présentes vers 1020, 1090, 1140 et 1190 cm^{-1} (Fig. 6.13). Ce schéma de déconvolution est en accord avec les résultats de Mysen (1996) sur des compositions riches en silice le long du joint $K_2Si_4O_9 - K_2(KAl)_4O_9$. La première vers 1020 cm^{-1} provient des vibrations asymétriques d'étirement des liaisons T-O au sein des unités TO_4 (voir discussion des sections 3.6.2 et 4.2). Le second pic vers 1090 cm^{-1} résulte des vibrations symétriques d'étirement T-O des unités Q^3, et les deux autres pics vers 1130 cm^{-1} et 1190 cm^{-1} des vibrations symétriques d'étirement T-O des unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ respectivement

Produit	KA80.05	KA72.07	KA65.09
Boson	55(2)	55(2)	60(3)
e1	442(3)	-	-
T-O-T	488(1)	495(1)	500(1)
p1	-	566(2)	567(2)
p2	596(1)	590(2)	590(2)
T_{2b}	785(2)	763(2)	763(3)
e2	816(3)	789(3)	-
e3	-	-	935(3)
T-O	1092(2)	1099(1)	1089(1)
e4	1154(2)	-	-

TABLE 6.4: Nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes et épaulements observés sur les spectres Raman bruts des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09. p : pic, e : épaulement.

(Mysen *et al.* , 1982; Mysen, 1990, 1996). Dans les spectres des verres KA72.07 et KA65.09, 4 bandes à environ 950, 1000, 1100 et 1150 cm^{-1} sont nécessaires pour reproduire la forme spectrale (Fig. 6.13). D'après les résultats précédents, les bandes vers 1000 et 1100 cm^{-1} sont respectivement assignées aux vibrations T_{2s} des tétraèdres (Q^n indifférentiés), et A_1 des unités Q^3 . La bande à 1150 cm^{-1} semble provenir d'unités Q^4 : les deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ ne sont ici plus présentes et une seule bande est nécessaire pour rendre compte des vibrations des unités Q^4. Ceci avait déjà été remarqué par Mysen et al. (1982) : dans les silicates vitreux peu polymérisés, présentant un rapport NBO/T > 1, les deux bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ fusionnent en une seule bande. La fréquence de cette bande (1150 cm^{-1}), située entre celles des deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, confirme ceci (Fig. 6.14). La bande vers 950 cm^{-1} provient, quant à elle, des unités Q^2 (Brawer & White, 1975, 1977; Furukawa *et al.* , 1981; Mysen *et al.* , 1982; Mysen, 1996). Les fréquences des bandes déconvoluées sont fournies dans la figure 6.14 (voir annexes).

Lors de la diminution de la teneur en silice le long du joint 3, on remarque que les intensités des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ diminuent très fortement, jusqu'à former une seule petite bande Q^4. Parallèlement à ceci, le signal des unités Q^2 croît. L'intensité de la bande Q^3 est très forte dans tous les spectres, avec un maximum visible pour le verre KA72.07.

Ces observations sont confirmées par les variations des aires relatives des différentes bandes (Fig. 6.13). La disparition de la bande $Q^{4,I}$ à 65 mol% SiO_2 peut indiquer que l'environnement des espèces Q^4 devient relativement homogène. La faible contribution du signal Q^4 en dessous de 80 mol% SiO_2 pourrait cependant expliquer la non résolution des deux contributions pour les verres KA65.09 et KA58.10.

Lorsque l'on normalise ces aires par la somme des aires des bandes des espèces Q^n, on observe une augmentation continue et linéaire de la proportion d'espèces Q^2 pour les compositions allant de 80 à 58 mol% SiO_2 (Fig. 6.14). L'aire de la bande des Q^3 augmente de 80 à 72 mol% SiO_2 puis est constante entre 72 et 65 mol% SiO_2, comme supposé auparavant (Fig. 6.14). L'aire des signaux des Q^4 diminue fortement entre 80 et 65 mol% SiO_2.

Ces observations sont en accord avec les travaux de Mysen (1996), qui a montré que, le long du joint $K_2Si_4O_9 - K_2(KAl)_4O_9$, une variation du rapport Si/Al change la distribution des espèces Q^n. Une diminution de la teneur en silice le long du joint 3 mène à une transformation des Q^4 en Q^3. On

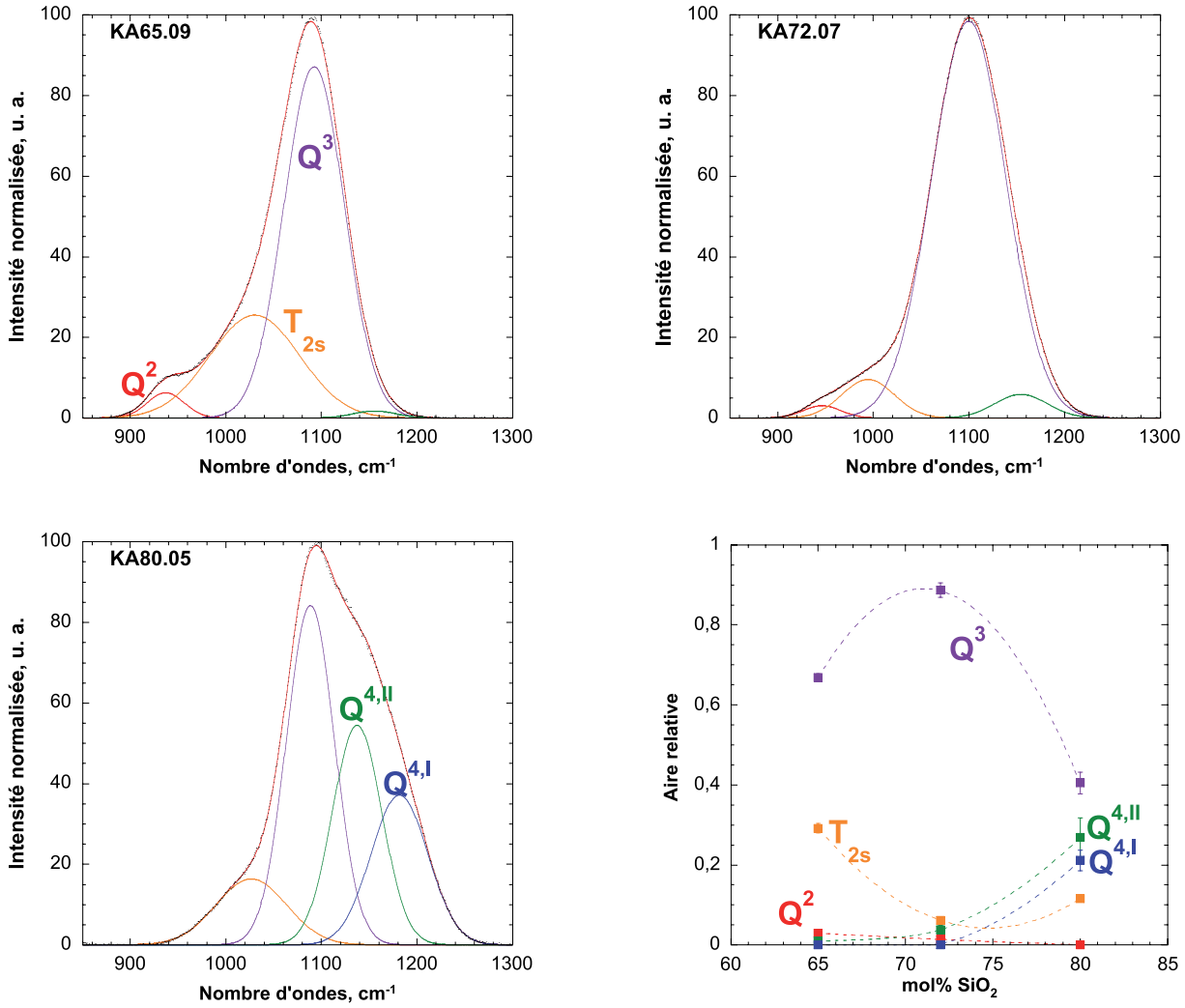
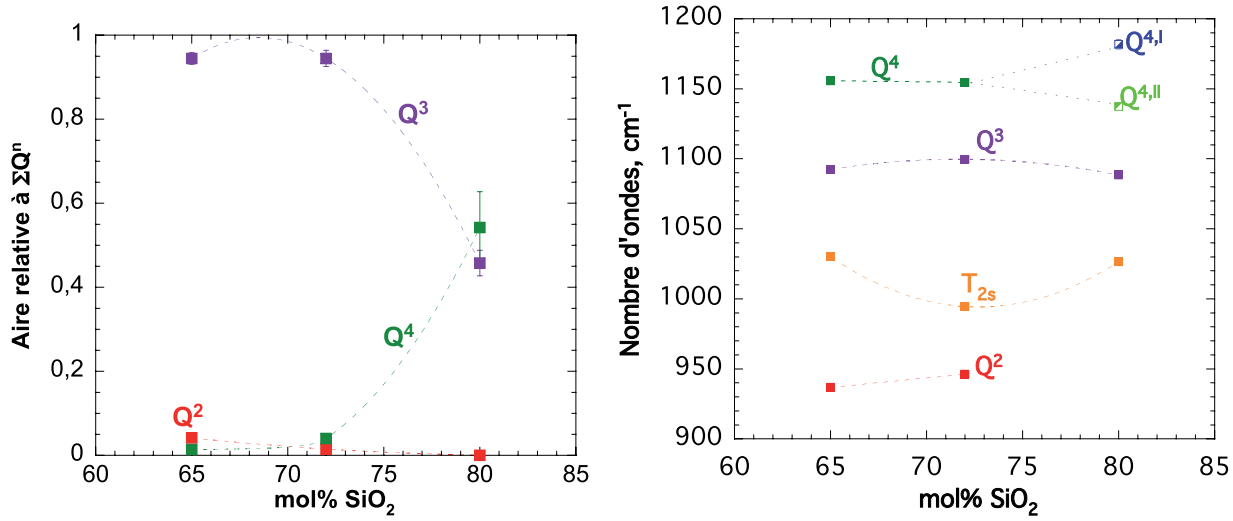


FIGURE 6.13: Déconvolution de la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman, corrigés des effets de la température et de la fréquence excitatrice, et normalisés, des verres KA65.09, KA72.07 et KA80.05, et aires relatives à la somme des aires (égale à 1) des différentes bandes en fonction de la teneur en silice des verres (mol%). Les spectres des verres KA72.07 et 65.09 ne présentent qu'une bande des unités Q^4 en vert. Voir annexes pour les paramètres.



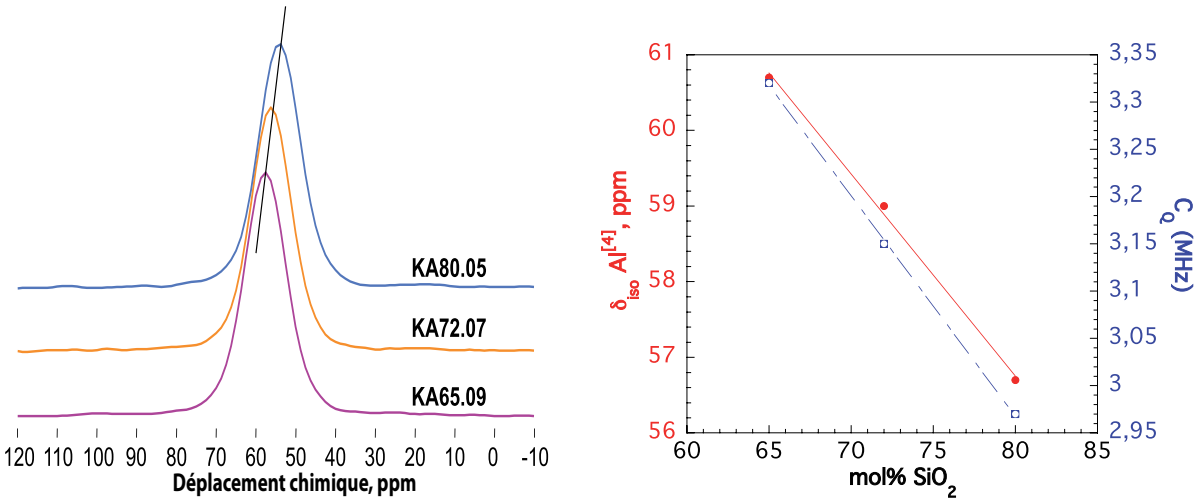
(a) (b)

FIGURE 6.14: a) Aires des différentes bandes Q^n calculées par rapport à la somme de leur aires (sans celle de la bande T_{2s}), reportées en fonction de la teneur molaire en SiO_2 le long du joint 3 du diagramme KAS. Q^4 : somme des aires des deux contributions des espèces Q^4. b) Fréquence des bandes déconvoluées en fonction de la teneur molaire en SiO_2. Si non visibles, les erreurs sont plus petites que la taille des symboles.

remarque ici de plus la formation d'une faible proportion de Q^2.

iv) Spectroscopie RMN

La spectroscopie Raman nous a apporté des informations sur l'organisation des différentes espèces Q^n le long du joint 3. Regardons maintenant les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al pour obtenir des informations quant au CN de l'aluminium dans ces verres. Les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09 sont composés d'une large raie située à une position de environ 54, 56 et 57-58 ppm pour respectivement (Fig. 6.15). On observe une nouvelle fois une diminution du déplacement chimique de la raie lorsque la teneur en silice diminue, en accord avec les résultats de Neuville et al. (2006; 2008a) sur les aluminosilicates de calcium et de magnésium. Une simulation des spectres 1D à l'aide du programme DmFit (Massiot *et al.* , 2002) nous a permis de retrouver le vrai déplacement chimique moyen δ_{iso} (qui ne correspond pas à la position de la raie) et la constante de couplage quadrupolaire moyenne C_Q des raies de l'^{27}Al sur les spectres des verres KA80.08, KA72.07 et KA65.09. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.5. On remarque une diminution des δ_{iso} et C_Q lors de la diminution de la teneur en silice. La raie observée sur les spectres RMN de l'^{27}Al peut être reproduite à l'aide d'une unique contribution. Son déplacement chimique est caractéristique de l'Al en CN 4. Les verres peralcalins KA80.05, KA72.07 et KA65.09 ne contiennent donc pas d'Al en CN 5.



(a) (b)

FIGURE 6.15: a) Spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres KA90.05, KA80.05, NAK75.12.12 (orthose), KA72.07 et KA65.09. Le déplacement chimique est référencé à une solution de $Al(NO_3)_3$. Le trait noir représente une décroissance du maximum de la raie lors de la diminution de la teneur en silice. b) δ_{iso} et C_Q de la raie sur les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres KA80.05, KA72.07, KA65.09 (voir tableau 6.5).

Produit	Site $Al^{[4]}$		
	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	δCS (ppm)
KA80.05	56.7	2.97	10.3
KA72.07	59.0	3.15	9.9
KA65.09	60.7	3.32	10.5

TABLE 6.5: Paramètres des modélisation des spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09 effectuées avec le logiciel DmFit (Massiot *et al.* , 2002) avec un modèle gaussien isotropique (Le Caer & Brand, 1998). δ_{iso} : déplacement chimique isotropique moyen, δCS : largeur de la distribution de δ_{iso}, C_Q : constante de couplage quadrupolaire moyenne.

6.5 Le joint 3 potassique (K/Al=3) : discussion

De 80 à 72 mol% de SiO_2, le long du joint 3 du diagramme KAS, on observe la transformation des espèces Q^4 en espèces Q^3 majoritairement (Fig. 6.14). Ceci signe une dépolymérisation du réseau, qui est correlée à une diminution de la Tg et des viscosités des aluminosilicates fondus. Entre 72 et 65 mol% SiO_2, les variations des aires des bandes Raman pourraient indiquer que la transformation $Q^4 \Rightarrow Q^3$ se stoppe, et que le peu d'espèces Q^4 restantes se transforment en espèces Q^2 (Fig. 6.14). Peu de changement sont toutefois visibles sur les spectres Raman, alors que les Tg augmentent assez fortement (+60° entre KA72.07 et KA65.09). Il semble donc qu'entre 72 et 65 mol% SiO_2, un paramètre autre que la répartition du Si et de l'Al dans les différentes espèces Q^n contrôle les propriétés rhéologiques des aluminosilicates de potassium fondus.

Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'expliquer ces observations. On peut proposer :

- un changement de CN de l'Al, passant de 4 à 5 et augmentant ainsi la Tg des verres (Neuville *et al.* , 2008a, 2010) ;
- ou un changement de CN du K^+, augmentant le couplage K^+-$[AlO_4]^-$ et diminuant ainsi la viscosité.

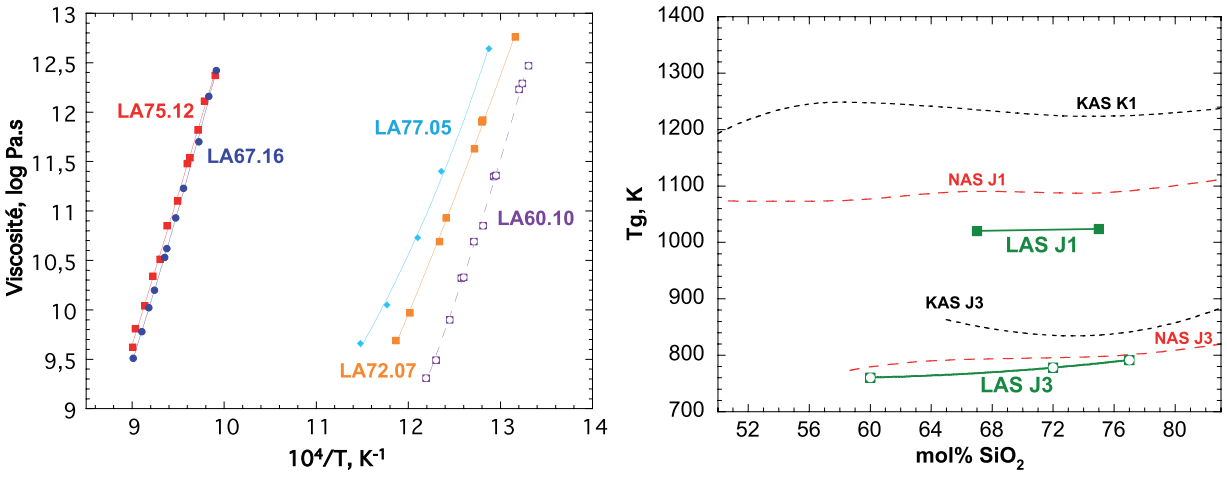
D'après les spectres 1D MAS RMN de l'^{27}Al acquis sur les verres KA80.05, KA72.07 et KA65.09, l'aluminium est toujours en CN 4 dans le réseau (Fig. 6.15). Un changement de CN de l'aluminium n'explique pas l'augmentation de la Tg observée. La capacité calorifique des silicates de potassium fondus dépend de la température et de la composition chimique (Richet & Bottinga, 1985), un phénomène pouvant provenir du changement de CN du potassium d'après Richet & Bottinga (1986). Un tel changement de CN de l'ion K^+ en fonction de la composition chimique le long du joint 3 pourrait peut être induire l'augmentation de viscosité observée entre 72 et 65 mol% SiO_2. En effet, on peut imaginer que, si le CN du K^+ augmente, l'arrangement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 change autour des ions K^+. Cette modification de l'arrangement entre le Si et l'Al peut potentiellement influencer les viscosités. Nous n'avons toutefois pas encore de réels données pour supporter cette hypothèse à ce jour. La spectroscopie RMN 1D MAS du ^{29}Si ainsi que la spectroscopie RMN 2D HMQC $\{^{27}Al\}^{29}Si$ pourraient potentiellement apporter des réponses à ce sujet, et nous permettre de valider ou d'infirmer l'hypothèse que nous venons de formuler.

6.6 Effet de la taille de l'élément alcalin : apport des données sur les aluminosilicates de lithium

Les observations effectuées sur les aluminosilicates de Na et K vitreux et fondus indiquent que leurs structures et leurs propriétés sont fortement dépendantes de la taille de l'élément alcalin. Pour apporter une vision plus globale à ce sujet, nous allons dans cette section présenter et discuter ensemble les résultats sur les joints 1 et 3 obtenus sur les aluminosilicates de Li, et en les comparant avec les données disponibles sur les aluminosilicates de Na et de K.

6.6.1 Résultats

i) Viscosité



(a)

FIGURE 6.16

FIGURE 6.17: a) Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) des aluminosilicates de lithium le long des joints 1 et 3 (voir annexes pour les mesures) ; b) Tg (K) en fonction de la teneur en silice (mol%) le long des joints 1 (J1) et 3 (J3) des diagrammes LAS (vert), NAS (rouge) et KAS (noir). Les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur cinq verres : -i) les verres LA75.12 et LA67.16 qui sont des compositions sur le joint tectosilicaté (joint 1) ; et -ii) les verres LA77.05, LA72.07 et LA60.10 qui sont sur le joint 3. Les paramètres TVF des mesures de viscosité effectuées à basses températures sont résumés dans le tableau 6.6.

On remarque tout de suite la plus forte viscosité des compositions tectosilicatés par rapport aux compositions peralcalines, comme déjà observé dans les diagrammes NAS et KAS (Fig. 6.16a). Les viscosités des produits LA75.12 et LA67.16 sont très proches, et leur Tg ne sont différentes que de 3° (tableau 6.6). Ces observations sont en accord avec celles effectuées sur les tectosilicates de Na (Fig. 6.16). En effet, nous avions observé un croisement vers la Tg des courbes de viscosité des verres d'albite

Produit	LA75.12	LA67.16	LA77.05	LA72.07	LA60.10
A	-13.88	-3.837	3.201	-5.689	-2.267
B	22653	7525.4	1881.4	7513.3	3601.9
T_1	148.1	545.8	577.6	353.1	508.1
σ_{TVF}	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04
Tg *(K)*	1023.4	1020.1	791.5	777.9	760.5

TABLE 6.6: Paramètres TVF ajustés aux données de viscosité des aluminosilicates de lithium. Voir annexes pour les mesures de viscosité.

NAK75.12.0 et de jadéite NAK67.16.0. Le long du joint 3 du diagramme LAS, la viscosité diminue lorsque la teneur en silice diminue (Fig. 6.16a), comme déjà observé le long du joint 3 du diagramme NAS. On remarque alors que les Tg (soit les viscosités de 10^{12} Pa.s) le long des joints 3 des diagrammes NAS et LAS varient différemment de celles le long du joint 3 du diagramme KAS , qui montrent une augmentation des Tg et viscosité en diminuant la teneur en silice de 72 à 65 mol% SiO_2 (Fig. 6.16).

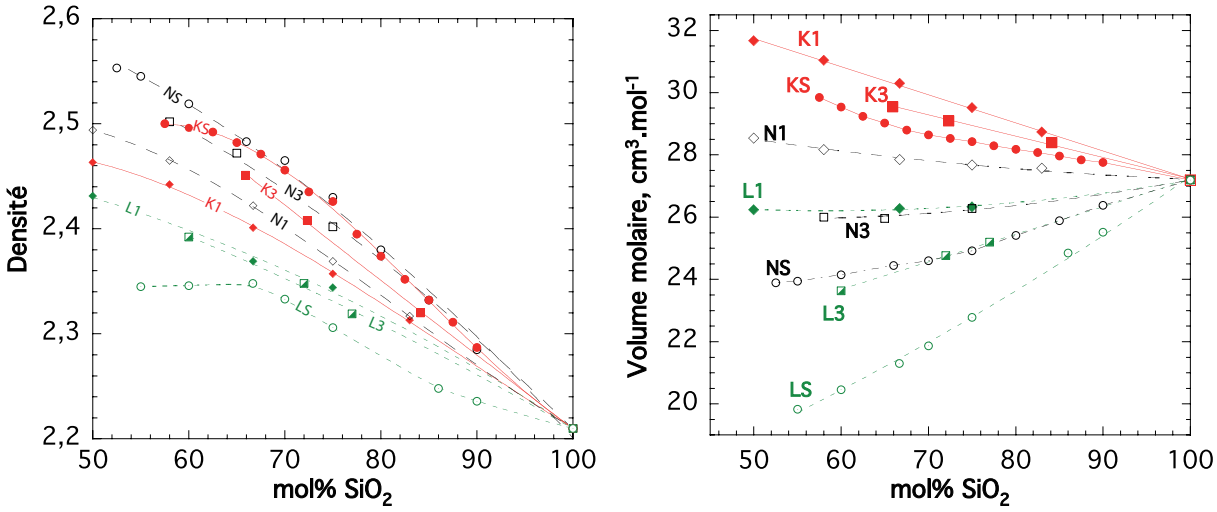
On observe dans tous les cas que les Tg le long des joints 1 et 3 diminuent en fonction de l'élément alcalin présent dans le réseau, dans l'ordre suivant : $Tg^{Li} < Tg^{Na} < Tg^{K}$ (Fig. 6.16). De plus, la différence entre les Tg des aluminosilicates de Na et de Li est moindre que entre les aluminosilicates de Na et de K. On remarque enfin que cette différence est plus forte lorsque la teneur en Al_2O_3 des aluminosilicates d'alcalins augmente (Fig. 6.16). Les données sur les verres LA confirment donc que les propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalins varient en fonction du cation alcalin présent dans le réseau et du rapport M/Al (avec M = Li, Na, K). Le long des joints 1 et 3, il semble que plus le rayon ionique du cation soit grand, plus les viscosités augmentent (Fig. 6.16 ; voir aussi figure 9 de Le Losq & Neuville [2012], chapitre 5, ainsi que figure 6.30).

ii) Densité et volume molaire

Les propriétés rhéologiques différentes des aluminosilicates de Li comparativement aux compositions sodiques et potassiques suggèrent que leur structure puisse être différente. Regardons les données de densité et de volume molaire disponibles sur les verres LA pour avoir une première approche de la structure de leur réseau amorphe.

Les densités des aluminosilicates de Li sont systématiquement plus faibles que celle des aluminosilicates de Na et de K (Fig. 6.18a). On remarque de plus sur la figure 6.18a que la densité des aluminosilicates de Na ou de K augmente lorsque le rapport M/Al (avec M = Na, K) diminue. Pour les aluminosilicates de Li, un comportement différent est observé. En effet, les densités des verres le long du joint 1 sont plus fortes que celles des verres le long du joint 3 et des silicates de Li (Fig. 6.18a). En plus de ceci, en dessous de 72 mol% SiO_2, les densités des aluminosilicates de Li le long des joints 1 et 3 varient de la même façon. Environ à la même teneur en silice, on remarque une cassure au niveau de la courbe que décrivent les densités (Fig. 6.18a).

L'observation des volumes molaires permet, en considérant la masse des différents atomes, de mieux comprendre ces variations. En effet, le volume molaire des aluminosilicates d'alcalin augmente toujours lorsque le rapport M/Al (avec M = Li, Na, K) augmente (Fig. 6.18b). On remarque aussi que les volumes molaires des silicates de Na et Li, ainsi que des aluminosilicates de Na et Li le long du joint



(a) (b)

FIGURE 6.18: Densités (a) et volumes molaire (b) des silicates et aluminosilicates de lithium (symboles verts), sodium (symboles noirs) et potassium (symboles rouges) vitreux. L1, N1, K1 : tectosilicates de Li, Na et K respectivement ; L3, N3, K3 : aluminosilicates de Li, Na et K respectivement, ayant un rapport M/Al = 3 ; LS, NS, KS : silicates de Li, Na et K. Données pour les silicates de Na et K de Doweidar (1996), Neuville (2006) (sauf NS3 et KS3 : cette étude) et pour les silicates de Li données tirées de Mazurin *et al.* (1987).

3, diminuent lorsque la teneur en silice diminue. Une « compaction » du réseau a donc lieu, expliquant les augmentations des densités observées. Enfin, on remarque que le volume molaire des silicates de Li varie linéairement en fonction de la teneur en silice.

Doweidar (1998) a montré que les densités des aluminosilicates de sodium dans le domaine peralcalin et des silicates de sodium variaient d'une façon unique en fonction du rapport Na/Si. En reportant les données de la figure 6.18a en fonction du rapport M/Si (avec M = Li, Na, K), nous confirmons l'observation de Doweidar (Fig. 6.19).

De plus, la même observation est effectuée pour les silicates et aluminosilicates de K. La densité des aluminosilicates de Na et de K est donc principalement affectée par le rapport Na/Si ou K/Si. D'après Doweidar (1998), on peut expliquer ceci en supposant que, lorsque le rapport M/Al (avec M = Na ou K) évolue, les changements de densité provoqués par l'évolution des différentes proportions d'espèces Q^n sont compensés par un changement opposé et équivalent de densité induit par les espèces AlO_4 entrant dans un environnement qui présente un volume molaire constant. Ceci est en accord avec la présence de l'Al^{3+} majoritairement dans les espèces $Q^4_{(4Si)}$, ne portant pas de NBOs, dans les aluminosilicates de Na. On remarquera que, lorsque l'on remplace Na_2O par Al_2O_3, nous avons indiqué au chapitre 4 une augmentation du CN de Na^+. En augmentant le rapport Al/(Al+Na), nous avons une diminution de la proportion de couples Na^+-Q^3 et $2Na^+$-Q^2 qui est contrebalancée par une augmentation de la proportion de couples Na^+-$[AlO_4]^-$ (voir chapitre 4). Dans le diagramme KAS, pour expliquer les évolutions de la densité en fonction du rapport K/Si similaires à celles observées pour les compositions sodiques, il semble donc que le même phénomène se produise. Comme dans le diagramme NAS, le CN du K^+ pourrait évoluer quelque peu lorsque le rapport Al/(Al+K) des verres

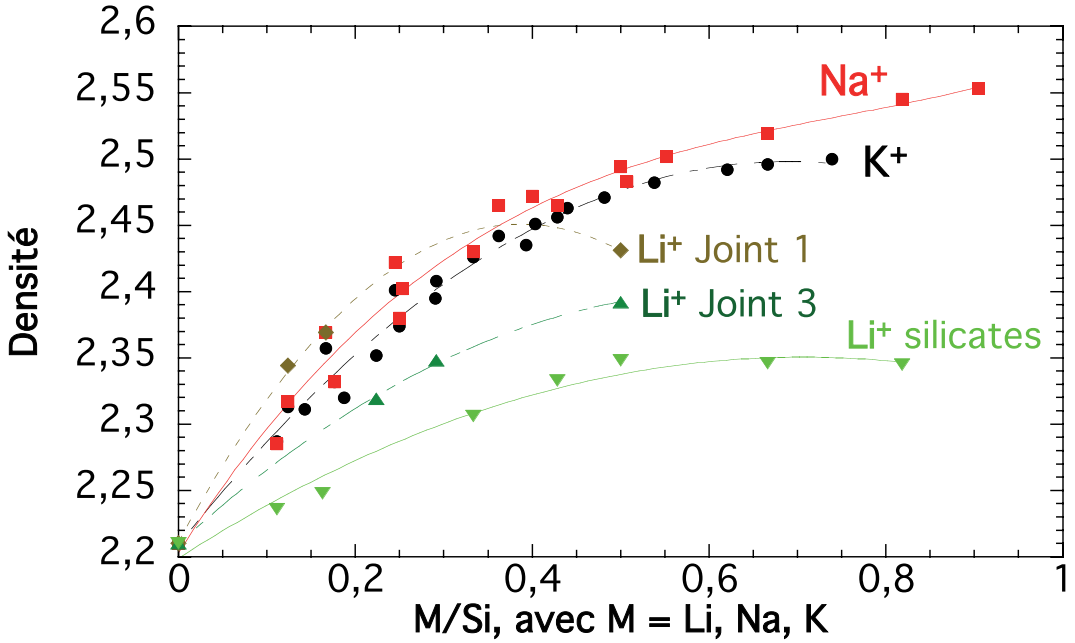


FIGURE 6.19: Densité des aluminosilicates d'alcalins en fonction du rapport M/Si (avec M = Li, Na, K). Les données pour les compositions sodiques et potassiques ne forment qu'une seule tendance quelque soit le rapport Na/Al ou K/Al. Ceci n'est pas le cas pour les compositions contenant du lithium, où trois tendances sont observées en fonction du rapport Al/(Al+Li) (0 pour les silicates, 0.25 pour le joint 3 et 0.5 pour le joint 1).

augmente, et que l'Al est incorporé en $Q^4_{(4Si)}$ majoritairement dans le réseau.

En revanche, les variations de densité des silicates de Li sont plus complexes. En effet, trois tendances différentes sont observées pour les silicates, les aluminosilicates peralcalins et les tectosilicates (Fig. 6.19). Ceci traduit donc un effet fort de l'aluminium sur la densité des aluminosilicates de lithium. Les relations chimiques entre Li et Al semblent donc très différentes de celles entre K et Al ou Na et Al d'après ces données. L'augmentation de la densité en présence d'aluminium peut notamment suggérer : -i) une coordinence élevée de Al dans les aluminosilicates de lithium ; -ii) une relation totalement différente du Li avec les espèces Q^n et du Li en tant que compensateur de charge. Regardons les résultats des spectroscopies Raman et RMN pour mieux comprendre la structure des aluminosilicates de lithium, ce qui nous permettra peut être d'élucider le problème posé par les variations de densité.

iii) Spectroscopie Raman

Les variations de densité des aluminosilicates de Li indiquent que la structure de ces compositions semble varier de façon complexe en fonction du rapport Al/(Al+Li). Les spectres Raman des aluminosilicates de Li sont quelque peu différents de ceux des aluminosilicates de Na ou de K que nous avons vu auparavant.

Sur le joint 1, on observe que le spectre du LA75.12, l'équivalent de l'albite vitreuse, présente 4 bandes (Fig. 6.20a et tableau 6.7).

La première bande est située à 83 cm^{-1}. La seconde bande est située à 475 cm^{-1}, et présente un petit épaulement à 596 cm^{-1}. La troisième bande est située à 785 cm^{-1}, et un autre épaulement est

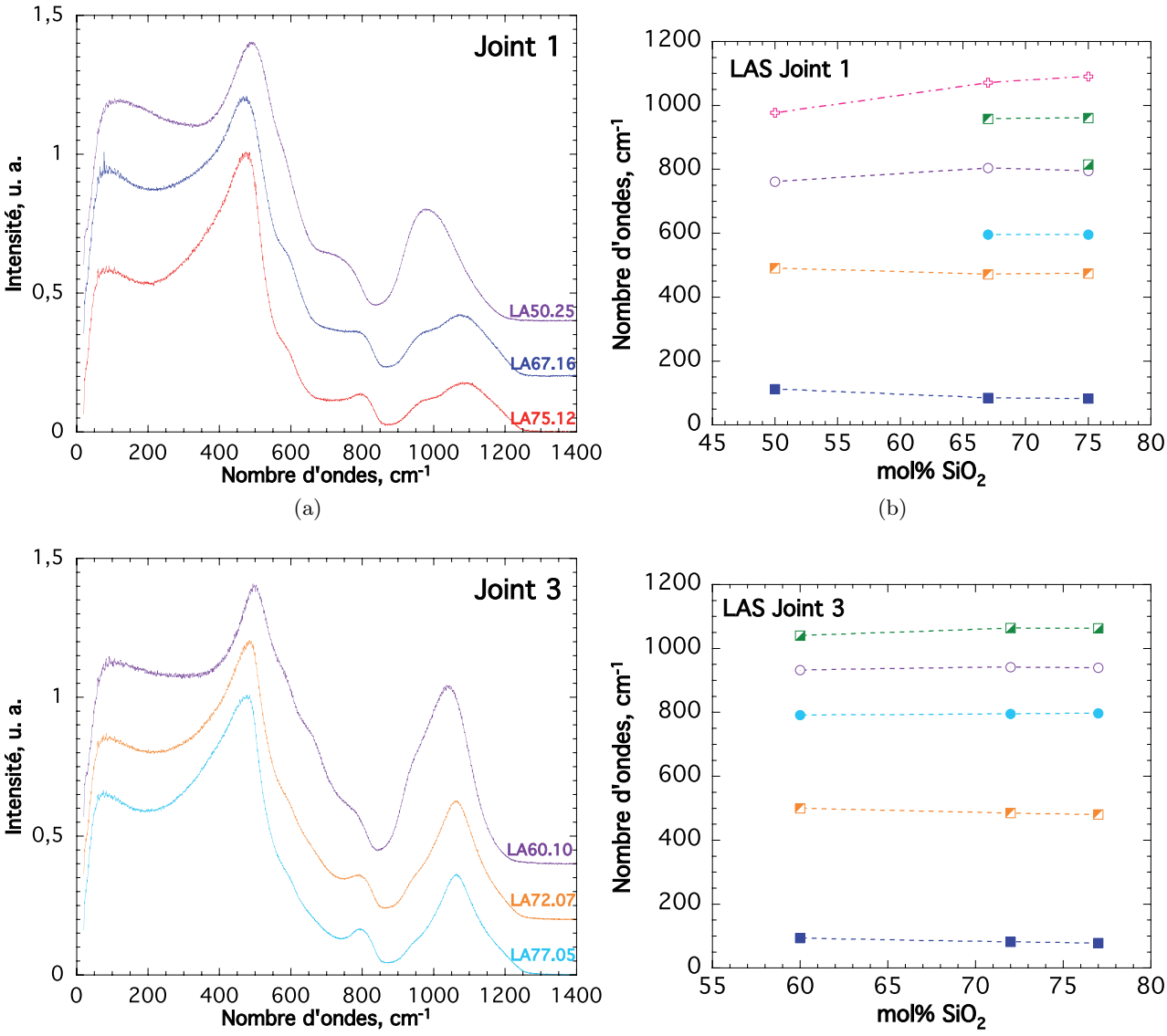


FIGURE 6.20: a) et c) Spectres Raman bruts des aluminosilicates de lithium. L'intensité des spectres a été normalisée à celle de la bande à 500 cm^{-1}. b) et d) Fréquences des bandes et épaulements observés le long des joints 1 et 3 respectivement. Les erreurs sont plus petites que les symboles. Voir aussi tableau 6.7.

visible à 815 cm^{-1}. Enfin la dernière bande est située à 1090 cm^{-1} et présente sur son flanc gauche un épaulement marqué à 960 cm^{-1}. Ce spectre est semblable à ceux des verres d'albite NAK75.12.0 ou d'orthose NAK75.12.12. Il reflète un arrangement d'unités SiO_4 et AlO_4 en anneaux de tétraèdres (voir sections 3.6.2 et 5.2). Le premier pic observé à 83 cm^{-1} est le pic Boson. La bande à 475 cm^{-1} reflète les vibrations T-O-T intertétraédriques dans des anneaux à 5, 6 – ou plus – tétraèdres, alors que l'épaulement vers 596 cm^{-1}, très léger, pourrait refleter la contribution d'unités D_2. La bande à 785 cm^{-1} provient des vibrations T_{2b} des tétraèdres SiO_4 et présente un épaulement à 815 cm^{-1}, alors que la bande à 1090 cm^{-1} provient des vibrations d'étirement des liaisons T-O aux seins des unités TO_4. On remarquera enfin que cette bande présente un épaulement marqué à 960 cm^{-1}, reflétant la présence de vibrations asymétriques T_{2s} au sein des tétraèdres TO_4. En diminuant la teneur en silice, on observe (Fig. 6.20a et 6.20b) :

- un décalage vers les hautes fréquences du pic Boson et de la bande T-O-T vers 500 cm^{-1} ;
- un décalage vers les basses fréquences de la bande T-O ainsi que de la bande T_{2b} ;
- les épaulements à $\sim$ 596 et $\sim$ 960 cm^{-1} disparaissent. On remarque aussi une augmentation non négligeable de l'intensité de la bande TO.

L'augmentation de la fréquence de la bande T-O-T vers 500 cm^{-1} et la diminution de celle de la bande T-O vers 1100 cm^{-1}, observées lors de la diminution de la teneur en silice, indiquent une diminution de l'angle intertétraédrique T-O-T lors de l'ajout de $LiAlO_2$ dans SiO_2 (Sen & Thorpe, 1977). Ceci est en accord avec les observations effectuées précédemment sur les tectosilicates de Na et K (voir le chapitre 4 et la section 6.2). On remarquera aussi l'absence d'un signal des anneaux D_1 sur les spectres Raman des tectosilicates de Li, et le très faible signal provenant des anneaux D_2. Il semble donc que les tectosilicates de Li vitreux contiennent très peu d'anneaux à 4 et 3 tétraèdres, en comparaison aux tectosilicates de Na et de K vitreux.

Les spectres Raman des aluminosilicates de Li le long du joint 3 sont par contre relativement différents de ceux des aluminosilicates de Na ou de K le long de ce même joint (Fig. 6.20c). La région spectrale entre 20 et 850 cm^{-1} est en effet relativement semblable à celle des spectres Raman des aluminosilicates de Li le long du joint 1 (Figs. 6.20a et 6.20c). Par contre la région 850 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} est totalement différente. Le spectre du LA77.05 est constitué d'un pic à 78 cm^{-1}, suivi d'une bande à 481 cm^{-1}, d'une autre bande vers 797 cm^{-1}, et d'un pic à 1063 cm^{-1} présentant un épaulement sur son flanc gauche vers 939 cm^{-1} (Fig. 6.20c). Le premier pic à 78 cm^{-1} est le pic Boson, commun à tous les verres silicatés. Comme pour les aluminosilicates de Na et K peralcalins (voir chapitre 4 et section 6.4), la bande vers 481 cm^{-1} reflète les vibrations des atomes d'oxygène le long des liaisons T-O-T (McMillan, 1984). Dans le domaine peralcalin des aluminosilicates de lithium, nous devons nous attendre à la présence d'espèces Q^3 et potentiellement aussi d'espèces Q^2 d'après les travaux de Mysen (1990) par exemple. Or, comme souligné dans la section 6.4, les signaux de vibrations intertétraédiques des unités Q^3 et Q^2 peuvent donner, en plus des Q^4, un signal vers 500-600 cm^{-1} dans la bande T-O-T (voir aussi Brawer & White, 1977; Furukawa *et al.* , 1981). Ceci pourrait expliquer la présence du petit épaulement vers 596 cm^{-1} sur le spectre du verre LA77.05. Néanmoins, dans le verre LA77.05 riche en silice, cette épaulement pourrait aussi être formé par une contribution d'anneaux D_2, et il est difficile de trancher entre les deux hypothèses. Sur le spectre du verre LA77.05, la bande vers 800 cm^{-1} reflète les vibrations T_{2b} des tétraèdres TO_4, alors que la bande à 1090 cm^{-1} reflète les vibrations intratétraédriques d'étirement

Produit	LA77.05	LA72.07	LA60.10	Produit	LA75.12	LA67.16	LA50.25
Boson	78(4)	82(5)	94(4)	Boson	83(5)	85(5)	112(4)
T-O-T	481(2)	485(2)	500(2)	T-O-T	475(2)	471(3)	491(2)
T_{2b}	797(4)	795(6)	ep : 791(6)	e1	596(2)	596(2)	-
e1	939(4)	941(3)	932(4)	T_{2b}	795(4)	804(5)	761(6)
T-O	1063(3)	1064(3)	1040(2)	e2	815(3)	-	-
				e3	960(3)	958(3)	-
				T-O	1090(2)	1071(3)	977(3)

TABLE 6.7: Nombre d'ondes (cm^{-1}) des bandes et épaulements observées sur les spectres Raman des aluminosilicates de lithium. e : épaulement. Voir texte pour les attributions.

des liaisons T-O au sein des unités Q^n. En diminuant la teneur en silice le long du joint 3, on observe que (Figs. 6.20c et 6.20d, tableau 6.7) :

- la fréquence du pic Boson augmente, ainsi que celle de la bande T-O-T vers 500 cm^{-1} ;
- deux épaulements très légers semblent apparaître vers 580 et 660 cm^{-1}, mais sont toutefois mal définis et leurs fréquences n'ont pas pu être mesurées précisément ;
- la fréquence de la bande T_{2b} diminue légèrement, et cette bande est masquée sur le spectre du verre LA60.10 par le signal très large de la bande T-O-T ;
- on remarque aussi la croissance d'un épaulement vers 930 cm^{-1} et la fréquence de la bande T-O diminue légèrement.

Afin de mieux comprendre la structure des verres d'aluminosilicates de lithium, nous avons déconvolué la région 840-1300 cm^{-1} de leur spectre Raman.

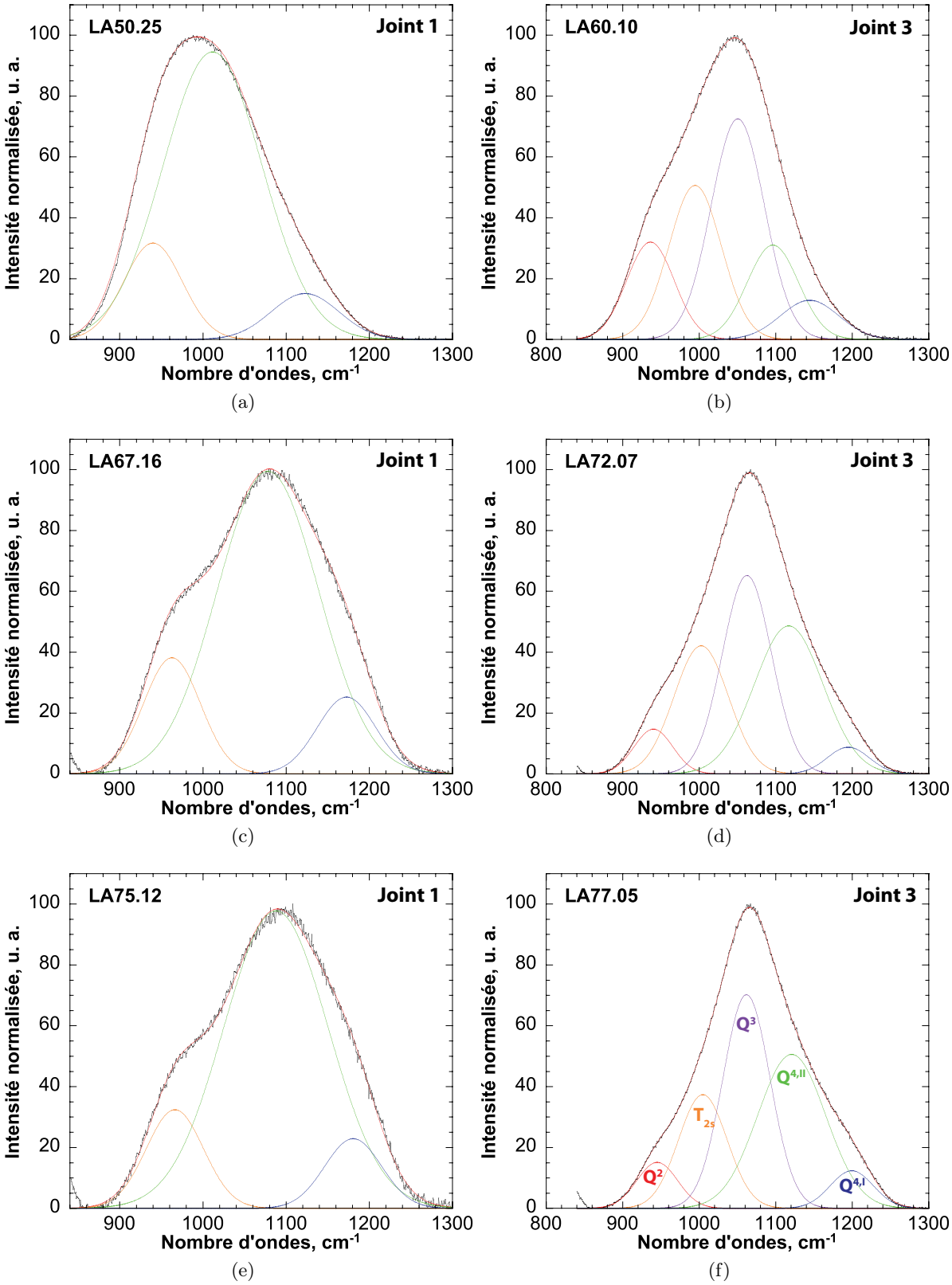


FIGURE 6.21: Déconvolutions de la région 840-1300 cm^{-1} des spectres Raman, corrigés des effets de températures et fréquence excitatrice, et normalisés, des aluminosilicates de Li. Les couleurs des bandes correspondent entre les différentes figures aux mêmes attributions, résumées sur le figure f). Les spectres originaux sont les points noirs et les ajustements la courbe rouge, somme des gaussiennes.

Déconvolution des spectres des tectosilicates de Li vitreux :

Concernant les spectres des tectosilicates de Li, j'ai commencé à déconvoluer le spectre du LA75.12 en partant de l'hypothèse de la présence de trois bandes, comme suggeré par la présence de l'épaulement vers 950 cm^{-1}, du pic vers 1090 cm^{-1} et d'un léger épaulement vers 1180 cm^{-1} sur le spectre brut du verre (Fig. 6.20a). Les résultats obtenus sont satisfaisants avec trois bandes (Fig. 6.21). Ce modèle de déconvolution permet aussi de reproduire les données des verres LA67.16 et LA50.25. On observe toutefois de très légères déviations du modèle ajusté aux données au sommet de la bande TO des trois verres LA75.12, LA67.16 et LA50.25. Pour vérifier si ces déviations n'étaient pas des artefacts, résultant de la soustraction de la ligne de base du spectre, j'ai déconvolué directement les spectres brut des verres LA75.12, LA67.16 et LA50.25. Les résultats obtenus sont concordants avec la présence de trois bandes, et les légères déviations visibles sur les spectres corrigés ne sont pas visibles sur les spectres bruts. L'utilisation de quatre bandes ne diminue pas significativement le χ^2, indiquant que le modèle à trois bandes est valable pour l'ajustement des spectres des tectosilicates de Li. Les très légères déviations du modèle ajusté aux données présentées dans la figure 6.21 (spectres traités) sont donc des artefacts de la soustraction du fond spectral.

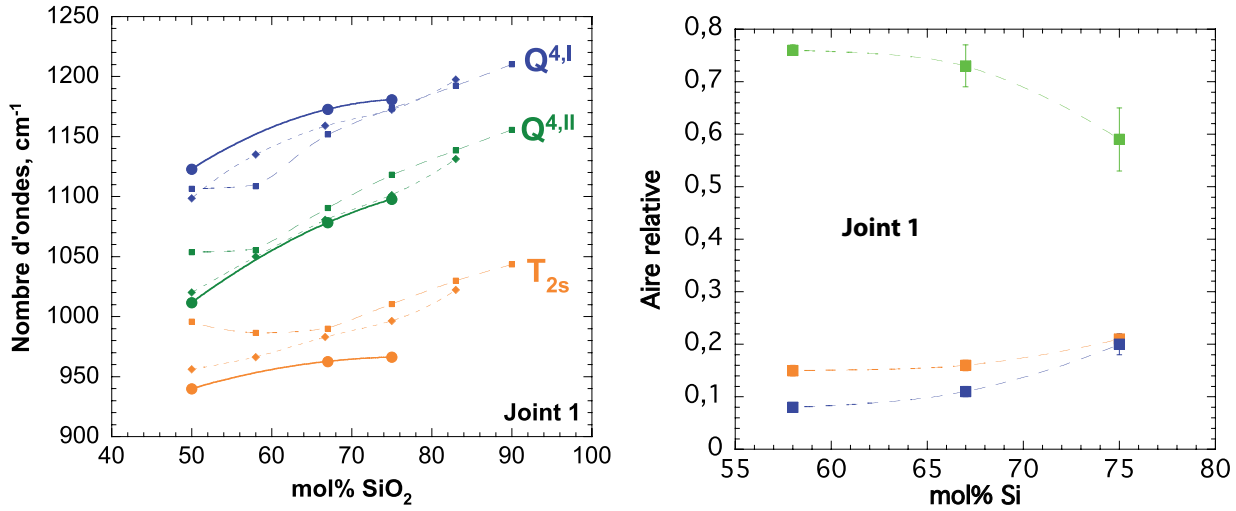


FIGURE 6.22: a)Nombre d'ondes (ronds) et b) aires relatives à la somme des aires (égale à 1) des bandes déconvoluées dans la région 850-1300 cm^{-1} des spectres Raman, corrigés des effet de température et de fréquence excitatrice, et normalisés. Sur la figure a), les nombres d'ondes des bandes T_{2s}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ des spectres Raman des tectosilicates de Na (diamants) et de K (carrés) sont aussi représentés.

Sur le spectre déconvolué du verre LA75.12, les trois bandes déconvoluées sont à des fréquences de ∼966, ∼1098 et ∼1180 cm^{-1} (Fig. 6.22a). D'après les déconvolutions effectués sur les tectosilicates de sodium et de potassium (voir chapitres 4 et 5, ainsi que la section 6.2), la bande à 966 cm^{-1} peut provenir des vibrations T_{2b} d'étirement asymmétrique des liaisons TO au sein des tétraèdres TO_4, et les deux bandes à 1098 et 1180 cm^{-1} proviennent des vibrations A_1 d'étirement symmétrique des liaisons

TO au sein des unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ respectivement. La fréquence de ces bandes diminue lorsque la teneur en silice diminue le long du joint 1 (Fig. 6.22a), en accord avec la diminution de la fréquence de la bande T-O déjà soulignée (Fig. 6.20b). Les variations des fréquences des pics déconvolués sont relativement similaires à celles observées le long du joint 1 des aluminosilicates de Na et de K (Fig. 6.20b). On remarque cependant que, entre 50 et 75 mol% SiO_2 où nous disposons de données, la fréquence de la bande $Q^{4,I}$ des tectosilicates de Li est systématiquement supérieure à celles des tectosilicates de Na et K, alors que la relation inverse est observée concernant la fréquence de la bande $Q^{4,II}$. La fréquence de la bande T_{2s} dépends encore plus fortement que celles des bandes $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ au cation alcalin présent dans le réseau. À 75 mol% SiO_2, elle augmente par exemple d'environ 50 cm^{-1} entre les tectosilicates de Li et K. Ceci confirme les observations de Fukumi et al. (1990). Ceux-ci, en étudiant les spectres Raman des silicates d'alcalins, ont observé que la fréquence de la bande à 1050 cm^{-1} est dépendante du cation alcalin présent dans le réseau silicaté, alors que son intensité ne varie pas. Ils avaient alors proposé qu'un couplage faible d'un oxygène pontant avec un élément alcalin pouvait expliquer ces observations. Il semble donc, d'après leur étude et d'après nos données, que la bande T_{2s} « enregistre » le signal d'oxygènes BO affectés par le champ de force d'un cation alcalin présent dans le réseau.

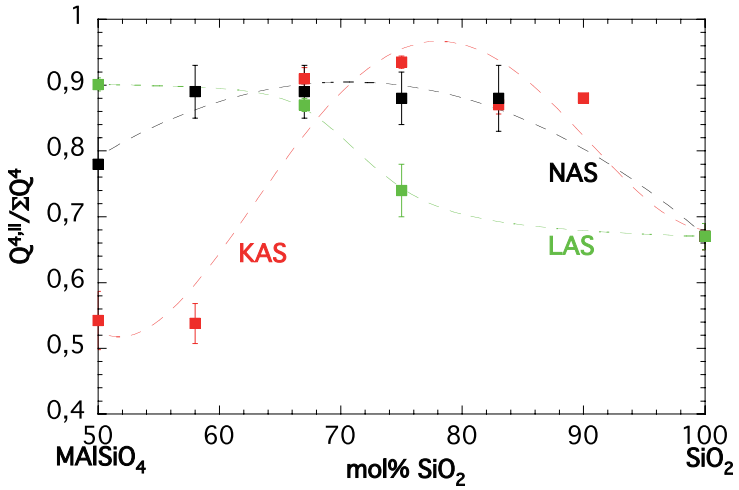


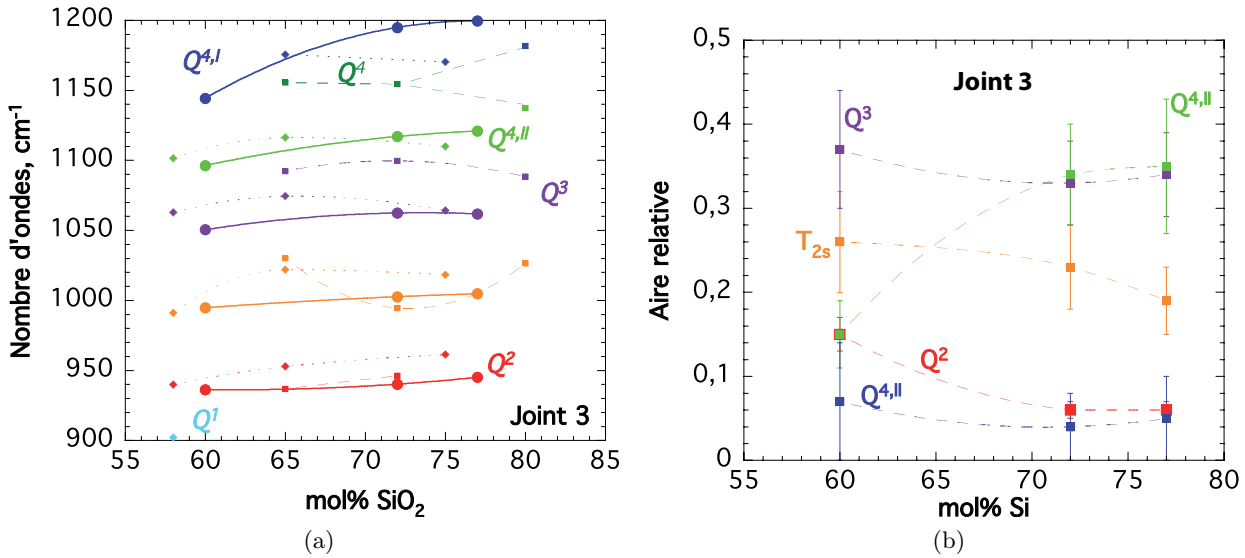
FIGURE 6.23: Rapport de l'aire de la bande $Q^{4,II}$ sur la somme des aires $Q^{4,II}+Q^{4,I}$ reporté en fonction de la teneur en silice des tectosilicates de Li, Na ou K vitreux. En bas à gauche : $MAlSiO_4$ = (Li,Na,K)$AlSiO_4$.

Les déconvolutions des bandes de vibration d'étirement des liaisons T-O des verres LA75.12, LA67.16 et LA50.25 montrent que, le long du joint 1, le réseau des tectosilicates de Li est composé principalement d'unités Q^4. Aucun signal des unités Q^3 n'est détecté, malgré la potentielle présence de NBO (Stebbins & Xu, 1997). Le silicium et l'aluminium se répartissent dans les deux sites et décrivent des variations différentes le long du joint 1 des aluminosilicates de Li, Na et K (Figs. 6.22b et 6.23). La diminution de la teneur en silice cause une augmentation du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ dans les tectosilicates de Li de 100 à 50 mol% SiO_2 (Fig. 6.23). Cette observation est différente de celle effectuée sur les tectosilicates de Na et K, montrant une diminution du rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ entre environ 70 et 50 mol% SiO_2. Ceci pourrait suggérer que l'incorporation de l'Al se fait essentiellement dans le site $Q^{4,II}$, à plus faible angle T-O-T (Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996 ; voir aussi section 5.2). On rappelera que, dans

les tectosilicates de Li, la fréquence de la bande $Q^{4,I}$ est plus élevée dans les tectosilicates de Li que celles des tectosilicates de Na et K, et *a contrario* la fréquence de la bande $Q^{4,II}$ est plus faible (Fig. 6.24a). La différence de fréquence entre les deux unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ augmente donc dans l'ordre K < Na < Li. Ceci pourrait indiquer que l'asymmétrie du mode de vibration A_1 des unités Q^4 augmente lorsque la taille du cation alcalin diminue.

Déconvolution des spectres des aluminosilicates de Li vitreux présentant un rapport Li/Al de 3 (joint 3) :

La région 850-1300 cm^{-1} du spectre Raman du verre LA77.05 présente un léger épaulement vers 940 cm^{-1}, puis un pic vers 1080 cm^{-1} et un autre épaulement vers 1200 cm^{-1}. Ce dernier n'avait pas été reporté sur les spectres bruts (voir tableau 6.7) car il était alors moins visible. Cependant, la présence d'un replat vers 1200 cm^{-1} sur le spectre brut est en accord avec l'épaulement observé sur le spectre corrigé. Ces trois éléments indiquent la présence d'au moins trois contributions formant la bande T-O. J'ai donc initialisé le modèle avec trois bandes à 940, 1080 et 1200 cm^{-1}, puis j'ai rajouté des pics de manière à diminuer significativement le χ^2 tout en gardant le minimum de bandes, comme préconisé par Mysen et al. (1982). Le meilleur résultat est donné par un modèle constitué de cinq bandes vers 940, 1000, 1060, 1120 et 1200 cm^{-1} (Fig. 6.21). Pour déconvoluer les spectres des verres LA72.07 et LA60.10, le modèle à cinq bandes a été utilisé. D'autres configurations à 3, 4 ou 6 bandes ont aussi été testées. Le modèle à cinq bandes donne une nouvelle fois les meilleurs résultats avec le minimum de bandes possible. Ces résultats sont en accord avec le modèle utilisé précedemment pour les aluminosilicates de sodium ainsi que pour les aluminosilicates de potassium vitreux dans le domaine peralcalin, ainsi qu'avec les déconvolutions des silicates et aluminosilicates de lithium effectuées par Mysen (1990).



(a) (b)

FIGURE 6.24: a) Nombres d'ondes (ronds) et b) aires relatives à la somme des aires (égale à 1) des bandes déconvolués dans la bande T-O des spectres Raman, corrigés des effets de températures et de fréquence excitatrice et normalisés, des aluminosilicates de lithium sur le joint 3. Sur la figure a), les fréquences des pics déconvolués dans les aluminosilicates de K (carrés) et de Na (diamants) le long du joint 3 sont aussi reportées.

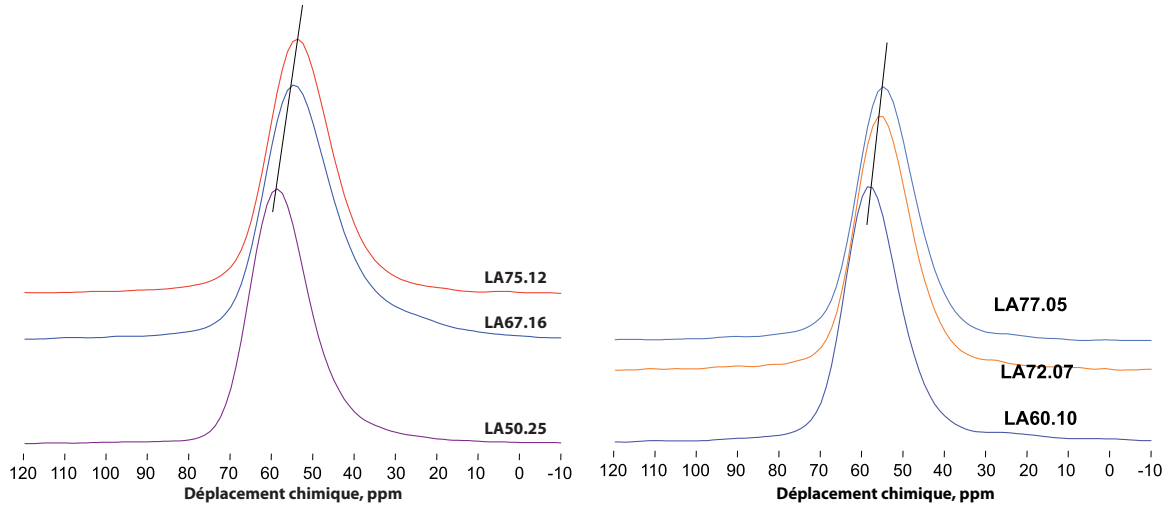
Sur les spectres Raman des aluminosilicates de Li le long du joint 3, on retrouve le signal des bandes T_{2b}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ à environ 1000, 1120 et 1200 cm^{-1}, en accord avec les déconvolutions de Mysen (1990) effectuées sur des silicates et aluminosilicates de Li (Fig. 6.21 et 6.24a). En plus de ces bandes, deux contributions sont présentes à environ 940 et 1060 cm^{-1}. D'après les travaux de Brawer and White (1975; 1977), de Virgo et al. (1980) ou de Furukawa et al. (1981), ces bandes proviennent des vibrations A_1 des unités Q^2 (940 cm^{-1}) et Q^3 (1060 cm^{-1}) respectivement. Pour les aluminosilicates d'alcalins le long du joint 3, on remarque que les fréquences des différentes bandes varient de façon assez complexe en fonction de la teneur en silice ou de la nature du cation alcalin présent dans le réseau (Fig. 6.24a). La fréquence des bandes diminue globalement en fonction de la teneur en silice, mais les variations sont moins fortes que le long du joint 1. On remarque aussi que la fréquence de la bande $Q^{4,I}$est systématiquement plus élevée dans les aluminosilicates de Li que dans les aluminosilicates de Na et de K. À 77 mol% SiO_2, elle est de environ 1200 cm^{-1} soit une fréquence proche de celle de la bande $Q^{4,I}$ dans la silice pure (1216 cm^{-1}).

Lors de la diminution du rapport Al/(Al+Li), on observe la formation d'unités Q^2 et Q^3, et donc la formation de NBO (Fig. 6.21). Ceci explique la diminution de la viscosité observée entre les compositions le long des joints 1 et 3 (Figs. 6.16a et 6.16). Les variations de la teneur en silice le long du joint 3 impactent la distribution des espèces Q^n (Fig. 6.24b). Peu de changements ont lieu entre 77 et 72 mol% SiO_2. Entre 72 et 60 mol% SiO_2, l'aire des bandes $Q^{4,II}$ diminue fortement alors que les aires des bandes Q^3 et Q^2 augmentent. Ces changements s'accompagnent d'une diminution du Tg et de la viscosité des aluminosilicates de Li le long du joint 3 lors de la diminution de la teneur en silice (Figs. 6.16a et 6.16). La diminution de la teneur en silice le long du joint 3 du diagramme LAS induit une dépolymérisation du réseau aluminosilicaté ; et une diminution de sa viscosité. Ce comportement est comparable à celui observé dans les aluminosilicates de sodium, mais différent de celui observé dans le cas des aluminosilicates de potassium où les variations de la structure du réseau en fonction de la teneur en silice le long du joint 3 semblent plus complexes.

iv) Spectroscopie RMN

Les observations Raman n'expliquent pas les variations des densités observées (Fig. 6.19). Regardons les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al acquis sur les verres (Fig. 6.25).

Ces spectres montrent que le signal RMN de l'^{27}Al est constitué d'une raie centrée entre 50 et 60 ppm sur les spectres de tous les verres. La position du maximum de la raie varie en fonction de la teneur en silice. Plus le verre est riche en silice, plus le déplacement chimique est faible, et inversement (Fig. 6.25). Pour retrouver le vrai déplacement chimique isotropique moyen δ_{iso}, qui ne correspond pas à la position observée de la raie sur les spectres RMN 1D MAS, et calculer la proportion d'Al en CN 4 et en CN 5, nous avons simulé les spectres à l'aide du logiciel DmFit (Massiot *et al.* , 2002). Les résultats sont reportés dans le tableau 6.8.



(a) (b)

FIGURE 6.25: Spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres LAS le long des joints 1 (a) et 3 (b). Le déplacement chimique est référencé par rapport à une solution $Al(NO_3)_3$. Le trait noir sur les figures représente une diminution du maximum de la raie lors de la diminution de la teneur en silice (voir texte).

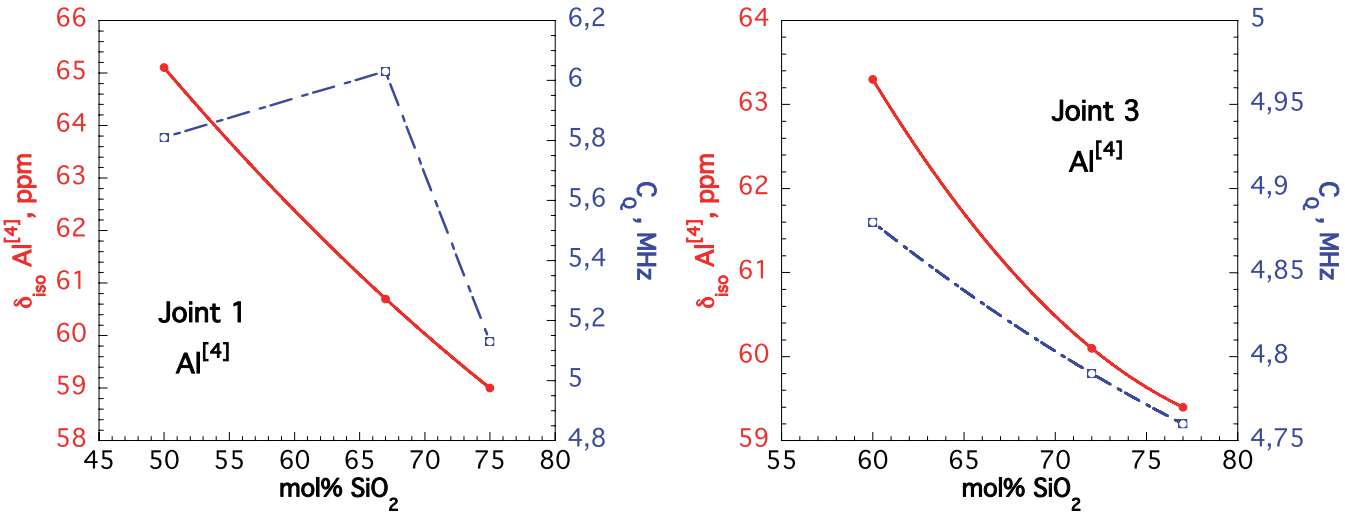
Les simulations des spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres LA50.25 et LA67.16 montrent que l'Al est à plus de 97% en CN 4 dans ces verres. Seuls 2.7 et 2.4 % d'Al en CN 5 sont détectés dans le LA50.25 et le LA67.16 respectivement. Dans le verre LA75.12, l'Al est exclusivement en CN 4 d'après les simulations (tableau 6.8). On remarque une correlation linéaire entre δ_{iso} et la teneur en silice des tectosilicates de Li le long du joint 1 (Fig. 6.26a). La C_Q de l'Al$^{[4]}$ varie non linéairement.

Produit	Al$^{[4]}$				Al$^{[5]}$			
	δ_{iso} (ppm)	δCS (ppm)	CQ (MHz)	%	δ_{iso} (ppm)	δCS (ppm)	CQ (MHz)	%
LA50.25	65.1	11.9	5.81	97.3	34	13.0	6.67	2.7
LA67.16	60.7	12.1	6.03	97.6	35	13.0	9.33	2.4
LA75.12	59.0	12.7	5.13	100	-	-	-	-
LA60.10	63.3	11.0	4.88	98.1	34	13.0	6.67	1.9
LA72.07	60.1	11.4	4.79	98.5	35	13.0	9.33	1.5
LA77.05	59.4	11.9	4.76	100	-	-	-	-

TABLE 6.8: Paramètres des modélisation des spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des aluminosilicates de Li effectuées avec le logiciel DmFit (Massiot *et al.* , 2002) avec un modèle gaussien isotropique (Le Caer & Brand, 1998). δ_{iso} : déplacement chimique isotropique moyen, δCS : largueur de la distribution de δ_{iso}, C_Q : constante de couplage quadrupolaire moyenne.

D'après les simulations des spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al, l'Al$^{[4]}$ représente 98.1, 98.5 et 100 % de l'Al total dans les verres LA60.10, LA72.07 et LA77.05 respectivement (tableau 6.8). Le déplacement chimique δ_{iso} de l'Al$^{[4]}$ diminue non linéairement en augmentant la teneur en silice le long du joint 3 (Fig. 6.26b), et la C_Q diminue linéairement.

Ces résultats montrent que l'Al est très majoritairement en CN 4 dans les aluminosilicates de Li présentant un rapport Al/(Al+Li) $\leq$ 0.5. Aucun changement fort de coordinence de l'Al n'est détecté



(a) (b)

FIGURE 6.26: Déplacement chimique moyen δ_{iso} et constante de couplage quadrupolaire C_Q de l'^{27}Al sur les spectres RMN des aluminosilicates de Li le long des joints 1 (a) et 3 (b). Voir tableau 6.8 pour les paramètres des simulations.

en fonction de la composition chimique. On remarque toutefois que plus la teneur en silice est faible, plus les proportions d'Al$^{[5]}$ détectées augmentent. Cependant, ces proportions et leurs variations sont très faibles, de l'ordre du pourcent à plus de 50 mol% SiO_2.

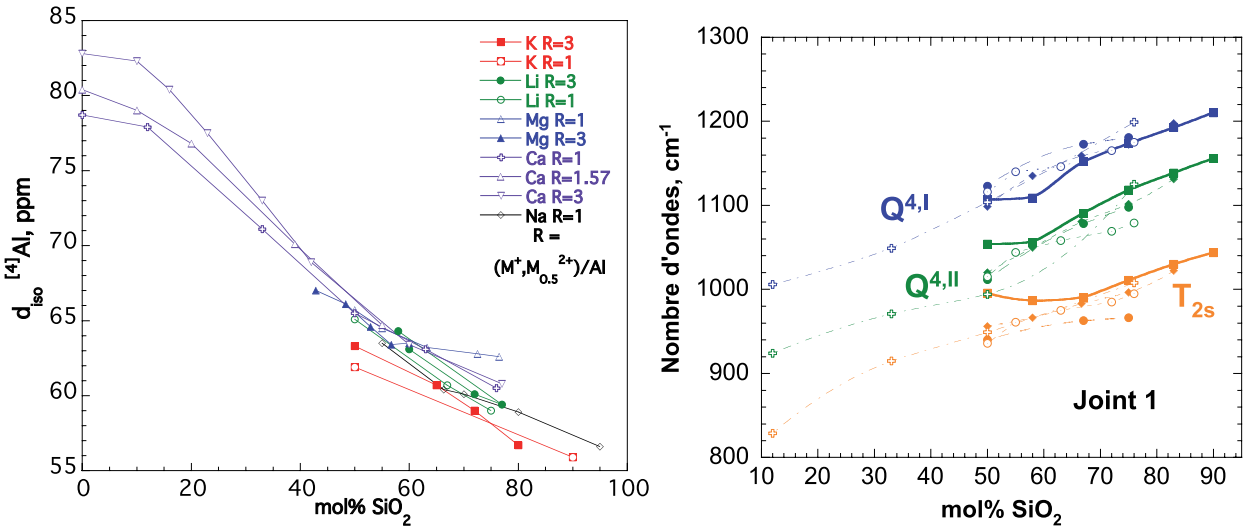
6.6.2 Discussion

La structure des aluminosilicates de lithium, comme celle des aluminosilicates de potassium et de sodium, est fortement dépendante du rapport Al/(Al+Li). L'aluminium est incorporé en CN 4 dans le réseau silicaté, comme le montre les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres LA60.10, LA72.07, LA77.05, KA80.05, KA72.07 et KA65.09 (Figs. 6.15 et 6.25). Les propriétés rhéologiques des aluminosilicates de lithium dans le domaine peralcalin sont relativement proches de celles des aluminosilicates de sodium, comme le montrent les variations du Tg le long du joint 3 (Fig. 6.16). Les aires Raman des différentes espèces Q^n ne sont cependant pas comparables entre les deux systèmes, car les sections efficaces des bandes attribuées aux différentes espèces Q^n varient en fonction de la nature du cation alcalin présent dans le réseau (Fukumi *et al.* , 1990; Mysen, 1990). Ceci nous empêche donc de faire une comparaison directe des différentes proportions d'espèces Q^2, Q^3 et Q^4 entre les aluminosilicates de Li, Na et K. Le réseau des aluminosilicates de K semble toutefois quelque peu différent, et surtout leurs propriétés rhéologiques varient d'une manière particulière avec une augmentation de la viscosité observée en diminuant la teneur en silice le long du joint 3.

Le long du joint 1 des diagrammes LAS et KAS, les espèces Q^4 sont réparties dans deux sites différents. Les proportions de ces deux sites semblent varier de façon complexe en fonction du cation alcalin présent dans le réseau (Fig. 6.23). L'aluminium est essentiellement présent en CN 4 (Figs. 6.15 et 6.25, voir aussi chapitre 4). Dans le cas des tectosilicates de Li, une faible proportion (environ 2.5 %) d'Al$^{[5]}$ est détectée sur les spectres RMN 1D MAS de l'^{27}Al des verres LA50.25 et LA67.16 (Fig. 6.25).

La viscosité des tectosilicates d'alcalins varie en fonction du cation compensateur de charge présent dans le réseau (Fig. 6.16). Plus son rayon ionique est élevée, plus la viscosité augmente. On remarquera que cet effet est non linéaire. En effet, l'augmentation de la Tg est plus forte entre les tectosilicates de Na et de K, que entre les tectosilicates de Li et de Na (Fig. 6.16), alors que la différence de champ de force ionique est plus élevée entre les ions Na^+ et Li^+ que entre les ions Na^+ et K^+.

L'un des points particuliers que nous avons soulevé lors de l'analyse des densités des aluminosilicates d'alcalins est la variation particulère des densités des verres en fonction du rapport M/Si (avec M = Li, Na, K). Les densités des silicates et aluminosilicates de Na et de K sont directement correlées aux variations du rapport M/Si (Fig. 6.19). Ceci suggère que, lors de l'introduction d'Al_2O_3 dans le réseau, les variations de densité causées par la transformation des espèces Q^n en espèces Q^{n+1} (voir chapitre 4) sont toujours compensées par des changements équivalents dûs aux tétraèdres AlO_4. Ceci est en accord avec l'introduction de l'Al dans le réseau des aluminosilicates de Na en espèces $Q^4_{(4Si)}$ (un tétraèdre AlO_4 connecté à 4 tétraèdes SiO_4), comme nous l'observé avec la RMN de l'Al^{27} dans le verre NA75.02 par exemple (voir section 4.2, ainsi que Engelhardt *et al.* , 1985; Mysen, 1990; Neuville *et al.* , 2006).



(a) (b)

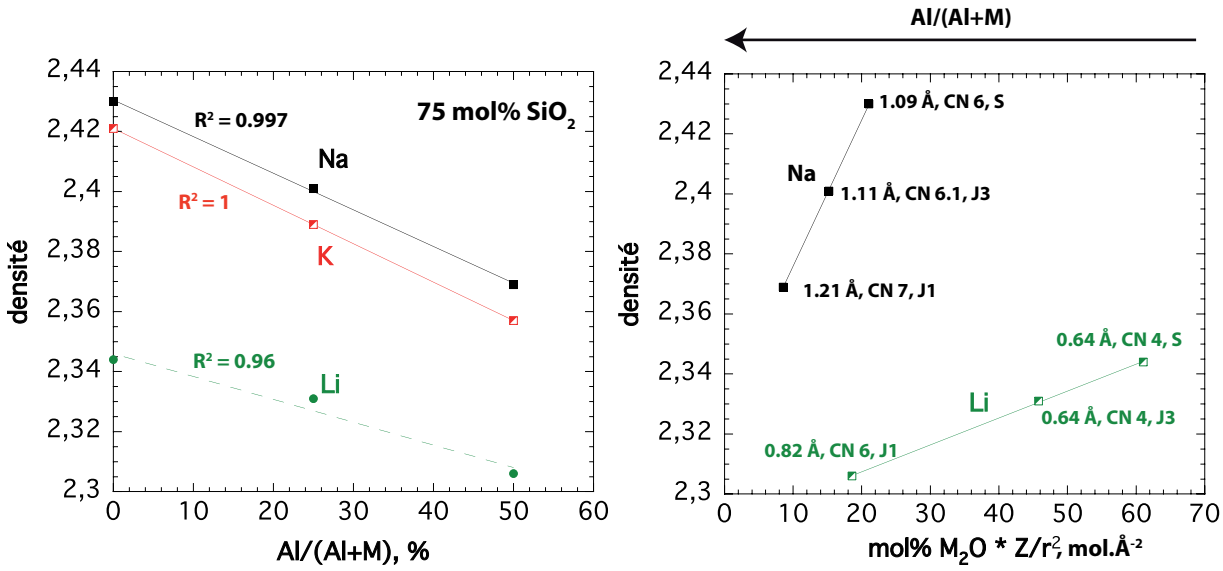
FIGURE 6.27: a) déplacement chimique moyen δ_{iso} (ppm) de l'$Al^{[4]}$ en fonction de la teneur en silice (mol%) dans les diagrammes LAS (vert), NAS (noir), KAS (rouge) ainsi que dans les aluminosilicates de Ca (violet) et Mg (bleu) vitreux. R indique la proportion entre alcalin/alcalino-terreux et aluminium. b) Nombres d'ondes des bandes T_{2s} (orange), $Q^{4,II}$ (vert) et $Q^{4,I}$ (bleu) formant l'enveloppe de vibration d'étirement des liaisons T-O au sein des unités Q^4 le long des joints 1 des diagrammes LAS (ronds), NAS (diamants), KAS (carrés) ainsi que du joint 1 des aluminosilicates de Ca (croix) et Mg (ronds vides) vitreux. Données des diagrammes MAS et CAS de Neuville *et al.* , 2006, 2008a, et données de δ_{iso} sur le diagramme NAS de Neuville (non publiées).

D'après Neuville et al. (2008a), lorsque mol% SiO_2 > 45 %, les variations relativement linéaires du δ_{iso} de l'$Al^{[4]}$ en fonction de la teneur en SiO_2 des aluminosilicates d'alcalinoterreux (diagrammes CaO-Al_2O_3-SiO_2 : CAS ; et MgO-Al_2O_3-SiO_2 : MAS) s'explique par la substitution Si/Al dans les tétraèdres TO_4 (voir figure 6.27a). À plus de 45 mol% SiO_2 l'$Al^{[4]}$ est donc essentiellement en espèces

Q^4 dans les aluminosilicates d'alcalinoterreux. Ceci est en accord avec les résultats Raman, montrant une diminution régulière des fréquences des bandes T_{2s}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ pour ces compositions (Fig. 6.27b ; Neuville *et al.* , 2008a). Si l'on reporte nos données sur les figures 6.27a et 6.27b, on observe que les aluminosilicates de Li et de Na suivent relativement bien la tendance globale dessinée par les données des compositions MAS et CAS. On observe cependant que les δ_{iso} des aluminosilicates de K sont systématiquement inférieurs aux données sur les autres diagrammes (Fig. 6.27a). De plus, on remarque que les bandes Raman T_{2s}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ des tectosilicates de K sont a des fréquences différentes, et ce particulièrement en dessous de 67 mol% SiO_2 (Fig. 6.27b). Comparativement aux autres compositions, les δ_{iso} faibles des compositions potassiques pourraient indiquer des angles intertétraédriques plus ouverts (Stebbins *et al.* , 1992). Ceci serait en accord avec les fréquences généralement plus élevées des bandes de vibrations d'étirements des liaisons T-O des tétraèdres Q^4 (Fig. 6.27b ; Sen & Thorpe, 1977; Seifert *et al.* , 1982). Cet effet semble particulièrement marqué à des teneurs en silice inférieures à 60 mol%, dans les verres NAK58.21.21 et NAK50.25.25, où nous avons observé notamment une très forte proportion d'anneaux D_2 avec la spectroscopie Raman, et une potentielle présence de $Q^4_{(0Al)}$ ou de $Q^4_{(1Al)}$ dans le verre NAK50.25.25.

Dans tous les cas, à plus de 50 mol% SiO_2, les spectroscopies Raman et RMN montrent que l'Al entre préférentiellement dans des espèces Q^4 en substitution au Si dans les tectosilicates d'alcalins et d'alcalinoterreux (Figs. 6.27a et 6.27b).

Vu par la RMN, l'Al est très majoritairement en CN 4 dans les aluminosilicates de Li vitreux présentant un rapport Al/(Al+Li) $\leq$ 0.5. Les variations observées lorsque la densité est reportées en fonction du rapport Li/Si ne peuvent donc pas être expliquées par des changements de coordinence de l'Al. Pour les aluminosilicates de Li vitreux, les variations des densités causées par des changements des proportions des différentes espèces Q^n ne sont pas compensées par les variations induites par la présence d'AlO_4. En reportant les densités des verres de Li, Na et K contenant 75 mol% SiO_2 en fonction du rapport Al/(Al+M), on observe une correlation linéaire entre densité des verres Na et K et rapport Al/(Al+M) (Fig. 6.28a). Cette correlation est moins bonne pour les verres contenant du Li. Faisons maintenant une hypothèse : le changement de CN du Na de 6 dans les silicates à 7-8 dans les tectosilicates vitreux doit avoir un effet sur la densité. Cet effet doit cependant être faible, car les densités sont globalement fonction du rapport Na/Si (Doweidar, 1998). Essayons maintenant, pour les mêmes compositions représentées dans la figure 6.28a, de représenter la densité en fonction de la proportion molaire de Na_2O multiplié par la force de champ ionique du Na Z/r^2. Pour faire le calcul, partons d'une valeur de 1.09 Å pour le rayon ionique r du Na dans les silicates (CN 6), et de 1.21 dans les tectosilicates vitreux (CN 7). Pour la composition intermédiaire, qui présente un rapport Al/(Al+M) de 0.5, posons d'abord $r = (1.09 + 1.21)/2$. On obtient alors une droite avec un coefficient de correlation de 0.989. On peut alors ajuster le CN de la composition intermédiaire pour avoir le meilleur résultat, qui est obtenu avec un r = 1.11 Å pour la composition intermédiaire (Fig. 6.28b). La correlation entre la densité et %mol M_2O/r^2 est alors de 0.9999. Effectuons le même exercice pour le Li. En reportant la densité en fonction de %mol M_2O/r^2 avec r constant, les résultats ne sont pas bons. Le rayon ionique du Li ne semble donc pas constant entre les silicates et les aluminosilicates. D'après l'étude RMN de Xu & Stebbins (1995), il semble que le Li soit plutôt en CN 4 à 5 dans les silicates vitreux. Effectuons le calcul en partant de l'hypothèse que le Li est en CN 4 dans les silicates



(a) (b)

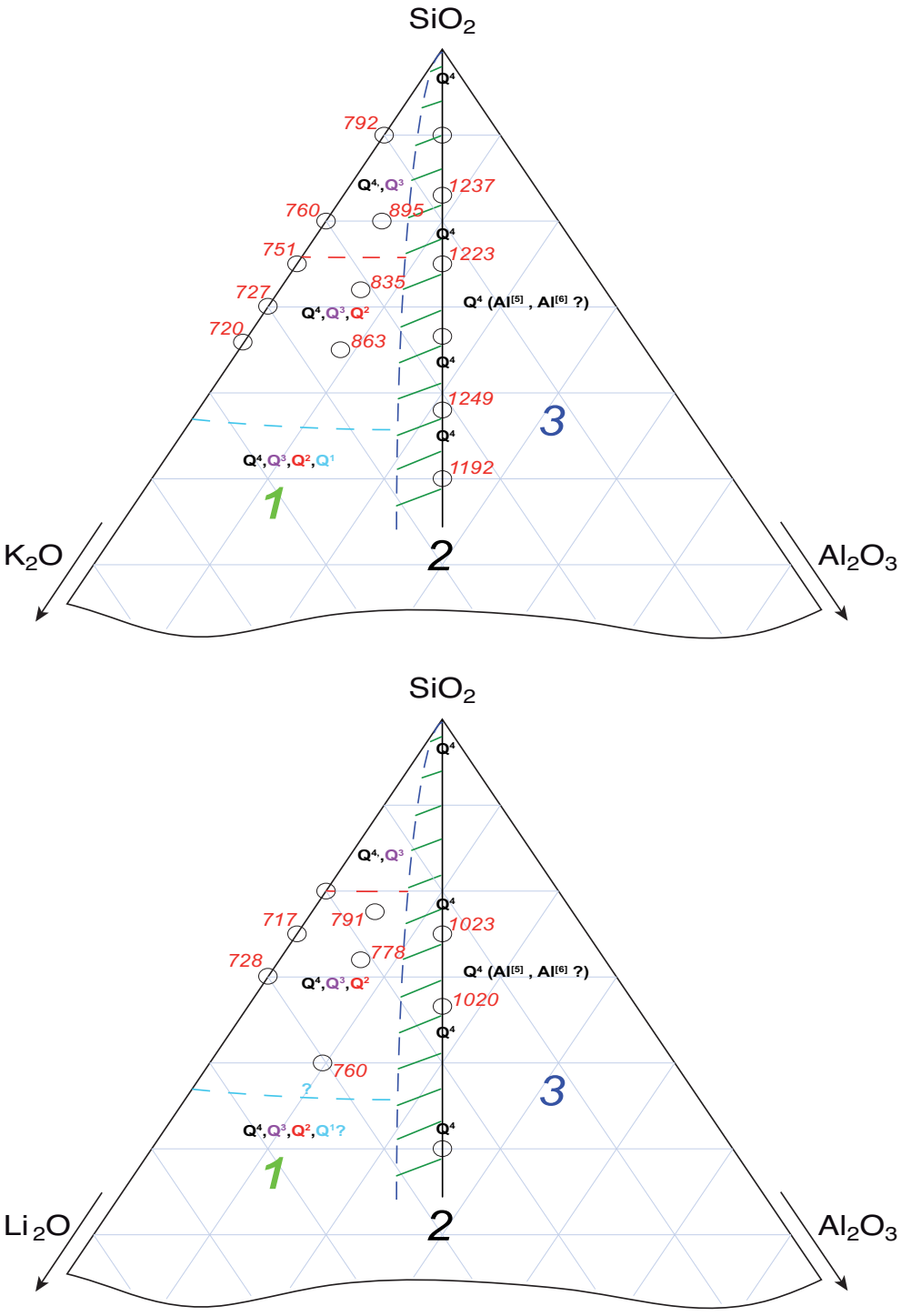
FIGURE 6.28: a) Densité des verres contenant 75 mol% SiO_2 en fonction de leur rapport Al/(Al+M) (%) ; b) densité en fonction de la proportion molaire en élément alcalin multipliée par sa force de champ ionique Z/r^2. Attention, les variations en fonction du rapport Al/(Al+M) sont inversées dans cette représentation. Les droites sont des ajustements linéaires. Dans la figure a), les facteurs de correlation R^2 sont reportés. Rayons ioniques d'après Whittaker & Muntus (1970).

vitreux, et plutôt en CN 6 dans les tectosilicates vitreux. En effectuant le calcul, on remarque alors que si l'on fixe r à 0.64 Å dans les silicates et aluminosilicates vitreux le long du joint 3, et r à 0.82 Å pour les tectosilicates, on a alors une relation linéaire entre densité et %mol M_2O/r^2 (Fig. 6.28b). Le coefficient de correlation de cette relation est de 0.9996.

Les données de densité suggèrent donc un changement de CN du Li entre les silicates et les aluminosilicates d'alcalin. On remarquera que, d'après notre modèle, les CN du Li et du Na évoluent surtout entre le joint 3 et le joint 1. Nous avons testé ce modèle simpliste pour répondre aux questions posées lors de l'analyse des densités des aluminosilicates de Li, montrant plusieurs tendances en fonction du rapport Li/Si contrairement aux aluminosilicates de Na et de K. Il ne permet cependant pas de donner des réponses à propos des variations des différentes tendances en fonction du rapport Li/Si. En effet, même en remettant à l'échelle le rapport Li/Si en fonction du rayon ionique supposé du Li, que nous avons déterminé dans la figure 6.28b, ces tendances sont toujours observées. Elles ne proviennent pas d'un changement de CN de l'Al et ne sont pas expliquées par le changement de CN du Li.

6.7 Conclusion

Les résultats obtenus le long des joints 1 et 3 des aluminosilicates de potassium et de lithium montrent que leur structure et propriétés sont différentes de celles des aluminosilicates de sodium. La figure 6.29 synthétise les données structurales et rhéologiques obtenues sur les diagrammes KAS et LAS lors de cette thèse.



Voir légende page suivante

FIGURE 6.29: Compilation des données structurales et rhéologiques des données obtenues sur les diagrammes KAS (a) et LAS (b) de cette étude et de Maekawa *et al.* (1991a). Ronds : verres étudiés (données de Tg de KS66, KS70 et KS90 de Poole, 1949 ; KS80, LS66 et LS80 : Neuville, données non publiées). Les Tg (K) sont représentés en rouge à côté des symboles des compositions. **1** : Domaine peralcalin ; **2** : joint tectosilicate ; **3** : domaine peralumineux. Traits pointillés rouge et bleu ciel : respectivement limite supérieure de formation des espèces Q^2, et limite supérieure supposée de formation des Q^1. En pointillés bleu foncé : début supposé de transformation des Q^{n-1} en Q^4 à l'approche du joint tectosilicate (trait plein noir). Cette transformation a lieu dans la zone marquée par des tirets verts. Voir annexes pour les données rhéologiques sur le verre KA75.00 (KS3).

Les variations des propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalin fondus sont fortement dépendantes du cation alcalin présent dans le liquide. En effet, la viscosité des aluminosilicates de potassium est systématiquement supérieure à celle des aluminosilicates de sodium, qui à son tour est systématique supérieure à celle des aluminosilicates de lithium (Fig. 6.30). Il semble que cet effet résulte de couplages AlO_4^--M^+ différents. Le long du joint 3, les C_Q de l'Al^{27} des aluminosilicates et K vitreux sont plus faibles que ceux des aluminosilicates de Li vitreux (voir tableaux 6.5 et 6.8). Il semble donc que l'interation AlO_4^--K^+ soit plus faible que l'interaction AlO_4^--Li^+. On peut alors proposer que le K^+ affecte moins les liaisons Si-O-Al que le Li^+. Ceci pourrait expliquer en partie les différences de viscosité entre ces compositions.

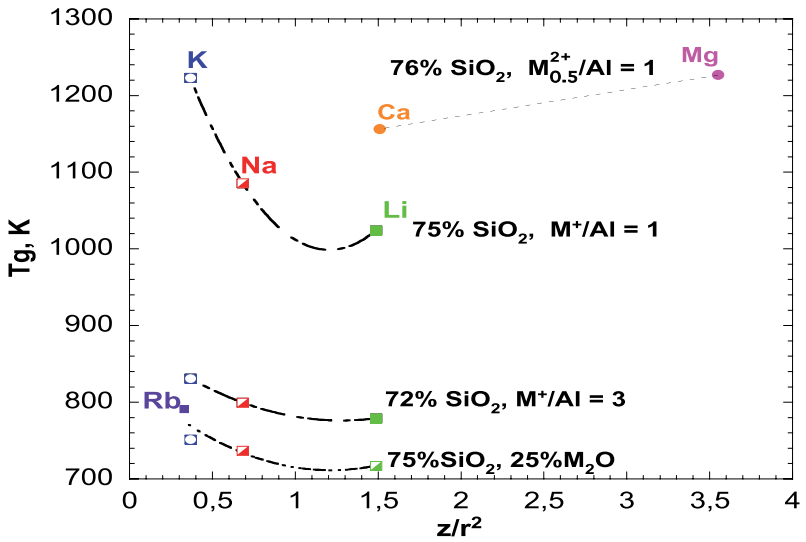
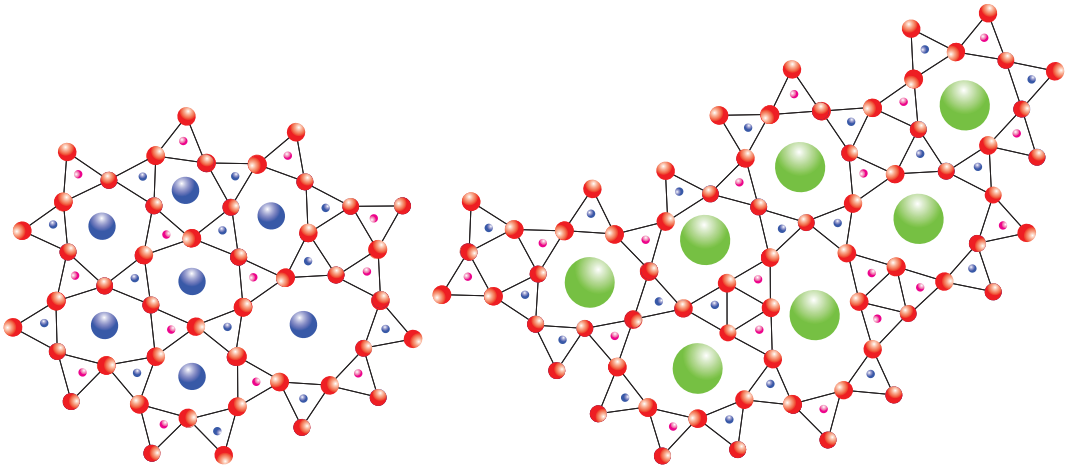


FIGURE 6.30: Tg (K) en fonction du champs de force ionique Z/r^2 des éléments $M^+ = Li^+$, Na^+, K^+, Rb^+ et $M_{0.5} = Ca^{2+}$ et Mg^{2+} vers 75 mol% SiO_2 [rayon d'après Whittaker & Muntus (1970) pour des CN de $Li^+ = 6$; $Na^+ = 7$; $K^+ = 10$; $Rb^+ = 10$; $Ca^{2+} = 7$; $Mg^{2+} = 6$]. $LiAlSi_3O_8$: Neuville, données non publiées. $RbSi_3O_7$ et LS3 : Mazurin *et al.* (1987). Le Tg du LS3 provenant de mesures calorimétriques a été diminué de 20° pour pouvoir être comparé aux données de Tg de viscosité, d'après les recommendations de Neuville *et al.* (2010). Les courbes pointillées entre les données sont des interpolations polynomiales servant de guides pour les yeux.

Romano et al. (2001) ont observé une augmentation des viscosités d'aluminosilicates $MAlSi_3O_8$ (avec M = Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$) dans l'ordre $Li < Na < Ca < Mg < K$ qu'ils ont attribué aux effets combinés du couplage M-Al et de la distribution Si-Al. Lorsque l'on regarde les Tg des compositions alcalines et alcalino-terreuses contenant 75 mol% SiO_2, on observe bien une augmentation des Tg selon l'ordre $Li < Na < Ca < Mg < K$. Ceci confirme donc les observations de Romano et al. (2001). En revanche, lorsque les Tg des différentes compositions sont reportées en fonction du rapport Z/r^2, on observe un comportement différent entre aluminosilicate d'alcalin et d'alcalino-terreux. Une correlation inverse entre Tg et Z/r^2 est observée pour les alcalins. Les éléments alcalino-terreux ne suivent pas la même tendance, ceci étant sans doute induit par leurs charges électroniques formelles et leurs coordinences différentes de celles des éléments alcalins.

L'Al^{3+} est essentiellement présent en CN 4 dans les aluminosilicates d'alcalins, et il est incorporé dans les unités les plus polymérisés Q^4 du réseau. L'ajout d'Al dans un silicate d'alcalin produit donc une forte augmentation des Tg (Figs. 6.29 et 6.30 ; Taylor & Rindone, 1970; Shelby, 1978). Ceci s'accompagne d'un changement de rôle des éléments alcalins, modificateurs de réseau dans les silicates et compensateurs de charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$ dans les compositions tectosilicatés [Voir article Le Losq *et al.* (Submitted) de la section 4.2 et aussi Mysen (1990); Mysen *et al.* (2003); Lee & Stebbins (2009)].



(a) (b)

FIGURE 6.31: Schéma en 2D de l'effet de la taille du cation alcalin sur le réseau aluminosilicaté d'un tectosilicate vitreux. a) Lorsque le cation est petit, il est assez facile de l'assimiler dans des anneaux à 6 tétraèdres dont les intersections impliquent un seule tétraèdre en générale ; b), en augmentant la taille du cation et des anneaux, une petite proportion d'anneaux à 3 tétraèdres est alors formée pour permettre l'interconnection des plus grands anneaux. En rouge : O ; en violet : Si ; en bleu, petits atomes : Al ; en bleu, grands atomes : Na^+ ; en vert : K^+. On remarquera le nombre plus élevé de liaisons Si-O-Si et Al-O-Al dans b) par rapport à a). Une potentielle présence des ions K^+ dans des chenaux n'est pas visible en 2D.

L'influence de la force de champ ionique des alcalins z/r^2 et du couplage M^+-Al^{3+} sur les propriétés des aluminosilicates fondus est très forte. La taille des éléments alcalins semble contrôler leur mobilité

dans le réseau (Si,Al), ainsi que l'organisation de celui-ci. Sur le joint tectosilicate, les données obtenus indiquent de plus que la distribution Si-Al semble devenir hétérogène dans le cas des aluminosilicates de K. Les données Raman suggèrent que ce cation distord le réseau (Si,Al), un effet déjà observé par McMillan et al. (1998) dans les aluminosilicates de Rb et Cs. Pour rentrer dans le réseau (Si,Al), le cation K^+ forme des cages d'oxygène plus grandes que le Na^+ par exemple (Fig. 6.31), comme en atteste son CN plus élevé dans le cristal d'Orthoclase que dans l'Albite par exemple (Brown Jr *et al.* , 1995), ainsi que l'augmentation de la fréquence de la bande Raman T-O, traduisant une augmentation de l'angle intertétraédrique T-O-T moyen lors de la substitution de Na par K (Fig. 6.32 ; voir aussi l'article Le Losq & Neuville, 2012 à la section 5.2). Par effet de compensation, des petits anneaux sont créés (Figs. 6.31 et 6.32). D'après la correlation entre l'apparition du signal D_2^{SiSiSi} d'anneaux à trois tétraèdres (Si,Si,Si) dans les spectres Raman et l'observation d'espèces $Q^4_{(mAl)}$ avec $mAl < 4$ dans les spectres RMN ^{29}Si du verre NAK50.25.25 ($KAlSiO_4$), il semble que les tétraèdres SiO_4 se concentrent dans ces petits anneaux à trois tétraèdres. Dans tous les cas, ces deux observations spectroscopiques traduisent une forte proportion de liaisons Si-O-Si dans les tectosilicates de potassium. Par effet de compensation, dans les compositions pauvres en silice, une proportion de liaisons Al-O-Al, non négligeable, doit être présente entre les tétraèdres formant les « grands » anneaux. Cette idée est en accord avec une compensation de la charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$ par le cation alcalin au centre de ces grands anneaux (Fig. 6.31). Ceci pourrait de plus traduire la présence du K^+ dans des chenaux 3D similaires à ceux suggerés par Greaves (1981; 1985; 1989) et observés sur les simulations numériques ou par microscopie AFM par exemple (Cormack, 1998; Meyer *et al.* , 2004; Kargl & Meyer, 2008; Frischat *et al.* , 2004). Comme déjà souligné au chapitre 5, on doit toutefois prendre garde à ce que, dans notre cas, et contrairement aux études citées ci-avant, nous n'avons pas la présence d'éléments modificateurs de réseau dans des chenaux mais la présence de cations compensateurs de charge de l'Al. Dans leur revue de la structure des verres, Greaves & Ngai (1995) indiquent que la structure des tectosilicates répond au CCRN, le « Compensated Continuous Random Network » ou en français réseau aléatoire continu compensé (voir aussi Greaves & Sen, 2007). Les données présentées dans cette thèse tendent à montrer que les tectosilicates de K peuvent être décrits par ce modèle, qui implique une ségrégation des cations compensateurs de charge (Greaves & Ngai, 1995). La distribution des cations (Si,Al) dans le cas des tectosilicates d'alcalin est en effet influencée par la taille de l'élément alcalin compensateur de charge. De plus, la structure des tectosilicates de K^+ semble constituée de deux sous-réseaux, un riche en ions Al^{3+} et K^+ et l'autre plus riche en Si^{4+}. L'individualisation de ces deux sous-réseaux semble dépendante de la taille de l'élément. Sur les spectres Raman des tectosilicates d'alcalins, on remarque dans ce sens que les augmentations des intensités des pics D_1, D_2, Boson et d'un petit pic vers 300 cm^{-1}, et de la fréquence de la bande T-O (et donc de l'angle intertétraédrique) (Fig. 6.32), sont correlées avec l'augmentation des Tg des tectosilicates fondus dans l'ordre Li < Na < K.

L'apparition de deux sous-réseaux ainsi que l'augmentation de la concentration en liaisons Si-O-Si semble alors influencer les propriétés rhéologiques des tectosilicates fondus. Pour rendre compte de ce phénomène, le modèle CCRN semble donc adéquat (Greaves & Ngai, 1995; Greaves & Sen, 2007). Il est potentiellement formé de chenaux, comme le suggèrent les données sur les tectosilicates de K^+ où la microségrégation du K^+ est évidente. L'Al et le Si ne vont pas être répartis aléatoirement dans ce réseau. Pour les tectosilicates de Na, l'évitement des liaisons Al-O-Al est élevé (Lee & Stebbins,

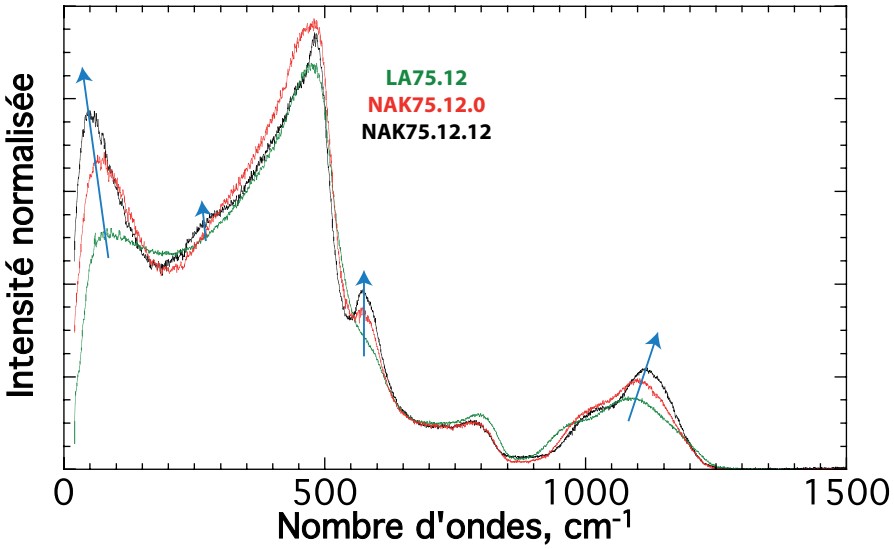


FIGURE 6.32: Spectres Raman des tectosilicates de Li (LA75.12, vert), Na (NAK 75.12.0, rouge) et K (NAK75.12.12, noir) contenant 75 mol% SiO_2. Les spectres ont été normalisés à leur aire totale. Les flèches bleues marquent les évolutions les plus flagrantes observées en allant dans l'ordre Li, Na et K.

1999, 2000). Ceci peut potentiellement, comme nous l'avons vu au chapitre 4, influencer l'entropie de configuration des verres à Tg (Richet *et al.* , 1990). En première approximation, l'ordre (Si,Al) doit aussi être élevé dans les tectosilicates de Li. En substituant le Na par le K, l'apparition d'un ordre à moyenne distance induit une minimisation de l'énergie du système plus élevée que l'évitement des liaisons Al-O-Al. En ce sens, on peut proposer que ceci explique l'entropie de configuration à Tg plus faible du verre d'orthose $KAlSi_3O_8$ en comparaison de celle du verre d'albite $NaAlSi_3O_8$ (Richet & Bottinga, 1984; Richet, 1984, voir aussi chapitre 5). Ceci implique que l'extension de l'ordre à moyenne distance diminue l'entropie de configuration à Tg d'un verre.

Dans les compositions peralumineuses, où la proportion d'alumine excède la proportion d'élément alcalin, nous avons remarqué dans les compositions sodiques la présence d'Al en CN 5 dans les verres. On notera de plus que nous avons aussi détecté une faible quantité d'Al en CN 5 dans les tectosilicates de Li. Les résultats de RMN à haute température sur les aluminosilicates de sodium présentés au chapitre 4 montrent une augmentation de la proportion d'Al en CN 5 à haute température dans les tectosilicates de Na et des liquides peralumineux. Cet $Al^{[5]}$ semble jouer un rôle de formateur de réseau proche de Tg, et d'espèce transitoire à haute température dans les compositions fortement polymérisées (Neuville *et al.* , 2008b). Bien que nous n'ayions pas de données sur les tectosilicates de K et de Li, l'observation de la formation d'$Al^{[5]}$ dans les tectosilicates de Ca, de La et de Y (Florian *et al.* , 2007; Neuville *et al.* , 2008b) suggère que ce processus soit commun à tous les aluminosilicates dont le degré de polymérisation est élevé.

Pour conclure, nous invitons le lecteur à assister à un test simple. Nous venons de voir que les variations du rapport Z/r^2 sont correlées avec les variations des Tg des compositions alcalines. D'après les hypothèses permettant d'expliquer les variations des Tg lors du mélange Na/K dans les tectosilicates fondus, il semble que, lors de la substitution du Na par le K, ce dernier soit tout d'abord incorporé dans

les vides du réseau Si-Al-Na-O. Puis, à partir d'une certaine proportion (pour un rapport $K/(K+Na) \simeq 60\%$ d'après nos données), il semble que l'apparition du réseau [Si-O][Si-O-Al-K], constituée de deux sous-réseaux, se produise (Voir chapitre 5). Cette hypothèse implique potentiellement :

- un CN du K^+ différent lorsque celui-ci est dans les « vides » du réseau ou dans les chenaux ;
- peut être un changement de CN du Na^+en fonction du rapport K/(K+Na).

Pour tester ceci, nous avons essayé de reporter les Tg normalisés en fonction du rapport Z/r^2 moyen des verres. Nous avons vu au chapitre 5 que le CN du Na^+ était d'environ 6-8 dans les tectosilicates, et celui du K^+ d'environ 9-10. Nous prendrons donc comme CN de base des valeurs de 7 pour le Na^+ et 10 pour le K^+, ainsi que leurs valeurs respectives de rayon ionique (Tableau 6.9).

Élement	CN	rayon ionique (Å)
Na^+	6	1.10
Na^+	7	1.21
Na^+	8	1.24
K^+	7	1.54
K^+	10	1.67

TABLE 6.9: Rayons ioniques en fonction du CN du Na^+ et du K^+. Données de Whittaker & Muntus (1970).

Comme premier test, j'ai posé :

$$(Z/r^2)_{moyen} = (1-x) \times (Z/r^2)_{Na^{[7]}} + x \times (Z/r^2)_{K^{[10]}} \, , \tag{6.1}$$

avec $(Z/r^2)_{Na^{[7]}}$ la force de champs ionique du Na en CN 7, $(Z/r^2)_{K^{[10]}}$ celle du K en CN 10, et x le rapport $K/(K+Na)$. En faisant ceci, nous obtenons une représentation similaire des Tg. Maintenant, supposons que lors de la substitution, le K^+ soit tout d'abord incorporé en CN 7 dans les volumes libres du réseau Si-Al-O-Na jusqu'à environ $x = 50\%$, puis ensuite uniquement en CN 10. On voit alors une légère déviation des Tg (Fig. 6.33). Ceci indique donc que des changements de CN du Na et du K pourraient expliquer les variations particulières observées des Tg lors des variations du rapport x. En testant manuellement d'autres paramètres, il semble qu'un changement de CN du K^+ de 7 à 10 lors de son incorporation se produise, mais aussi un changement de CN du Na^+ de 7 à 6.

En allant plus loin dans notre raisonnement, on peut faire varier les proportions de K et Na dans les CN 6, 7 et 10 en fonction du rapport x. En ajustant manuellement ceci, nous avons réussi à améliorer fortement la corrélation entre Tg et $(Z/r^2)_{moyen}$ jusqu'à obtenir des résultats presque linéaires. La corrélation est significative à plus de 99% dans tous les cas. Nous avons calculé le $(Z/r^2)_{moyen}$ comme étant égal à :

$$\begin{aligned} (Z/r^2)_{moyen} &= \%Na^{[6]} \times (Z/r^2)_{Na^{[6]}} + \%Na^{[7]} \times (Z/r^2)_{Na^{[7]}} \\ &\quad + \%K^{[7]} \times (Z/r^2)_{K^{[7]}} + \%K^{[10]} \times (Z/r^2)_{K^{[10]}} \, , \end{aligned} \tag{6.2}$$

avec les proportions $\%Na^{[6]}$, $\%Na^{[7]}$, $\%K^{[7]}$, $\%K^{[10]}$ déterminées à partir du rapport $K/(K+Na)$ et en ajustant manuellement les rapports $Na^{[6]}/Na^{[7]}$ et $K^{[7]}/K^{[10]}$ comme montré dans la figure 6.34. On

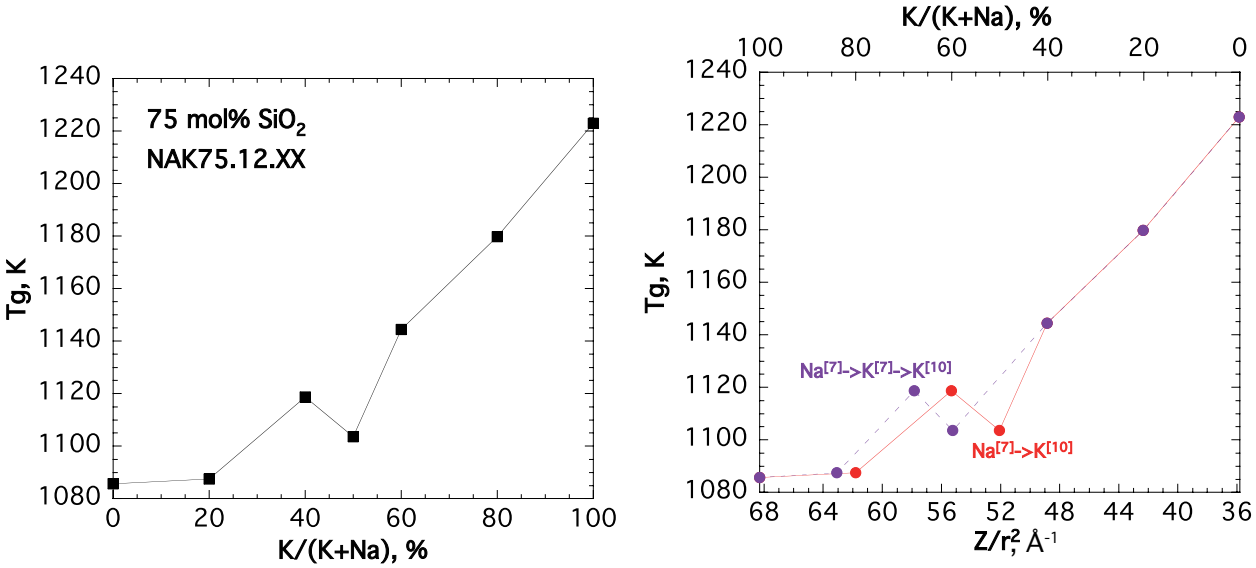


FIGURE 6.33: a) Tg (K) du mélange albite-orthose fondus en fonction du rapport K/(K+Na) (%) ; b) Test de l'effet de la substitution $Na^{[7]} \rightarrow K^{[10]}$ et $Na^{[7]} \rightarrow K^{[7]} \rightarrow K^{[10]}$ sur la représentation du Tg, ronds rouge, rond plein : Tg (K) en fonction du $(Z/r^2)_{moyen}$ calculé avec une substitution linéaire $Na^{[7]}$-$K^{[10]}$; ronds violets : Tg (K) en fonction du $(Z/r^2)_{moyen}$ calculé avec une substitution $Na^{[7]}$-$K^{[7]}$-$K^{[10]}$ (voir texte). Les courbes sont des guides pour les yeux, reliant juste les données entre elles.

voit alors une variation quasiment linéaire des Tg des séries NAK83.8.X, NAK75.12.XX, NAK58.21.XX et NAK50.25.XX en fonction du rapport $(Z/r^2)_{moyen}$.

On peut aussi normaliser les Tg de chaque série de verres à leur pôle sodique, et on observe une nouvelle fois une variation linéaire du Tg/Tg_{Na} en fonction du rapport $(Z/r^2)_{moyen}$ presque indépendante de la teneur en silice (Fig. 6.34). Ces observations confortent le modèle CMRN pour les aluminosilicates de potassium, et le mélange de deux réseaux différents lors de la substitution du Na par le K dans les tectosilicates d'alcalins. Les calculs effectués indiquent que le Na passe d'un CN 7 à un CN 6 pour un rapport $K/(K+Na)$ supérieur à 20-30%. Le passage du K en CN 10 pour un rapport $K/(K+Na)$ supérieur à 60% marque bien le changement de comportement : en dessous de $K/(K+Na) = 60\%$, le K^+ est incorporé dans les vides du réseau Si-Al-Na-O, et au dessus, il change de coordinence, et est incorporé dans un réseau [1] [Si-O][Si-Al-O-K], pouvant être décrit par le modèle CCRN où le K^+ est présent dans des chenaux. On remarque que le changement de coordinence du K^+ semble intervenir au moment où nous observions la plus forte augmentation de la viscosité lorsque celle-ci était représentée en fonction du rapport $K/(K+Na)$ (voir par exemple Fig. 6.33). Les fluctuations particulières des viscosités observées pour un rapport $K/(K+Na)$ compris entre 20 et 60% semblent, quant à elles, provenir du changement de CN du Na^+.

Ces changements de coordinence créent donc des variations non linéaires des viscosités, mais lorsque les Tg sont reportées de façon adéquate, *id est* en fonction du rapport (Z/r^2) moyen, on observe des

1. Pour rappel, ce réseau est constitué dans notre hypothèse de deux sous-réseaux, un riche en silice : [Si-O] ; et un autre plus riche en Al et K : [Si-Al-O-K].

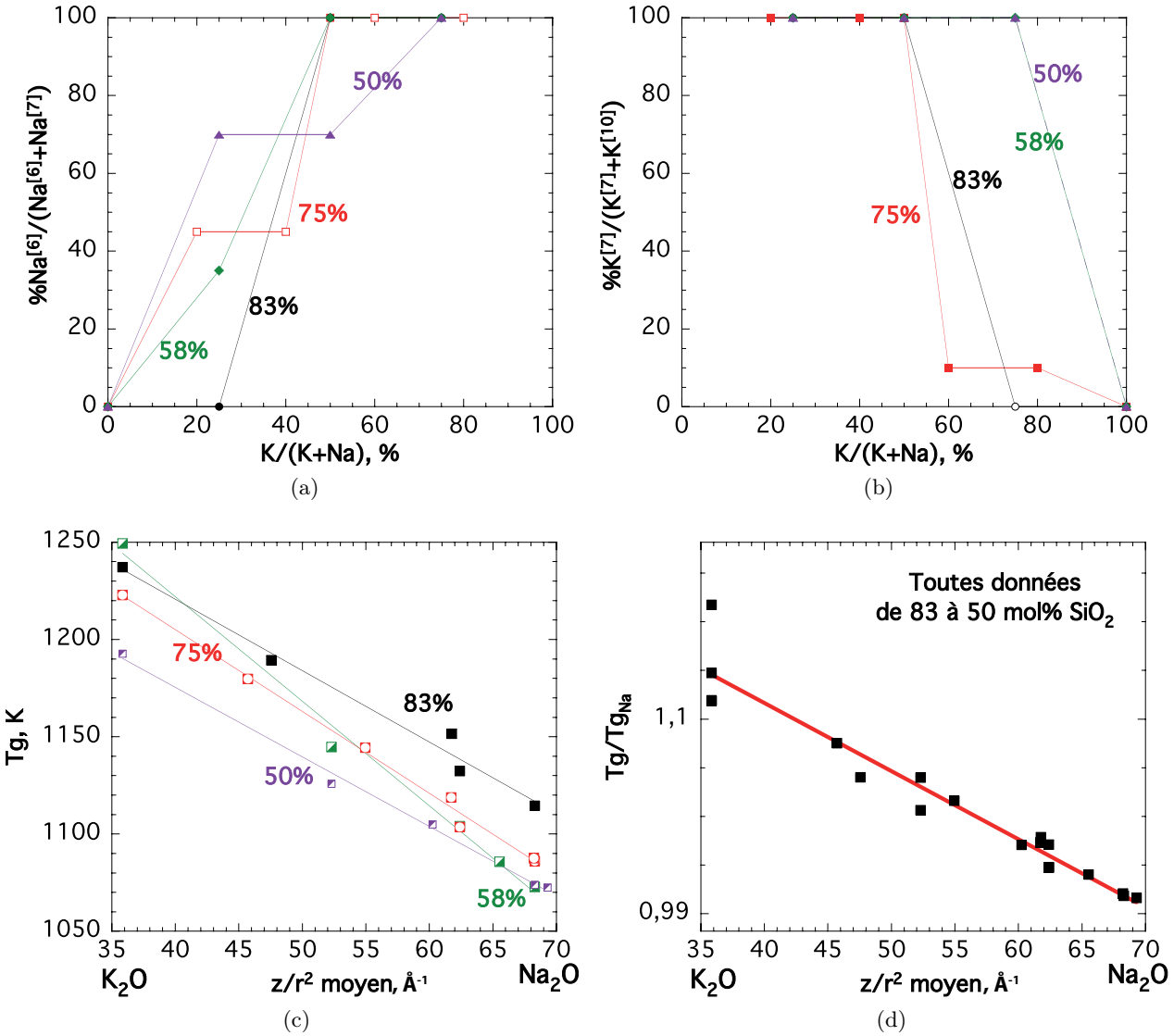


FIGURE 6.34: a) et b) proportions relatives de Na^+ en CN 7 et K^+ en CN 7 respectivement en fonction du rapport K/(K+Na) des compositions NAK83.8.X, NAK75.12.XX, NAK58.21.XX et NAK50.25.XX, ajustement manuel ; c) Tg (K) en fonction du rapport $(Z/r^2)_{moyen}$ ($Å^{-1}$) calculé avec l'équation 6.2 ; d) points noirs : Tg normalisés à leur valeurs de références sodiques représentés en fonction du rapport $(Z/r^2)_{moyen}$ ($Å^{-1}$) calculé avec l'équation 6.2, et ligne rouge : droite ajustée aux Tg normalisés. La corrélation observée sur la figure d) est de R=0.97. Les corrélations sur la figure c) sont supérieurs à R=0.99 pour chaque jeu de données. Dans les figures a) et b), les courbes sont des guides pour les yeux, reliant juste les données entre elles. Dans les figures c) et d), les droites sont des ajustements linéaires des données.

variations linéaires et presque indépendantes de la teneur en silice. Ces observations renforcent nos conclusions du chapitre 5 : mélanger Na et K dans les tectosilicates revient à mélanger deux réseaux différents, et le Na et le K n'intéragissent que très peu du fait qu'ils sont présents dans des sites différents.

Les trois premiers chapitres sur les aluminosilicates d'alcalins montrent que la structure des aluminosilicates d'alcalins est fortement dépendante de la taille de l'élément alcalin présent dans le réseau. Les effets de taille semblent moins importants entre les aluminosilicates de Na et de Li, que entre les aluminosilicates de Na et de K. La chenalisation du K^+ dans les compositions riches en potassium affectent particulièrement leur propriétés rhéologiques. En ce sens, on remarquera que le rayon ionique de l'ion K^+ (1.67 Å, tableau 6.9) est supérieur à celui des anions O^{2-} (1.32 Å, Whittaker & Muntus, 1970) présents dans le réseau des verres. Ceci pourrait éventuellement favoriser la présence de chenaux.

La présence de chenaux influence fortement la manière dont les éléments peuvent diffuser dans les aluminosilicates fondus et vitreux d'après le modèle de Greaves (Greaves, 1985; Greaves & Ngai, 1995). Ceci va pouvoir potentiellement avoir des effets sur la diffusivité et la solubilité des éléments volatils dans les compositions riches en potassium. La diffusion de l'Ar dans l'orthose fondue est en effet plus rapide d'un ordre de grandeur environ que dans l'albite fondue (Carroll, 1991). La présence de chenaux pourrait ainsi favoriser la diffusion des gaz rares, ceux-ci n'intéragissant pas avec le K^+, mais par contre retarder celles des autres ions « actifs ». La diffusion plus lente de Na^+ et K^+ dans l'orthose fondue que dans l'albite fondue semble en accord avec cette idée (Freda & Baker, 1998). Nous discuterons quelque peu l'effets des chenaux sur la diffusion de l'eau dans le chapitre 8.

Les changements forts de la structure des aluminosilicates d'alcalins en fonction du rayon ionique de l'élément présent rendent difficile une modélisation globale des propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalins. En effet, nous ne savons pas modéliser à l'heure actuel l'interaction de deux sous-réseaux et les changements de propriétés thermodynamiques et rhéologiques en découlant. De plus, le comportement du potassium doit être mieux contraint, particulièrement dans la zone peralcaline où des variations « non attendues » et fortes de viscosité ont été observées.

À retenir :

- Les tectosilicates de K vitreux présentent un réseau structuré en régions plus riches en silice, et en régions plus riches en Al et en K. Il semble que le K^+ soit présent dans des chenaux.
- Les variations des propriétés rhéologiques des aluminosilicates de K fondus en fonction du rapport Si/Al sont complexes. On observe notamment des augmentations des viscosités en diminuant la teneur en silice le long des joints 1 et 3 dans le domaine de cristallisation de la Leucite (en dessous de $\sim$ 70 mol% SiO_2).
- Les propriétés rhéologiques et structurales des aluminosilicates de Li fondus et vitreux sont relativement semblables à celles des aluminosilicates de Na fondus et vitreux. Les variations de densité des aluminosilicates de Li vitreux sont toutefois plus complexes, et indique des changements des volumes molaires partiels des unités constitutives des verres en fonction de la composition chimique.
- La taille de l'élément alcalin influence l'angle intertétraédrique T-O-T moyen du réseau vitreux, la proportion de petits anneaux qu'il contient, le degré d'ordre entre le Si et l'Al qui sont répartis dans les espèces Q^n, et la viscosité des aluminosilicates fondus.

7 Vers la modélisation des viscosités à partir de données structurales : cas du diagramme NAS

Les chapitres précédents nous ont permis d'établir le lien entre structure et propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalin. Mieux comprendre ce lien est une clé pour arriver à modéliser les viscosités de ces composés d'une manière physico-chimique et non paramétrique. Je vais essayer dans ce chapitre d'utiliser les connaissances acquises sur le diagramme NAS pour modéliser les propriétés rhéologiques des aluminosilicates et silicates fondus. Je tiens à prévenir dès maintenant le lecteur que ce modèle n'est pas finalisé. À l'heure actuelle, il est plus comme un exercice de style, que je propose d'effectuer dans ce chapitre. Nous effectuerons des hypothèses et simplifications très fortes, puis nous verrons au final qu'il est possible de recalculer des propriétés thermodynamiques ainsi que les viscosités d'un silicate ou d'un aluminosilicate de sodium à partir de son spectre Raman. Nous discuterons cependant des limites de cette approche en conclusion, et nous verrons notamment que la finalisation d'un tel modèle semble encore difficile à l'heure actuelle.

7.1 Lien entre la structure et les propriétés rhéologiques à partir de la théorie d'Adam et Gibbs

La théorie d'Adam et Gibbs (1965) postule que le mouvement visqueux d'un aluminosilicate ou silicate fondu résulte d'un réarrangement coopératif de ses molécules constitutives. Nous allons brièvement réécrire les équations importantes ci-dessous (pour un développement de celles-ci voir chapitre 2). Il est possible en utilisant cette théorie de relier la viscosité à l'entropie par le biais de l'équation suivante (Richet, 1984) :

$$\eta = A_e \exp(\frac{B_e}{T\, S^{conf}(T)}), \tag{7.1}$$

avec η la viscosité en log Pa.s, A_e la viscosité à l'infinie (log Pa.s) , B_e un terme relié à la barrière d'énergie potentielle s'opposant au réarrangement atomique (J.mol^{-1}.K^{-1}) et $S^{conf}(T)$ l'entropie de configuration (J.mol^{-1}.K^{-1}) à la température T (K). On peut écrire B_e comme étant égal à

$$Be = \Delta\mu\, s_c^*/k_B, \tag{7.2}$$

avec s_c^* l'entropie de configuration intrinsèque des sous-systèmes permettant le mouvement visqueux et $\Delta\mu$ la différence moyenne de potentiel chimique entre ces sous-systèmes. On peut aussi écrire l'en-

tropie de configuration à partir des capacités calorifiques de configuration Cp^{conf}, ou de l'entropie de configuration intrinsèques s_c^* des sous-systèmes présentant une taille $z^*(T)$:

$$\begin{aligned} S^{conf}(T) &= S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \,, \\ &= \frac{N_A}{z^*(T_g)} s_c^* + N_A s_c^* \left(\frac{1}{z^*(T)} - \frac{1}{z^*(T_g)}\right) , \end{aligned} \tag{7.3}$$

avec N_A la constante d'Avogadro. Dans cette équation, nous pouvons voir directement le lien entre l'entropie de configuration du liquide à T et l'extension de la taille des sous-systèmes z^* en fonction de T. Pour rappel, s_c^* et $\Delta\mu$ ne dépendent pas de la température (Toplis, 1998 ; voir aussi chapitre 2). Celle-ci va seulement influencer la taille des sous-systèmes z^* permettant le mouvement visqueux.

Les différentes études spectroscopiques menées depuis une vingtaine d'année ont montré que le réarrangement visqueux des systèmes silicatés et aluminosilicatés s'effectuait par la transmission des NBO, par le biais de $Si^{[5]}$ en présence de NBO et/ou potentiellement d'$Al^{[5]}$ dans les systèmes fortement polymérisés (Stebbins, 1991; Stebbins *et al.* , 1992, 2000; Neuville *et al.* , 2007, 2008a, 2010). La quantification de cette proportion de $Si^{[5]}$ ou $Al^{[5]}$ demeure toutefois relativement difficile à haute température. La distribution du Si et de l'Al dans les différentes espèces Q^n peut par contre être relativement bien mesurée par la RMN du ^{29}Si par exemple, tout du moins dans les verres, et donc silicates fondus à Tg. Ces espèces Q^n ayant des environnements quelque peu différents, elles vont théoriquement présenter des propriétés thermodynamiques différentes (voir par exemple Mysen, 1995; Richet *et al.* , 2009b). De plus, la différence de potentiel chimique entre un Si en Q^2 et un Si en Q^4 va par exemple déterminer la barrière de potentiel $\triangle\mu$ s'opposant aux réarrangements visqueux entre ces deux espèces, les $Si^{[5]}$ et $Al^{[5]}$ n'étant que des espèces transitoires apparaissant à haute température lorsque l'énergie est suffisante pour franchir cette barrière de potentiel. Les espèces Q^n étant les molécules constitutives des silicates fondus, impliquées et échangées lors du mouvement visqueux, nous pouvons potentiellement les considérer comme étant les fameux sous-systèmes impliqués dans le réarrangement visqueux d'un liquide, définis par Adam et Gibbs (1965). Il semble alors naturel de proposer une modélisation de $S^{conf}(Tg)$ par le biais de leurs proportions par exemple.

Les enthalpies d'activations des réactions entre les espèces Q^n

$$2Q^n \iff Q^{n-1} + Q^{n+1} \,, \tag{7.4}$$

ont été calculées par Mysen (1995), et un modèle permettant de recalculer les capacités calorifiques configurationnelles des silicates fondus à partir des proportions d'espèces Q^n a aussi été proposé (Mysen, 1995; 1999; 2003). Cependant, il ne faut pas oublier que $S^{conf}(T)$ a une origine topologique et chimique. D'après les calculs effectués par Mysen (1995), la contribution chimique provenant du mélange des différentes espèces Q^n ne rend compte que d'une faible proportion du Cp^{conf}, et donc de $S^{conf}(T)$. Une partie non négligeable de $S^{conf}(T)$ provient de contributions topologiques et de contributions des cations métalliques et des oxygènes les entourant (Mysen, 1995).

Une modélisation de l'entropie de configuration à l'aide des espèces Q^n n'est donc possible qu'en effectuant des hypothèses de départ et en paramétrisant quelque peu le modèle. Nous allons essayer de mettre en place un tel modèle par la suite. Nous verrons ainsi comment à partir d'un spectre Raman nous pourrons recalculer les viscosités des aluminosilicates de sodium fondus.

L'une des premières questions que l'on peut poser est : pourquoi essayer d'établir un modèle à partir de la spectrométrie Raman ? Ma réponse est que c'est un outil sensible aux notions d'entropies topologiques et chimiques. Il ne permet pas de mesurer des concentrations chimiques comme la microsonde électronique, mais par contre va être sensible au degré d'ordre du système. Nous pouvons imaginer que, s'il était possible de le faire, le spectre Raman d'un cristal parfait à 0 K serait en effet idéalement composé de pics très définis dont la largeur tendrait vers 0. L'introduction de quelques défauts et d'un certain degré de désordre topologique à la température ambiante mènent à un élargissement des pics Raman observées. Dans un verre, les désordres topologique et chimique étant beaucoup plus fort, nous observons de très larges bandes. Nous voyons donc ici une analogie entre la largeur des bandes Raman et l'entropie de configuration. Dans la suite de cette idée, Neuville et Mysen (1996) ont montré que les variations d'aires des espèces Q^4 dans les tectosilicates de Na vitreux semblent reliées aux variations d'entropie de configuration à Tg. Cette observation suggère qu'il est possible de calculer les viscosités à partir d'un spectre Raman. Nous voulions initialement utiliser la largeur des bandes pour réussir à recalculer l'entropie de configuration. Ceci aurait en effet permis d'avoir accès à une information quant à la contribution topologique de l'entropie de configuration. Cependant, je n'ai pas réussi à aboutir à des résultats convaincants.

J'ai donc modifié cette approche première pour utiliser simplement les différentes proportions d'espèces Q^n, déterminées à partir de la déconvolution des spectres Raman, afin de calculer les entropies de configurations à Tg. Une première difficulté se pose alors : les excès d'entropie provenant du mélange de différents anions O^{2-} et de cations modificateurs de réseau et compensateurs de charge ne sont pas pris en compte. En effet, en procédant avec les proportions d'espèces Q^n, le modèle devient aveugle envers les cations modificateurs de réseau et compensateurs de charge. La prise en compte de la fréquence des bandes, variant en fonction du cation compensateur/modificateur (voir les précédents chapitres), aurait permis de résoudre ce problème. En utilisant uniquement les proportions d'espèces Q^n, nous verrons que notre modèle deviendra *ad hoc* au diagramme NAS, et qu'il sera semi-parametrique. Une deuxième difficulté provient des phénomènes de sections efficaces. En effet, le signal Raman d'une espèce Q^3 est beaucoup plus intense par exemple que celui d'une espèce Q^4 à proportion égale (Furukawa *et al.* , 1981). La spectroscopie Raman ne mesure donc pas les réelles concentrations d'espèces Q^n. D'après les travaux de Mysen (1990; 1995; 1996; 1999 ; voir aussi Mysen & Frantz, 1994c), le facteur reliant le rapport des aires deux bandes Q^3/Q^2 à celui des réelles proportions d'espèces xQ^2/xQ^3 est une valeur constante. Les sections efficaces de chaque espèce Q^n semblent donc, en première approximation, constantes et non dépendantes de la composition chimique dans un diagramme donné (NAS par exemple). En l'absence d'effet non linéaire en fonction de la composition chimique dans le diagramme NAS, nous pouvons alors utiliser les proportions Raman des différentes espèces Q^n pour effectuer les calculs. Nous devrons utiliser des termes permettant de prendre en compte les sections efficaces différentes des espèces Q^2, Q^3 et Q^4. Une autre méthode aurait été de calibrer les proportions des espèces Raman à l'aide de la RMN du ^{29}Si, mais les déconvolutions des spectres RMN des aluminosilicates

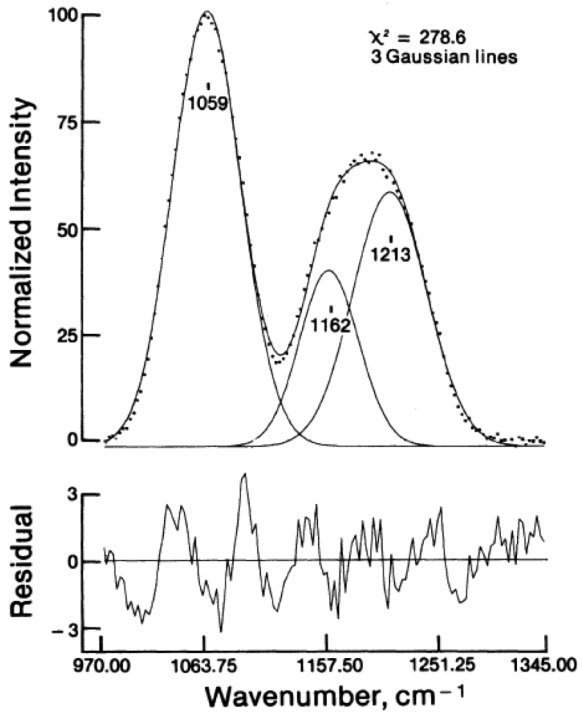


FIGURE 7.1: Région 970-1345 cm^{-1} du spectre Raman de la silice (points) déconvoluée en trois bandes à 1059 cm^{-1} (mode de vibration T_{2s} des tétraèdres SiO_4), 1162 et 1213 cm^{-1} (asymétrie du mode de vibration A_1 des tétraèdres SiO_4). Mysen *et al.* (1982).

vitreux sont relativement compliquées, du fait de nombreuses contributions $Q^n_{(mAl)}$ se chevauchant. Nous préférerons donc utiliser directement les aires Raman par la suite.

Lorsque l'on veut effectuer le calcul de $S^{conf}(Tg)$, une première question se pose lorsque l'on considère le verre de silice. En effet, comment calculer son entropie de configuration à Tg à partir des espèces Q^n, alors même qu'il n'est constitué (presque) que de Q^4 ? L'entropie du verre de silice semble en effet ne provenir que de contributions topologiques. Cependant, les études de Seifert et al. (1982) et Neuville & Mysen (1996) ont montré que le signal Raman des vibrations A_1 d'étirement des liaisons Si-O dans les unités Q^4 de la silice pure est asymétrique. Cette asymétrie est aussi observée dans la densité d'états vibrationnels mesurée par diffusion de neutrons ou encore modélisée (Sarnthein *et al.* , 1997; Taraskin & Elliott, 1997; Pasquarello, 2001). Seifert et al. (1982) l'attribuent à la présence de deux environnements pour les espèces Q^4, présentant une différence d'angles T-O-T d'environ 5°. Cette interprétation est supportée par d'autres données (Mozzi & Warren, 1969 ; Tucker *et al.* , 2005), mais peut aussi être réfutée si l'on regarde par exemple l'étude RMN de Clark et al. (2004), qui montre que la distribution d'angles T-O-T est relativement gaussienne. Dans tous les cas, la forme du signal vibrationnel des unités Q^4 traduit une asymétrie de leur environnement vibrationnel, qui peut être modélisée avec deux composantes à 1162 et 1213 cm^{-1} dans les spectres Raman (Fig. 7.1, Mysen *et al.* , 1982; Seifert *et al.* , 1982; Neuville & Mysen, 1996).

Ces deux composantes sont les pics $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ déjà discutés dans les chapitres précédents. Le rapport $Q^{4,II}/(Q^{4,II} + Q^{4,I})$ dans le verre de silice est de 0.68 ± 0.07 (Neuville & Mysen, 1996). Maintenant, faisons une hypothèse : la proportion de ces deux contributions $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ nous permet

d'être "sensibles" à l'entropie de contribution topologique du verre de silice, et cette dernière est la principale contribution de son $S^{conf}(Tg)$. Cette hypothèse n'est pas dénuée de sens. Dans l'idéal, on peut considérer que tous les atomes d'oxygène dans la silice sont répartis le long de liaisons Si-O-Si, et donc qu'aucun terme d'excès ne semble pouvoir provenir du réseau anionique. Ceci n'est bien sûr pas strictement valide, puisque des « défauts » sont présents dans le verre de silice, comme des liaisons Si-Si ou O-O, des NBO ou encore des espèces $O^{[3]}$ ou $Si^{[5]}$ (Garofalini, 1984; Araujo, 1996; Doremus, 2002). De plus, la présence d'anneaux à 3 et 4 tétraèdres dans le verre de silice implique une inégalité énergétique des différents sites anioniques (Phillips, 1984). La proportion des défauts (Araujo, 1996), des anneaux de tétraèdres (Umari *et al.* , 2003) ou encore d'espèces $Si^{[5]}$ (Garofalini, 1984) est cependant très faible dans le verre de silice. En première approximation, admettons donc que tous les environnements des atomes d'oxygène sont énergétiquement équivalents. Supposons alors un mélange aléatoire entre les espèces SiO_4 donnant un signal vibrationnel $Q^{4,II}$ et celles donnant le signal $Q^{4,I}$:

$$S^{conf}(Tg) = -R[x_{Q^{4,II}} ln(x_{Q^{4,II}}) + x_{Q^{4,I}} ln(x_{Q^{4,I}})], \tag{7.5}$$

avec $x_{Q^{4,II}}$ et $x_{Q^{4,I}}$ les proportions spectrales (aires des bandes) respectives des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ et R la constante des gaz parfaits. Avec le rapport $Q^{4,II}/(Q^{4,II} + Q^{4,I})$ donné ci-dessus, 0.68 ± 0.07, nous obtenons alors une entropie de 5.20 $\pm$0.42 J.mol^{-1}.K^{-1}. Cette valeur est très proche de celle calculée à partir du cycle thermodynamique de 5.1 $\pm$2 J.mol^{-1}.K^{-1} (Richet, 1984).

Prenons maintenant un deuxième cas de figure pour voir si le précédent raisonnement s'applique : la néphéline $NaAlSiO_4$. Des liaisons Al-O-Al existent dans le verre de néphéline, mais en quantité très faible (Lee & Stebbins, 1999, 2000, 2009 ; voir aussi chapitre 4). Nous effectuerons donc en première approximation cette simplification : les oxygènes sont répartis uniquement dans des liaisons Si-O-Al dans le verre de néphéline $NaAlSiO_4$. Comme pour la silice, les oxygènes étant répartis dans un seul environnement, ils n'engendrent pas d'excès d'entropie de configuration. Le rapport $Q^{4,II}/(Q^{4,II}+Q^{4,I})$ dans le verre de néphéline est de 0.78 $\pm$0.5. En utilisant l'équation 7.5, nous calculons donc une valeur de 4.46 $\pm$0.43 J.mol^{-1}.K^{-1}. La valeur donnée par le calcul du cycle thermodynamique est de 4.85 $\pm$2 J.mol^{-1}.K^{-1}. L'accord entre notre calcul et la valeur mesurée est donc relativement bon. Pour le verre de néphéline $NaAlSiO_4$, l'utilisation de l'équation 7.5 n'est cependant pas physiquement correcte. En effet, en plus de la négligence des liaisons Al-O-Al et Si-O-Si, nous avons négligé la présence du sodium en tant que compensateur de charge. Or celui-ci contribue bien sûr à l'entropie de configuration du verre. On remarquera cependant que les $S^{conf}(Tg)$ de la néphéline $NaAlSiO_4$ et de la silice SiO_2 vitreuses sont très proches. L'influence du sodium doit donc être relativement faible. Il semble en effet que l'entropie du verre de néphéline, tout comme celle du verre de silice, soit principalement influencée par la topologie du réseau. D'après Richet et al. (1990), ceci résulterait du mélange (Si,Al) très ordonné dans le verre de néphéline $NaAlSiO_4$. D'après les calculs de Lee & Stebbins (1999), ce mélange (Si,Al) ordonné implique que les oxygènes sont principalement répartis entre des liaisons Si-O-Al, et donc que l'excès d'entropie résultant du mélange des atomes d'oxygènes entre les différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al est très faible.

Les deux exemples ci-dessus illustrent d'une façon efficace qu'à partir des déconvolutions Raman et de calculs simples, il semble possible de calculer l'entropie de configuration à Tg d'un verre. Nous

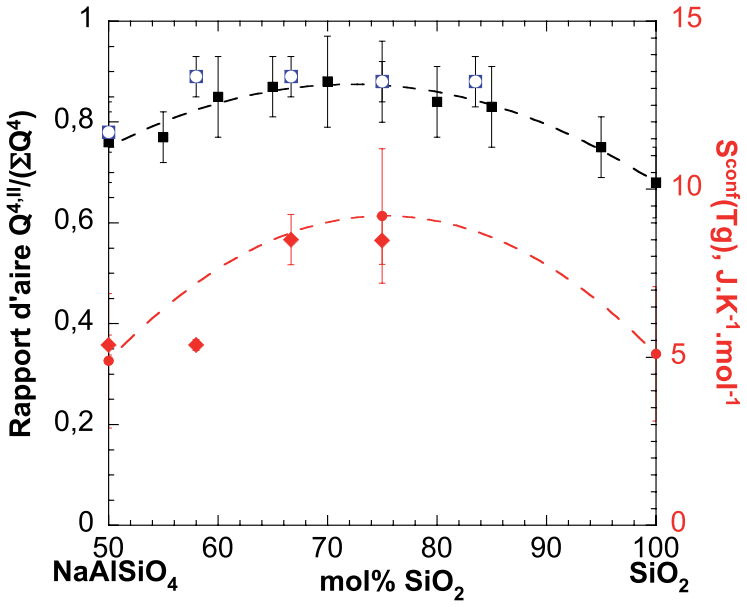


FIGURE 7.2: Rapport des aires des bandes $Q^{4,I}$ et $Q^{4,II}$ et entropie de configuration à Tg (J.mol^{-1}.K^{-1}) en fonction de la teneur en silice (%mol) le long du joint 1. Rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$: Carrés noirs évidés, cette étude ; carrés noirs pleins, Neuville & Mysen (1996). $S^{conf}(Tg)$: ronds rouges pleins, calcul avec le cycle thermodynamique, Richet (1984) et Richet *et al.* (1990) ; ronds rouges évidés, détermination avec les courbes de viscosité, cette étude. Si non visibles, les erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

allons maintenant essayer d'étendre ce calcul aux entropies de configuration des verres le long du joint 1 du diagramme NAS.

7.2 Les bases d'un modèle : entropies de configuration à *Tg* des tectosilicates de sodium fondus

Entre les verres de silice SiO_2 et de néphéline $NaAlSiO_4$, nous avons vu au chapitre 4 que les entropies de configuration à Tg forment une courbe en cloche, semblable à celle formée par la répartition du rapport d'aire Raman $Q^{4,II}/(Q^{4,II}+Q^{4,I})$ (Fig. 7.2).

D'après Toplis et al. (1997b), l'entropie de configuration à Tg le long du joint 1 est dirigée par le mélange d'espèces tétraédriques, et dans une moindre mesure par le mélange d'oxygènes sur différents sites. D'après Lee & Stebbins (1999), ce mélange d'atomes d'oxygène entre les différentes liaisons Si-O-Si et Si-O-Al peut être modélisé avec un mélange aléatoire. L'ordre Si-Al étant très élevé le long du joint tectosilicate dans le diagramme NAS (et donc il y a très peu de liaisons Al-O-Al ; Richet *et al.* , 1990; Lee & Stebbins, 1999, 2000), nous partirons donc de la simplification qu'aucune liaison Al-O-Al n'est présente. Pour modéliser les variations d'entropies de configuration à Tg, nous devons donc prendre en compte :

- le mélange entre les deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, à l'aide de l'équation 7.5 ;
- le mélange des atomes d'oxygènes entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al.

Nous pouvons donc estimer les entropies de configuration à Tg avec un calcul direct le long du joint 1

à l'aire de l'équation suivante :

$$S^{conf}(Tg) = -R[x_{Q^{4,II}} \ln(x_{Q^{4,II}}) + x_{Q^{4,I}} \ln(x_{Q^{4,I}}) + x_{Si-O-Si} \ln(x_{Si-O-Si}) + x_{Si-O-Al} \ln(x_{Si-O-Al})] . \quad (7.6)$$

avec $x_{Si-O-Si}$ et $x_{Si-O-Al}$ les proportions molaires d'atomes d'oxygène répartis entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, égales ici aux proportions relatives de silice SiO_2 et de néphéline $NaAlSiO_4$. L'équation 7.6 permet de calculer le rapport pour $0 < x_{Si-O-Al} < 1$ et $0 < x_{Si-O-Si} < 1$ mais pose des problèmes aux limites. Pour supprimer ceux-ci, nous utiliserons un artifice simple qui consiste à faire varier les proportions entre $1e-5$ et 0.9999999 des valeurs $x_{Si-O-Si}$ et $x_{Si-O-Al}$ dans le modèle. La figure 7.3 montre le résultat du calcul effectué. Avant le calcul, le rapport $Q^{4,II}/\sum Q^4$ présenté dans la figure 7.2 a été lissé au préalable à l'aide de l'équation $Q^{4,II}/\sum Q^4 = 0.68168 + 0.70986 \times x_{NaAlSiO_4} - 0.61976 \times x^2_{NaAlSiO_4}$ pour pouvoir calculer le rapport pour toute proportion de $NaAlSiO_4$.

Nous avons aussi testé une seconde méthode, en calculant $S^{conf}(Tg)$avec :

$$S^{conf}(Tg) = x_{Si-O-Si} x_{Si-O-Al} W_{O^{Si-Al}} + x_{Q^{4,II}} x_{Q^{4,I}} W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}} . \quad (7.7)$$

Cette équation implique deux termes d'excès, provenant du mélange des deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ ainsi que des oxygènes entre les liaisons Si-O-Si et Al-O-Si. Pour le calcul, nous avons utilisé $W_{O^{Si-Al}} = 24.61$ et $W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}} = 23.29$, que nous avons déterminé par inversion moindres carrés des données existantes. Ces valeurs donnent en réalité des excès d'entropie pour les mélanges des oxygènes et des espèces Q^4 très proches de celles déterminées par les mélanges idéaux de la forme $-nR[x_i ln(x_i)]$ utilisés dans l'équation 7.6.

Les calculs effectués avec les deux équations reproduisent bien les variations d'entropie de configuration observées le long du joint 1 du diagramme NAS (Fig. 7.3). On observe cependant pour le verre NAK58.21.0, *id est* à environ 18 % de liaisons Si-O-Si sur la figure 7.3, une déviation hors des barres d'erreurs du modèle. Avec les proportions Raman des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ mesurées sur le spectre (et non lissées), nous trouvons en utilisant le calcul direct de l'équation 7.6 un résultat en meilleur accord avec les données : 6.07 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Il semblerait donc que la proportion des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ puissent légèrement dévier de la forme idéale en cloche, comme observé dans la figure 7.2. Nous préférerons donc utiliser par la suite les proportions Raman mesurées des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ pour diminuer au maximum les erreurs sur le modèle, et non un lissage comme nous venons de le faire.

Les résultats données par les équations 7.6 et 7.7 sont très proches. L'intérêt théorique est cependant différent lorsque l'on utilise l'une ou l'autre de ces équations. La première (eq. 7.6) implique un excès d'entropie provenant d'un mélange aléatoire des deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, mais aussi des oxygènes mélangés aléatoirement entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. La seconde équation (7.7) implique des excès provenant d'un mélange non idéal. Le long du joint tectosilicate, nos données ainsi que les études de Toplis et al. (1997b) et Lee & Stebbins (1999) semblent indiquer que le mélange des atomes d'oxygène est bien aléatoire entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Toutefois, ceci semble difficilement envisageable pour les espèces tétraédriques SiO_4 et AlO_4, l'Al remplaçant préférentiellement le Si dans l'un ou l'autre des sites Q^4 en fonction de la teneur en silice le long du joint 1 du diagramme NAS (Neuville & Mysen,

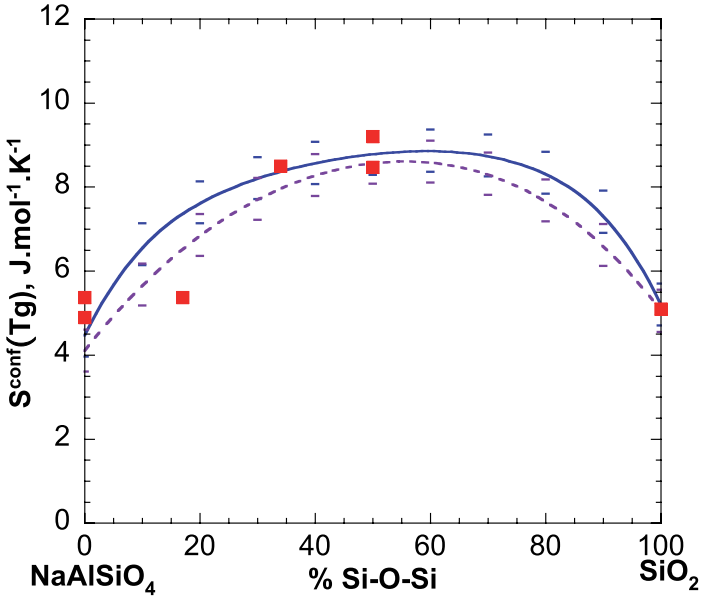


FIGURE 7.3: Entropie de configuration à Tg en fonction de la proportion molaire de liaisons Si-O-Si le long du joint 1 du diagramme NAS. Les valeurs de $S^{conf}(Tg)$ déterminées à l'aide des mesures de viscosité et de capacité calorifiques sont les carrés rouges. Les valeurs données par les modèles des équations 7.6 et 7.7 sont respectivement les courbes en bleu et violet. Les pointillés représentent les barres d'erreurs inférieures et supérieures des modèles.

1996 ; voir aussi chapitre 4). Remarquoins cependant que nous faisons ici un mélange aléatoire de deux espèces tétraédriques topologiquement différentes, et que l'équation 7.6 rend uniquement compte du mélange topologique de deux environnements Q^4 différents. Elle ne donne pas d'informations quant aux mélanges (Si,Al) dans ces deux environnements. Elle semble donc bien appropriée pour modéliser l'entropie d'excès topologique le long du joint 1 du diagramme NAS. Les coefficients de l'équation 7.7, permettant d'obtenir des mélanges très proches de ceux calculés avec les termes idéaux, confirment ceci. Cependant, nous verrons par la suite que nous allons utiliser préférentiellement l'équation 7.7 pour modéliser l'ensemble du diagramme NAS. Nous discuterons de ceci au moment opportun.

On remarque que le modèle 7.6 implique que les sections efficaces des deux espèces Q^4 ne sont pas affectées par la présence d'aluminium ou de silicium dans les tétraèdres. Les masses des noyaux de ces atomes étant proches, et l'Al étant entouré de 4 BO, tout comme le Si, les sections efficaces Raman des Q^4 SiO_4 ou AlO_4 doivent en effet être assez proches, avec cependant un déplacement de leurs fréquences de vibration comme observé entre SiO_2 et $NaAlSiO_4$ (voir chapitre 4). Dans le domaine peralcalin, nous verrons par la suite que l'utilisation du modèle 7.7 permet de s'affranchir des sections efficaces différentes des espèces Q^2 et Q^3.

Ayant maintenant une base de modèle pour les entropies de configuration des tectosilicates vitreux, il nous faut calculer le terme B_e de l'équation d'Adam et Gibbs. Il est proportionnel à la barrière de potentiel chimique, s'opposant aux réarrangements des différentes sous-unités présentes dans le verre d'après l'équation 7.2. L'échange de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al entre les espèces Q^n par le biais de la diffusion des quelques NBOs présents – et potentiellement de BO – via les espèces $Al^{[5]}$ ou $Si^{[5]}$ permet le mouvement visqueux des tectosilicates fondus (voir chapitre 4). Alors que l'$Al^{[5]}$ se forme à haute

température dans l'albite fondue par exemple, ou dans les aluminosilicates de Ca, Y et La (Florian *et al.* , 2007; Neuville *et al.* , 2008b ; voir aussi chapitre 4), le terme B_e de l'équation AG ne dépendant pas de la température. Ceci confirme que, bien que le moyen de passage d'une espèce Q^n d'un site A à un site B puisse impliquer l'action d'une espèce transitoire $Al^{[5]}$ ou $Si^{[5]}$, $\Delta\mu$ ne dépend pas de cette dernière et ne reflète que la différence de potentiel chimique entre les sites A et B. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que chaque espèce Q^n possède une barrière énergétique moyenne $\Delta\mu_{Q^n}$ qui lui est associée, s'opposant à son mouvement, et qu'une partie de $\Delta\mu$ provient de la somme $\sum x_{Q^n}\Delta\mu_{Q^n}$. Pour prendre en compte toute déviation à l'idéalité et les phénomènes d'interactions entre les différentes espèces Q^n, nous pouvons introduire des paramètres d'interaction de la forme $\sum_{i\neq j} x_{Q^i}x_{Q^j}K_{Q^iQ^j}$. Pour les verres tectosilicatés, on a alors :

$$\Delta\mu = (x_{Q^{4,II}} \times \triangle\mu_{Q^{4,II}} + x_{Q^{4,I}} \times \triangle\mu_{Q^{4,I}} + x_{Q^{4,II}} \times x_{Q^{4,I}} \times K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}), \tag{7.8}$$

avec $\triangle\mu_{Q^{4,II}}$ et $\triangle\mu_{Q^{4,I}}$ les barrières d'énergie libre de Gibbs des espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ et $K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ le paramètre d'interaction entre les deux unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$. Le calcul de B_e implique la multiplication *sensus stricto* des différents $\Delta\mu_{Q^n}$ par les entropies intrinsèques $s_c^*(Q^n)$ des différentes espèces Q^n. Notre calcul de $S^{conf}(Tg)$ avec l'équation 7.6, pour le verre de silice par exemple, implique que si le verre était composé que d'unités $Q^{4,II}$ (ou $Q^{4,I}$ au choix), son entropie de configuration à Tg serait nulle, et donc que les entropies intrinsèques s_c^* des unités $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ sont négligeables. Ceci est une approximation simpliste, mais n'est cependant pas un non sens. En effet, on peut supposer que si la silice était composée uniquement d'espèces $Q^{4,II}$ ou $Q^{4,I}$, sa structure serait très définie, proche de celle de la Tridymite par exemple. Son entropie de configuration à Tg serait alors très faible. De plus, dans le verre à la température ambiante, l'équation présentée au chapitre 1

$$S^{conf}(Tg) = \frac{N_A}{z^*(Tg)}s_c^*\,, \tag{7.9}$$

nous informe que lorsque $T \lll Tg$, $S^{conf}(Tg) \to s_c^*$ car $z^*(T) \to N_A$. La taille des sous-systèmes tend vers la taille globale du système et le réarrangement coopératif devient impossible, la viscosité est alors infinie (Adam & Gibbs, 1965; Bottinga & Richet, 1996). On a donc pour $T \lll Tg$, $S^{conf}(Tg) \approx s_c^*$. Il semble donc permis de considérer le système à l'échelle macroscopique comme possédant une $\Delta\mu$ moyenne, somme des différentes contributions microscopiques, et de multiplier celle-ci directement par $S^{conf}(Tg)$ pour obtenir B_e. Nous avons donc pour les tectosilicates

$$B_e = (x_{Q^{4,II}} \times \triangle\mu_{Q^{4,II}} + x_{Q^{4,I}} \times \triangle\mu_{Q^{4,I}} + x_{Q^{4,II}} \times x_{Q^{4,I}} \times K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}) \times 1e-19 \times S^{conf}(Tg)/k_B, \tag{7.10}$$

avec k_B la constante de Boltzmann. Le facteur $1e-19$ est un facteur de proportionnalité que nous avons déterminé initialement en prenant le verre de silice et en calculant le $\Delta\mu_{SiO_2}$ à l'aide de l'équation 7.2. L'équation 7.10 nous a permis de calculer des valeurs de B_e proches des déterminations individuelles (tableau 7.1).

Comme déjà souligné lors du calcul de l'entropie résiduelle de la néphéline $NaAlSiO_4$ vitreuse, nous remarquerons que les équations 7.6 et 7.8 n'utilisent aucun terme pour prendre en compte l'entropie

Produit	B_e (J.mol^{-1}.K^{-1})	B_e^{calc} (J.mol^{-1}.K^{-1})
SiO_2	88286(5138)	88200
NAK75.12.0	127800(12660)	133480
NAK67.16.0	144310(15140)	134430
NAK58.21.0	78960(2777)	85520
NAK50.25.0	81409(5266)	81600

TABLE 7.1: Valeurs de B_e calculées individuellement à partir des mesures de viscosité pour chaque produit au chapitre 4, et de B_e^{calc} calculées à l'aide de l'équation 7.8.

et le mouvement du Na en tant que compensateur de charge. Ce dernier va affecter les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, mais ne semble en réalité pas participer intrinsèquement au mouvement visqueux. Il va bien sûr influencer les barrières d'énergies $\Delta\mu_Q$. Il est bien connu que la diffusion des oxygènes est directement connectée à la viscosité (voir la revue de Mysen & Richet, 2005). La diffusion du Na^+ est par contre fortement découplée de celle des oxygènes, surtout proche de la température de transition vitreuse (observé en regardant les temps de relaxations lors des expériences RMN présentées au chapitre 4, voir aussi Freda & Baker, 1998 et la revue de Mysen & Richet, 2005). Le Na^+ en compensateur de charge n'intervenient apparement pas, ou peu, dans le mouvement visqueux, qui est assuré par l'échange d'atomes d'oxygènes entre les tétraèdres. Il ne semble donc pas nécessaire de prendre en compte son mouvement proche de la Tg pour rendre compte des variations de B_e. Les coefficients $\Delta\mu_Q$ calculés ici sont, par contre, propres aux tectosilicates de sodium, et vont sans aucun doute changer si l'on essaye de modéliser d'autres compositions. Concernant l'entropie de configuration, ceci semble plus complexe. Les calculs directs effectués (eq. 7.6) semblent indiquer en premier lieu que la contribution du Na^+ est faible. Ceci est en accord avec les entropies de configuration à Tg proches des verres de silice et de néphéline $NaAlSiO_4$. Il ne faut toutefois pas oublier son éventuel impact. En effet, les entropies des verres $KAlSi_3O_8$ et $NaAlSi_3O_8$ (7.1 et 9.2 J.K^{-1}.mol^{-1} respectivement d'après Richet, 1984) sont différentes et leurs rapports $Q^{4,II}/\sum Q^4$ sont égaux (~ 0.88, voir chapitre 5). De plus, la présence de liaisons Si-O-Si en excès dans le verre $KAlSi_3O_8$, et donc aussi de liaisons Al-O-Al, implique un excès d'entropie par rapport à celle calculée avec l'équation 7.6 (1% de liaisons Si-O-Si en excès $= +0.40 J.K^{-1}.mol^{-1}$). Le calcul avec l'équation 7.6 surestimerait donc dans tous les cas l'entropie résiduelle du verre $KAlSi_3O_8$. La présence d'un ordre à moyenne distance dans ce verre, où les cations K^+ sont contenus dans des chenaux (modèle CCRN de la structure des tectosilicates vitreux, voir la conclusion du chapitre 6), pourrait expliquer une diminution de l'entropie de configuration à Tg. Ceci implique que des calculs basés sur l'ordre à courte distance (répartition des oxygènes, espèces Q^n...) ne peuvent rendre compte de certains effets, semblant provenir d'interactions à moyenne distance des molécules constitutives des silicates fondus. Dans tous les cas, ceci démontre l'effet du cation compensateur de charge, non négligeable mais encore mal connu à ce jour, ainsi que celui de sa chenalisation potentielle.

D'après ces résultats, un formalisme basé sur un mélange aléatoire (eq. 7.6) n'est donc pas approprié dans tous les cas. Nous allons donc plutôt utilisé le formalisme donné par l'équation 7.7 pour essayer d'étendre le modèle à l'ensemble du diagramme NAS. Le modèle développé effectuera le lien entre la structure vue par la spectrométrie Raman et les propriétés thermodynamiques et rhéologiques de

manière paramétrique.

7.3 Entropies de configuration à *Tg* des silicates et aluminosilicates de sodium fondus

Nous allons dans cette partie étendre notre modèle à l'ensemble du diagramme NAS entre les silicates de sodium et les tectosilicates de sodium. Nous n'étendrons cependant pas le modèle aux aluminosilicates de sodium dans le domaine peralumineux, ne disposant que d'une seule composition dans ce domaine alors que l'apparition d'$Al^{[5]}$ dans le verre implique une complication du modèle. Commençons par traiter l'entropie de configuration à Tg. ***Pour formaliser notre modèle, nous partirons des hypothèses et simplifications qui vont être décrites par la suite.***

Le mélange des différentes espèces Q^n entre elles, avec $x_{Q^{(i,j)}}$ les aires relatives Raman à la somme des aires des espèces Q^n, génère un excès d'entropie. Pour les raisons décrites dans la sous-section précédente, nous modéliserons ces excès par des termes d'interaction de la forme $x_{Q^i}x_{Q^j}W_{Q^iQ^j}$. Ces termes nous permettront de prendre en compte les effets de sections efficaces, mais aussi le mélange non aléatoire en Al et Si dans les compositions peralcalines (chapitre 4 ; Mysen, 1995; Mysen *et al.* , 2003). Nous allons aussi introduire un second terme d'interaction pour les deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, car nous ne savons pas si ces espèces se mélangent de la même manière dans le domaine peralcalin ou le long du joint tectosilicaté. On modélisera donc l'entropie provenant du mélange des différentes espèces Q^n avec :

$$\begin{aligned} S_Q \quad = \quad & x_{Q^2}x_{Q^3}W_{Q^2Q^3} + x_{Q^2}x_{Q^{4,I}}W_{Q^2Q^{4,I}} + x_{Q^2}x_{Q^{4,II}}W_{Q^2Q^{4,II}} \\ & + x_{Q^3}x_{Q^{4,I}}W_{Q^3Q^{4,I}} + x_{Q^3}x_{Q^{4,II}}W_{Q^3Q^{4,II}} \\ & + (1 - x_{Si-O-Al} - x_{Si-O-Si}) \times x_{Q^{4,II}}x_{Q^{4,I}}W_{Q^{4,II}Q^{4,I}} \\ & + (x_{Si-O-Al} + x_{Si-O-Si}) \times x_{Q^{4,II}}x_{Q^{4,I}}W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}} \, . \end{aligned} \tag{7.11}$$

x_{Q^2}, x_{Q^3}, $x_{Q^{4,II}}$, $x_{Q^{4,I}}$ sont les aires des bandes Raman des espèces Q^n normalisées à la somme des aires des bandes Q^n, et $W_{Q^iQ^j}$ les paramètres d'interaction entre les différentes espèces Q^i et Q^j (avec $i \neq j$). $W_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ et $W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ sont les termes d'interaction entre les deux espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ dans les compositions peralcalines et tectosilicatés respectivement, pondérés par les fractions de liaisons $x_{Si-O-Si}$ et $x_{Si-O-Al}$. Comme indiqué auparavant, ceci est une astuce pour prendre en compte une probable variation du terme d'interaction « général » entre ces espèces entre le domaine peralcalin et le joint tectosilicaté. En effet, d'après les études de Stebbins (1991) et Stebbins et al. (1992), l'échange de liaisons entre les espèces Q^n dans les silicates et aluminosilicates peracalins impliquent des espèces $Si^{[5]}$ alors que dans les tectosilicates il implique plutôt des $Al^{[5]}$ d'après Neuville et al. (2008b) (voir aussi chapitre 4). Les paramètres d'interaction entre les espèces $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$ doivent donc évoluer entre les tectosilicates fondus et les aluminosilicates peracalins fondus. On supposera ici que cette évolution est linéairement proportionnelle à la teneur en modificateur de réseau (liaisons $x_{Na-O-Si}$).

On notera finalement qu'au lieu d'utiliser un excès de la forme $x_{Q^{4,II}}x_{Q^{4,I}}W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ pour calculer

l'excès d'entropie résultant du mélange des Q^4 le long du joint tectosilicaté, il est aussi possible d'utiliser directement le mélange idéal :

$$-R(x_{Q^{4,II}}+x_{Q^{4,II}})[\frac{x_{Q^{4,II}}}{x_{Q^{4,II}}+x_{Q^{4,I}}}\ln(\frac{x_{Q^{4,II}}}{x_{Q^{4,II}}+x_{Q^{4,I}}})+\frac{x_{Q^{4,I}}}{x_{Q^{4,II}}+x_{Q^{4,I}}}\ln(\frac{x_{Q^{4,I}}}{x_{Q^{4,II}}+x_{Q^{4,I}}})]\,.$$

Il permet d'enlever un paramètre et diminue quelque peu l'erreur sur la détermination des entropies et des viscosités. La différence sur les résultats est cependant faible. De plus, si le cation compensateur de charge change, ce calcul n'est plus valide comme nous l'avons souligné dans la sous-section précédente. Pour ces raisons, mais aussi pour garder la consistance de l'équation 7.11, nous allons utiliser le terme d'excès $x_{Q^{4,II}}x_{Q^{4,I}}W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$.

La règle de Loewenstein (1954) stipulant que les liaisons Al-O-Al sont évitées, car énergétiquement défavorables, est valable sur l'ensemble du domaine étudié. Cette simplification semble valide en première approximation d'après les travaux de Lee & Stebbins (1999; 2000; 2009), qui n'ont montré qu'une très faible proportion de liaisons Al-O-Al dans la portion du diagramme NAS étudiée, présente essentiellement sur le joint tectosilicate vers 50 mol% SiO_2. De plus, on supposera que les liaisons Al-O-Na n'existent pas. Ceci est cohérent avec les résultats RMN et Raman montrant respectivement l'absence de liaisons Na-O-Al (Lee & Stebbins, 2009) et une incorporation de l'Al en Q^4 dans le domaine étudié (voir chapitre 4). On ne considèrera donc par la suite que des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Na-O-Si, dont les proportions seront calculées à partir de la composition chimique [1].

Le mélange des oxygènes entre les liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Si-O-Na, séparant les différentes espèces Q^n, génère un excès d'entropie, que l'on peut calculer avec :

$$\begin{aligned} S_l &= (x_{Si-O-Si}+x_{Si-O-Al})\times x_{Si-O-Si}x_{Si-O-Al}W_{O^{Si-Al}} \\ &\quad +x_{Na-O-Si}\times(x_{Si-O-Si}x_{Na-O-Si}W_{O^{Na-Si}}+x_{Si-O-Al}x_{Na-O-Si}W_{O^{Na-Al}})\,, \end{aligned} \quad (7.12)$$

où $W_{O^{Si-Al}}$, $W_{O^{Na-Si}}$ et $W_{O^{Na-Al}}$ sont les termes d'excès résultants du mélange des oxygènes entre les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, Si-O-Si et Na-O-Si, et Si-O-Al et Na-O-Si respectivement. Ces termes sont pondérés par les fractions d'oxygènes pontants ($x_{Si-O-Al}$ et $x_{Si-O-Si}$) et non pontants ($x_{Na-O-Si}$).

La prise en compte du Na en tant que modificateur se fera par le biais de l'interaction des liaisons Si-O-Na avec les autres types de liaisons, et l'existence d'espèces Q^2 et Q^3. Le Na en tant que compensateur est pris en compte intrinsèquement par le modèle, les coefficients de celui-ci étant propres au diagramme NAS. Le modèle proposé implique de plus que l'aluminium et le silicium sont en coordinence 4, en accord avec les travaux de la littérature et présentés dans cette thèse (voir chapitre 4).

Les hypothèses précédentes nous permettent d'écrire à partir des équations 7.11 et 7.12 :

1. Les proportions de liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Na-O-Si correspondent aux proportions molaires d'oxydes SiO_2, $NaAlSiO_4$, Na_2SiO_3.

$$S^{conf}(Tg) = S_Q + S_l \,. \tag{7.13}$$

Nous remarquerons que ce modèle ne prend toujours pas en compte l'entropie intrinsèque de chaque espèce Q^n. Nous avons effectué différents tests et les résultats obtenus montrent que les entropies intrinsèques des espèces Q^n sont négligeables comparativement aux termes d'excès générés par le mélange des différentes espèces entre elles. L'introduction de paramètres S_{Q^n} négligeables n'améliore pas le modèle. Nous n'introduirons donc pas de termes individuels pour les différentes espèces Q^n dans le modèle.

Nous avons donc un modèle pour calculer $S^{conf}(Tg)$, et disposons de 14 données pour l'ajuster. Le modèle disposant de 10 paramètres, le problème est sous contraint. Rien ne nous empêche cependant d'essayer de faire marcher ce modèle, il faudra juste prendre garde aux résultats. L'ajustement par moindres carrés de l'équation 7.13 aux données d'entropies de configurations disponibles donne les valeurs suivantes pour les paramètres d'interaction des espèces Q^n :

$$W_{Q^3Q^{4,II}} = 13.80\,; W_{Q^3Q^{4,I}} = 32.78\,; W_{Q^2Q^3} = 1.55\,; W_{Q^2Q^{4,II}} = -39.01$$
$$W_{Q^2Q^{4,I}} = 192.30\,; W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}} = 26.03\,; W_{Q^{4,II}Q^{4,I}} = -207.39\,;$$

et pour les oxygènes :

$$W_{O^{Si-Al}} = 25.55\,; W_{O^{Na-Si}} = 65.85\; et\; W_{O^{Na-Al}} = 150.66.$$

Les entropies de configuration calculées sont données dans le tableau 7.2. L'utilisation des différents paramètres permet de calculer $S^{conf}(Tg)$ avec une déviation standard σ de 0.33 par rapport aux mesures individuelles. On remarque que les paramètres $W_{O^{Si-Al}}$ et $W''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ ont des valeurs reflétant un ajustement proche de celui du mélange idéal. La même remarque peut être effectuée pour le paramètre $W_{Q^3Q^{4,I}}$. Pour les autres paramètres les différences sont très fortes. Il ne faut cependant pas oublier l'effet des concentrations « fictives » d'espèces Q^n données par la spectroscopie Raman sur les coefficients du modèle, particulièrement ceux jouant dans le domaine peralcalin. L'interprétation de ces variables est donc difficile.

TABLE 7.2: Valeurs d'entropie de configuration $S^{conf}(Tg)$ déterminées à partir des mesures de viscosités (sauf pour SiO_2 : donnée de Richet (1984), et valeurs calculées à partir de l'équation 7.13. NS80, NS66 et NS60 : silicates de sodium avec 80, 66 et 60 mol% SiO_2, données de viscosité de Neuville (2006). Δ : différence entre calcul et mesures. Voir texte pour les paramètres d'interaction.

Produit	$S^{conf}(Tg)$	$S^{conf}(Tg)_{calc}$	Δ
SiO_2	5.1(2.0)	5.64	0.55
NS80	9.6(2.3)	9.58	0.03
NA75.00	7.71(0.5)	7.78	0.07
NS66	6.92(0.27)	6.79	0.12

Continue page suivante

Produit	$S^{conf}(Tg)$	$S^{conf}(Tg)_{calc}$	Δ
NS60	6.66(0.17)	6.70	0.04
NA75.02	7.47(0.25)	7.62	0.15
NA75.06	8.82(0.15)	8.59	0.23
NA75.09	8.65(0.29)	8.79	0.14
NAK75.12.0	8.47(0.70)	8.97	0.50
NAK67.16.0	8.50(0.75)	7.88	0.61
NA65.09	8.08(0.44)	8.02	0.05
NAK58.21.0	5.37(0.16)	5.88	0.04
NA58.10	7.90(0.50)	7.94	0.04
NAK50.25.0	5.37(0.30)	4.70	0.66

Pour modéliser les viscosités, nous devons maintenant déterminer les termes $\Delta\mu$ pour pouvoir calculer B_e. Nous prendrons les mêmes hypothèses pour ce calcul que celles effectuées pour modéliser l'entropie de configuration. Nous avons différentes barrières énergétiques moyennes $\Delta\mu_{Q^n}$ s'opposant au mouvement d'une espèce Q^n d'un site A vers un site B. De plus, les transformations $Q^{n-1} \leftrightarrow Q^n$, et donc les interactions entre les différentes espèces Q^n, sont prises en compte par l'introduction de paramètres $K_{Q^iQ^j}$. Ces termes nous permettront de prendre en compte les barrières énergétiques s'opposant aux mouvements des espèces Q^n par le biais d'échange de liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al dans le réseau aluminosilicaté tétraédrique. Nous devons aussi prendre en compte les barrières énergétiques s'opposant au mouvement du sodium en tant que modificateur de réseau et donc à l'échange de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al avec les liaisons Na-O-Si. Nous allons donc écrire $\Delta\mu$ comme la somme de deux termes principaux : -i) $\Delta\mu_{tétra}$, qui est la somme des barrières d'énergie $\Delta\mu_{Q^n}$ s'opposant aux mouvements des espèces Q^n séparées par des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al et -ii) $\Delta\mu_{Na_{mod}}$, la barrière d'énergie s'opposant au mouvement des liaisons Na-O-Si et donc du sodium en tant que modificateur. Ceci nous donne donc :

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{tétra} + \Delta\mu_{Na_{mod}} \,, \tag{7.14}$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{tétra} \;=\; & (x_{Si-O-Si} + x_{Si-O-Al}) \times \\ & [x_{Q^2}\Delta\mu_{Q^2} + x_{Q^3}\Delta\mu_{Q^3} + x_{Q^{4,II}}\Delta\mu_{Q^{4,II}} + x_{Q^{4,I}}\Delta\mu_{Q^{4,I}} \\ & + x_{Q^2}x_{Q^3}K_{Q^2Q^3} + x_{Q^2}x_{Q^{4,I}}K_{Q^2Q^{4,I}} + x_{Q^2}x_{Q^{4,II}}K_{Q^2Q^{4,II}} \\ & x_{Q^3}x_{Q^{4,I}}K_{Q^3Q^{4,I}} + x_{Q^3}x_{Q^{4,II}}K_{Q^3Q^{4,II}} + \zeta] \,, \end{aligned} \tag{7.15}$$

où

$$\begin{aligned}\zeta &= (1 - x_{Si-O-Al} - x_{Si-O-Si}) \times x_{Q^{4,II}} x_{Q^{4,I}} K_{Q^{4,II}Q^{4,I}} \\ &\quad + (x_{Si-O-Al} + x_{Si-O-Si}) \times x_{Q^{4,II}} x_{Q^{4,I}} K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}} \,, \end{aligned} \tag{7.16}$$

et

$$\Delta\mu_{Na_{mod}} = x_{Na-O-Si} \times \Delta\mu_{Na-O-Si} \,. \tag{7.17}$$

x_{Q^2}, x_{Q^3}, $x_{Q^{4,II}}$, $x_{Q^{4,I}}$ sont les aires des bandes Raman des espèces Q^n normalisées à la somme des aires des bandes Q^n, et $K_{Q^iQ^j}$ les paramètres d'interaction entre les différentes espèces Q^i et Q^j (avec $i \neq j$). Comme pour l'entropie de configuration, nous utilisons deux paramètres $K_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ et $K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$, pondérés par la fraction de liaisons Si-O-Al et Si-O-Si, pour prendre en compte une éventuelle variation du terme d'interaction « général » entre ces espèces entre le domaine peralcalin et le joint tectosilicaté. Les échanges de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al ainsi que l'effet du Na en tant que compensateur de charge sont pris en compte par l'équation 7.15, alors que l'échange des liaisons Si-O-Si/Si-O-Al avec les liaisons Si-O-Na est pris en compte avec l'équation 7.17. On remarquera que nous n'avons pas introduit de terme d'excès pour l'interaction de ces dernières liaisons entre elles. Il faudrait idéalement prendre en compte les interactions entre le Na en tant que modificateur et les espèces Q^2 et Q^3, soit au minimum deux termes d'interactions. Par expérience, l'ajout de ces deux termes n'améliore pas significativement le modèle. Par simplification, nous négligerons donc ces interactions.

Nous pouvons écrire au final :

$$B_e = \frac{\Delta\mu \times 6.02214129e-19 \times S^{conf}(Tg)}{k_B} \,. \tag{7.18}$$

En considérant les 4 espèces $Q^2, Q^3, Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$, nous avons 12 paramètres à ajuster. Nous ne disposons malheureusement que de 14 données de B_e (avec les spectres Raman des produits) dans le diagramme NAS. L'équation ne peut donc pas être ajustée, le problème étant cette fois-ci trop sous-contraint. Cependant, en injectant les équations 7.13 et 7.18 dans les équations 7.3 et 7.1, nous pouvons ajuster tous les paramètres à l'aide des mesures de viscosités et spectres Raman disponibles. Nous allons donc effectuer ceci et regarder les résultats.

7.4 Modèle de viscosité général des silicates, aluminosilicates peralcalins et tectosilicates de sodium fondus

Nous avons introduit les équations 7.13 et 7.18 dans les équations 7.3 et 7.1 dans un code Matlab pour inverser les données de viscosité à haute et basse températures pour les silicates et aluminosilicates de sodium. Ce modèle ne prend pas en compte le domaine peralumineux, où une seule composition (NA75.16) est disponible et possède à l'état vitreux de l'$Al^{[5]}$, qui va complexifier potentiellement la formalisation du modèle.

La première étape du modèle est de disposer d'un moyen de calculer les capacités calorifiques Cp_l

des silicates et aluminosilicates fondus. Pour ce faire, et suivant notre discussion du chapitre 4, nous avons utilisé le modèle de Tangemann & Lange (1998) pour les silicates et aluminosilicates peralcalins fondus. Pour les tectosilicates fondus, nous avons utilisé si possible les mesures de Richet & Bottinga (1984). En l'absence de mesures directes, nous avons calculé les valeurs par interpolation.

Concernant le calcul des Cp_g des verres, nous avons besoin d'une méthode permettant de les estimer sans connaissance à priori des Tg des produits étudiés. Nous ne pouvons donc pas utiliser des mesures ou un modèle de Cp_g comme celui de Richet (1987) par exemple. Nous avons donc utiliser la limite de Dulong et Petit : $Cp_g = 3nR$, avec R la constante d'Avogadro et n le nombre d'atomes par gramme de formule unitaire (base 2 oxygènes, Haggerty *et al.* , 1968; Richet, 1987, 2009). Elle donne des estimations de Cp_g à ±3% (Richet, 1987).

En plus des compositions étudiées au chapitre 4, nous avons ajouté les compositions NA70.15, NA60.20 et NA55.22 de Neuville & Mysen (1996). Nous avons estimé le Tg de ces compositions en interpolant nos données, et 5 valeurs de viscosités à haute température à partir de l'interpolation des données de Riebling (1966). Les aires des bandes Raman pour ces compositions sont disponibles dans Neuville & Mysen (1996). Nous avons aussi ajouté les compositions NS60, NS66 et NS80 de Neuville (2006). Toutes les autres données utilisées ont été présentées dans le chapitre 4. Nous avons ainsi établi un total de 401 données pour 20 compositions différentes. L'algorithme *nlinfit* de Matlab® (Serber & Wild, 2003) a été utilisé pour résoudre le problème de moindre carré.

Modèle A Nous avons établi tout d'abord un premier modèle ajustant uniquement les paramètres de calcul de B_e ainsi que le terme A_e. Les paramètres déterminés dans la section précédente ont été utilisés pour calculer directement $S^{conf}(Tg)$. La figure 7.4 présente les résultats obtenus. Le modèle avec l'entropie « pré-calculée » permet de reproduire les données avec une déviation standard de 0.31 log Pa.s en considérant toutes les données.

L'accord est particulièrement bon pour les silicates et aluminosilicates dans le domaine peralcalin à basses températures, où les viscosités sont comprises entre 10^9 et 10^{12} Pa.s. Le modèle arrive aussi à reproduire les données de la silice pure, avec une déviation légèrement plus élevée que pour les autres données (Fig. 7.4a). Cependant, lorsque les données sur la silice sont incluses dans les calculs, les paramètres $\triangle\mu_{Q^2}$ et $\Delta\mu_{Q^3}$ deviennent très fortement négatifs (-740 et -150 kJ.mol^{-1} respectivement). En enlevant les données sur la silice, les valeurs positives pour les paramètres $\triangle\mu_{Q^2}$ et $\Delta\mu_{Q^3}$ deviennent alors positives (Tableau 7.3). Comme la silice représente une borne de notre modèle, nous preferrons l'exclure du calcul de Be pour éviter une trop grande influence des conditions aux limites sur les paramètres du modèle. Les paramètres fournis dans le tableau 7.3 sont donc ceux ajustés sans les données de SiO_2. On voit que les valeurs pour $\triangle\mu_{Q^2}$, $\Delta\mu_{Q^3}$, $\Delta\mu_{Q^{4,II}}$ et $\Delta\mu_{Q^{4,I}}$ sont respectivement de 2.916, 3.015, 3.235 et 2.395 kJ.mol^{-1}. Ces valeurs individuelles pour les espèces Q^n sont inférieures d'un facteur 10 aux enthalpies d'une vingtaine de kJ.mol^{-1} des équilibres $2Q^n \Longleftrightarrow Q^{n+1} + Q^{n-1}$ dans les aluminosilicates de Na déterminées par Mysen & Frantz (1994c) par exemple, ou encore à l'enthalpie de formation [2] du $Si^{[5]}$ d'environ 20 kJ.mol^{-1} donnée par Stebbins (1991). Ceci peut cependant s'expliquer par l'hypothèse de départ que nous avons adopté pour le calcul de $\Delta\mu$. Nous avons en effet postulé

2. soit l'équivalent de la barrière énergétique s'opposant au réarrangement des espèces Q^n, si on accepte qu'il implique les espèces $Si^{[5]}$.

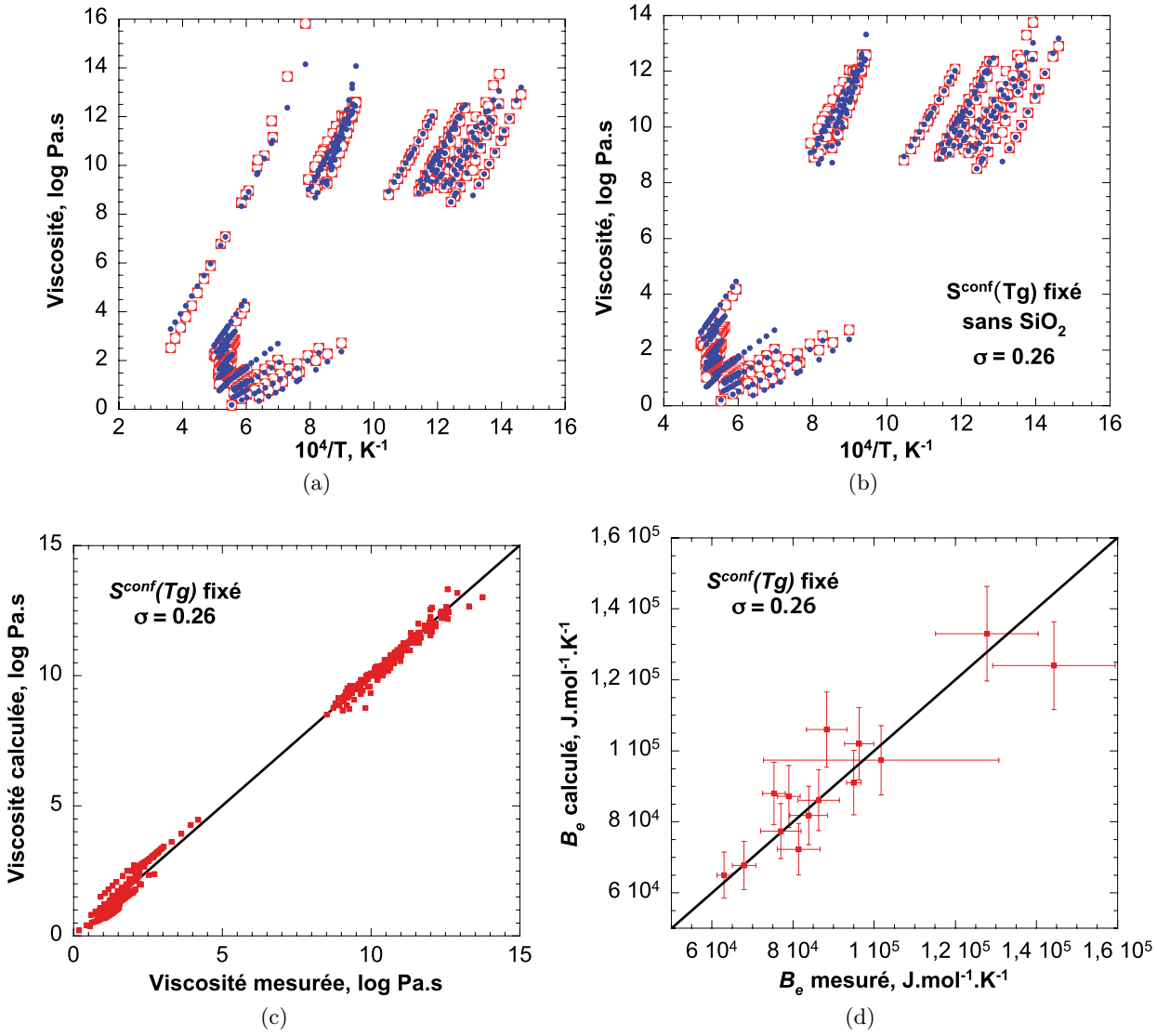


FIGURE 7.4: Modèle avec ajustements de Be à partir des mesures de viscosité, et de $S^{conf}(Tg)$ au préalable : a) Comparaison des viscosités mesurées (ronds rouges) et calculées (croix bleues) dans le diagramme η (log Pa.s) =f(10000/T [K^{-1}]) ; b) Même comparaison qu'en a), mais sans ajustement de SiO_2 ; c) Comparaison des viscosités mesurées (abscisse) et calculées (ordonnée) ; d) Comparaison des B_e calculés (avec les paramètres du tableau 7.3) avec le modèle aux B_e "mesurés" , *id est* déterminés individuellement.

MODELE A (sans SiO_2)	
Paramètre	Valeur ($\times 10^{-4}$)
$\Delta\mu Q^2$ (J.mol^{-1})	0.2916
$\Delta\mu Q^3$ (J.mol^{-1})	0.3015
$\Delta\mu Q^{4,II}$ (J.mol^{-1})	0.3235
$\Delta\mu Q^{4,I}$ (J.mol^{-1})	0.2395
$K_{Q^2Q^3}$	-0.2618
$K_{Q^2Q^{4,II}}$	1.5234
$K_{Q^2Q^{4,I}}$	-9.4573
$K_{Q^2Q^3}$	-0.3843
$K_{Q^3Q^{4,II}}$	0.2737
$K_{Q^3Q^{4,I}}$	0.2681
$K''_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$	0.7916
$K_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$	0.2084
$\Delta\mu_{Na-O-Si}$	-1.7454

TABLE 7.3: Paramètres d'ajustement de B_e déterminés à partir des mesures de viscosité sur le diagramme NAS, sans les données sur SiO_2.

que, lorsque $T <<< Tg$, $z^*(Tg) \to N_A$, soit $z^*(Tg) \to 1$ si l'on considère 1 mole de silicate fondu. Or, d'après les calculs de Toplis (2001b), si l'on prend une énergie d'activation de 20 kJ.mol^{-1} pour le $Si^{[5]}$ dans les silicates fondus, ou en d'autres termes une barrière énergétique de 20 kJ.mol^{-1} s'opposant au réarrangement des espèces Q^n, on obtient alors une valeur de $z^*(Tg)$ proche de 10. Ceci impliquerait, d'après les relations 7.2 et 7.3, de multiplier $S^{conf}(Tg)$ par cette valeur dans l'équation 7.18. Nous trouverions alors des valeurs de $\triangle\mu_{Q^n}$ proches de 30 kJ.mol^{-1}. Enfin, bien que d'après Toplis (2001b) la valeur de $z^*(Tg)$ soit d'environ 10 dans les silicates et la silice fondus, de petites variations de ce terme pourraient expliquer le fait que, quand nous incluons la silice dans le calcul, les variations de certains paramètres $\triangle\mu_{Q^n}$ deviennent complètement irréalistes (valeurs fortement négatives).

Modèle B Nous avons ensuite ajusté l'ensemble des paramètres des équations 7.13 et 7.18 permettant de calculer $S^{conf}(Tg)$ et Be à partir des mesures de viscosité. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 7.5. L'écart type obtenu, entre les viscosités mesurées et calculées, est alors de 0.50 log Pa.s si le calcul inclut SiO_2, et de 0.18 log Pa.s sans ajuster les données de SiO_2.

On remarque que les termes Be et $S^{conf}(Tg)$ modélisés avec le modèle B ne sont pas en accord avec les calculs individuels (Figs. 7.5c et 7.5d). Les rapports $Be/S^{conf}(Tg)$ modélisés sont cependant égaux à ceux déterminés individuellement (Fig. 7.5e). Les corrélations entre les paramètres $\Delta\mu_{Q^i}$ et $W_{Q^iQ^j}$ de l'équation 7.18, utilisée pour calculer Be, sont supérieures à 0.7, alors que celles entre les paramètres $K_{Q^iQ^j}$ et W_O permettant de calculer l'entropie de configuration sont généralement inférieures à 0.15, sauf pour les paramètres d'interactions des espèces Q^2/Q^3 avec les espèces Q^4. Les corrélations entre les paramètres $K_{Q^iQ^j}$ et $W_{Q^iQ^j}$ sont inférieures à 0.1, à l'exception de celles impliquant le paramètre $W_{Q^{4,II}Q^{4,I}}$ qui sont proches de 0.3. Le calcul de Be est donc limité par des corrélations très fortes entre les paramètres du modèle. On voit ici une limitation du modèle : nous avons 23 paramètres, dont une dizaine fortement correlés, pour ajuster les données de viscosité dans un diagramme ternaire. On notera toutefois que les corrélations entre les paramètres impliquant l'interaction des espèces Q^2 et Q^3

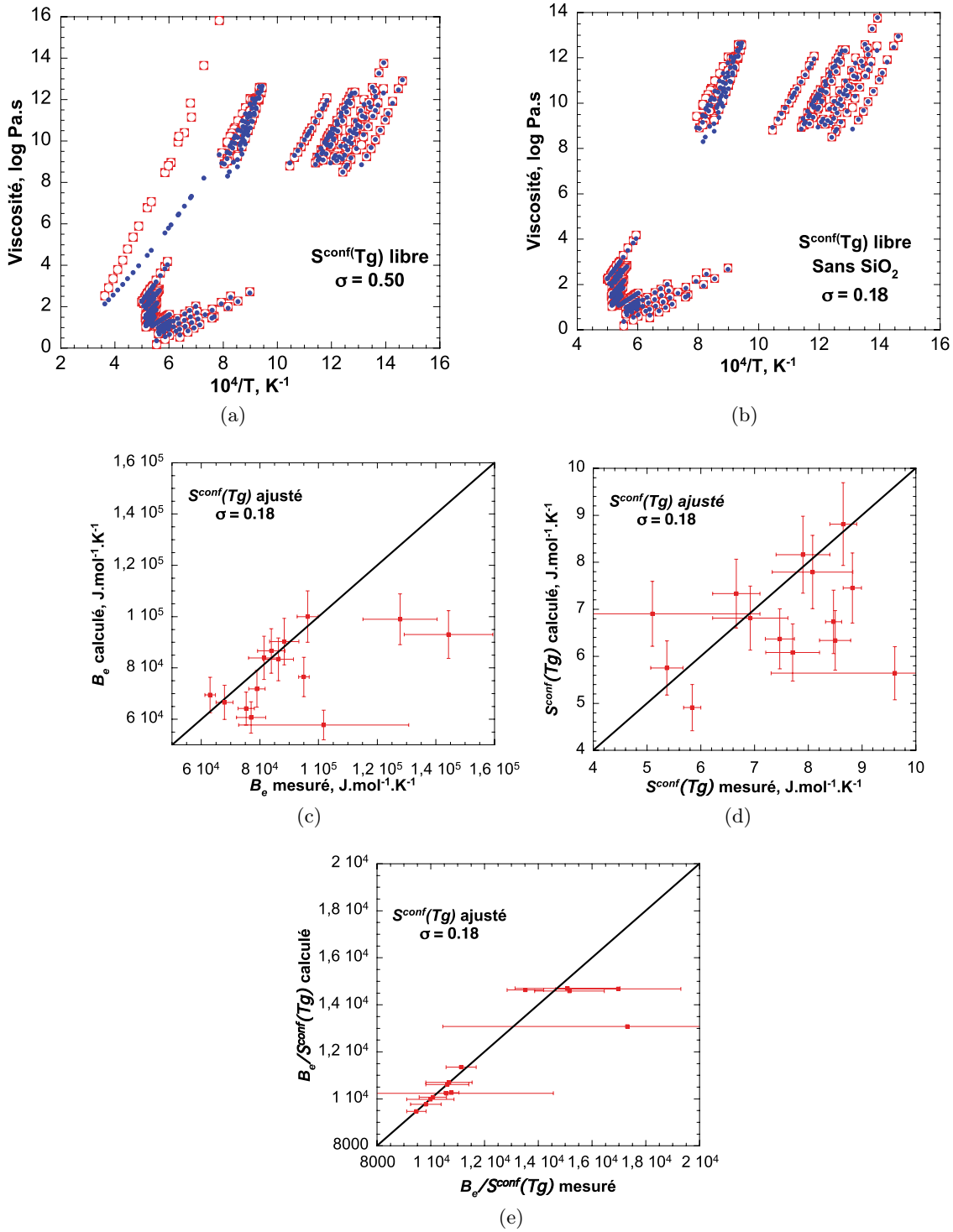


FIGURE 7.5: Modèle avec ajustements de Be et $S^{conf}(Tg)$ à partir des mesures de viscosité : a) Comparaison des viscosités mesurées (ronds rouges) et calculées (croix bleues) dans le diagramme η (log Pa.s) =f(10000/T [K^{-1}]) ; b) et c) Comparaison des Be et $S^{conf}(Tg)$ déterminés individuellement (abscisse) et calculés avec le modèle (ordonnée) ; d) Comparaison des viscosités calculées (ordonnée) et mesurées (abscisse) ; e) Comparaison des rapports $B_e/S^{conf}(Tg)$ calculés avec le modèle (ordonnée) et déterminés individuellement (abscisse).

avec les espèces Q^4 semblent naturelles, puisque l'évolution des proportions de ces espèces ne se fait pas de manière aléatoire en fonction de la composition chimique.

D'après les valeurs des paramètres ajustés et les valeurs des propriétés thermodynamiques prédites, le modèle B ne semble pas adéquat pour prédire les mesures de viscosité du diagramme NAS. La trop forte corrélation entre les paramètres d'ajustement de Be et $S^{conf}(Tg)$ ne permet pas de déterminer un jeu de paramètres fiables et permettant d'être prédictif quant à l'estimation de η, Be et $S^{conf}(Tg)$. À la vue des résultats obtenus, le modèle A présente le meilleur compromis entre précision des valeurs de viscosité ajustées et justesse des paramètres $S^{conf}(Tg)$ et Be déterminés. On préférera donc son utilisation pour déterminer la viscosité d'un aluminosilicate de sodium.

7.5 Discussion et conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu qu'il est possible de calculer la viscosité ou l'entropie de configuration à Tg d'un silicate ou aluminosilicate de sodium à partir de la déconvolution de son spectre Raman, en utilisant la répartition des différentes espèces Q^n. Les hypothèses et simplifications que nous avons effectué sont fortes, mais nous permettent de prédire la viscosité des aluminosilicates fondus avec une erreur de 0.26 log Pa.s. Ce modèle donne donc de meilleurs estimations de η pour les silicates et aluminosilicates de Na que les modèles paramétriques basés sur l'équation TVF par exemple, comme ceux de Giordano et al. (2008) ou Hui & Zhang (2007). En effet, ces derniers ne peuvent pas reproduire aussi précisément les données de compositions à un, deux ou trois oxydes.

Nous avons vu lors de cet exercice plusieurs limitations auxquelles se confronte la mise en place d'un modèle général, basé sur la théorie d'Adam et Gibbs (1965) et sur les proportions des différentes espèces Q^n. Premièrement, utiliser les espèces Q^n comme unités de base du mouvement visqueux ne peut rendre compte que d'une partie de l'entropie de configuration par exemple. Nous avons pallié ce manque en prenant en compte le mélange d'oxygènes entre différents sites, mais un cruel défaut du modèle proposé est l'absence apparente d'une prise en compte quelconque des ions Na^+ compensateurs de charge. Bien qu'ils soient implicitement pris en compte, puisqu'ils modifient le réseau T-O-T que nous utilisons pour la modélisation, ceci est un frein à l'élargissement d'un tel modèle vers d'autres compositions. Pour résoudre cette difficulté, on pourrait peut être utiliser les fréquences des bandes dans les calculs. En effet, celles-ci varient légèrement en fonction de la topologie du réseau et donc de la nature du cation modificateur. Une autre hypothèse sous-jacente dans notre modèle est l'égalité des barrières énergétiques $\Delta\mu_{Q^4}$ des tétraèdres SiO_2 et AlO_2. Nous n'avons pas distingué le Si et l'Al dans les espèces Q^4, or l'occurrence d'$Al^{[5]}$ dans les tectosilicates fondus à haute température pourrait indiquer que l'enthalpie de formation de l'$Al^{[5]}$ est inférieure à celle du $Si^{[5]}$ dans ces compositions, et donc que les $\Delta\mu_{Q^4}$ des tétraèdres SiO_2 et AlO_2 sont différentes. La seconde limitation du modèle établi est sa complexité. En effet, pour ajuster une partie relativement restreinte du diagramme ternaire NAS, il nous a fallut prendre en compte 23 paramètres au total. La troisième limitation provient du fait qu'un modèle basé sur la théorie d'Adam et Gibbs (1965) présuppose de connaître les variations des capacités calorifiques du liquide précisément. En effet, de petites erreurs sur les Cp_l des aluminosilicates d'alcalins fondus peuvent mener à des résultats très différents, car elles affectent fortement la détermination de l'entropie de configuration à Tg. Or, aucun modèle global précis existe à l'heure actuelle. Enfin, l'une des

dernières limites fortes du modèle proposé est qu'il voit la structure comme régit par l'ordre à courte distance. Or, la diminution de $S^{conf}(Tg)$ entre l'albite $NaAlSi_3O_8$ et l'orthose $KAlSi_3O_8$ vitreuses indique que l'apparition d'un ordre à moyenne distance (voir Le Losq & Neuville [2012], chapitre 5) influence les propriétés thermodynamiques des verres.

Pour finir, nous avons remarqué que le modèle est capable de reproduire la viscosité de la silice, mais au prix de variations très importantes et improbables des paramètres d'ajustement. De plus, le modèle ne permet pas de reproduire le changement brusque de viscosité observé lorsque quelques ppm d'impuretés sont présentes dans la silice (Leko *et al.* , 1977). La spectroscopie Raman, n'étant pas assez sensible à la composition chimique, ne montrerait en effet aucun NBO, alors qu'en réalité leur très faible présence influence très fortement les propriétés rhéologiques de la silice. Nous voyons donc ici une limite à son utilisation pour établir un modèle de viscosité globale.

De cet exercice que j'ai proposé au lecteur, nous retiendrons principalement que la théorie d'Adam et Gibbs semble permettre une modélisation des viscosités lorsqu'elle est couplée à un outil spectroscopique. Nous avons pu appliquer ceci au diagramme NAS, mais la complexité de la formalisation du modèle est un obstacle à son élargissement à d'autres compositions. À l'heure actuelle, le modèle développé ci-dessus est « expérimental ». Les premiers résultats encourageants indiquent cependant que, en améliorant le formalisme des équations sous-jacentes, un modèle plus précis et plus rigoureux pourrait être proposé. Je n'ai cependant pas eu le temps d'effectuer ce travail à l'heure de la rédaction de cette thèse. De plus, d'autres connaissances concernant les variations des Cp_l et des $S^{conf}(Tg)$ en fonction de la structure des aluminosilicates fondus semblent encore nécessaires à l'élaboration d'un réel modèle global de viscosité basé sur la théorie d'Adam et Gibbs (1965). D'un point de vue volcanologique, on peut cependant être amené à douter de l'intérêt d'un réel modèle physique de viscosité des laves, beaucoup plus difficile à implémenter et à utiliser qu'un simple modèle paramétrique basé sur l'équation TVF par exemple. Un modèle paramétrique semble être plus efficace pour répondre à des questions volcanologiques usuelles, telles que la connaissance de la viscosité lors de la convection, de la remontée et de l'extrusion d'un magma dans un édifice volcanique. L'avantage d'un modèle physique réside cependant dans sa capacité à apporter d'autres informations à propos des propriétés thermodynamiques des silicates fondus, et ainsi de les utiliser dans les calculs de convection et de cristallisation des réservoirs magmatiques, pour ne citer que cet exemple parmit beaucoup d'autres. À ce sujet, il semble que l'une des ouvertures les plus importantes puisse être apportée par la modélisation *ab initio* des propriétés des aluminosilicates fondus. Les études récentes de modélisation montrent en effet des premiers résultats assez encourageants, malgré des difficultés certaines (voir par exemple Bauchy *et al.* , 2012 ou Vuilleumier *et al.* , 2009). Les améliorations de la capacité de calcul des systèmes informatiques, suivant toujours la loi de Moore (1965) actuellement, et des algorithmes de calculs, pourraient ainsi amener au cours des prochaines années à l'émergeance de premiers modèles basés sur la simulation numérique, et utilisable dans le domaine de la volcanologie, qui permettrait de calculer par exemple la densité, la viscosité et la capacité calorifique des liquides tout en ayant une connaissance approfondie de leur structure.

À retenir :

- La déconvolution des spectres Raman et la détermination des proportions relatives des différentes espèces Q^n permettent de calculer l'entropie de configuration à Tg d'un aluminosilicate de Na.
- Il est possible de paramétrer les variations des barrières énergétiques s'opposant au réarrangement atomique, et donc au mouvement visqueux, en fonction des proportions d'espèces Q^n.
- Le formalisme du problème nécessite beaucoup d'hypothèses et de simplifications, et n'est pas encore représentatif de la réalité.
- La mise en place d'un modèle de viscosité des aluminosilicates d'alcalins se confronte au manque de connaissances des variations des Cp_l en fonction de la composition chimique, et notamment de la teneur en Al_2O_3.

8 L'eau dans les aluminosilicates vitreux et fondus

La concentration en eau des magmas naturels en profondeur peut atteindre plusieurs pourcents, faisant ainsi de cet élément l'un des paramètres clés intervenant lors des éruptions volcaniques. Par exemple, d'après l'étude de Andújar & Scaillet (2012), sa concentration dans les réservoirs magmatiques influence le caractère explosif/effusif des éruptions impliquant les magmas phonolitiques. Ceci provient du fait que le dégazage d'un magma contenant initialement une forte concentration en eau induit la création d'une grande quantitée de bulles, ainsi qu'une très grande augmentation de sa viscosité. En effet, l'eau influence drastiquement les propriétés rhéologiques et la structure des silicates et aluminosilicates fondus (voir la revue du chapitre 14 de Mysen & Richet, 2005). Sa solubilité et sa vitesse de diffusion vont dépendre de la composition chimique de ces derniers. En effet, l'eau est un élément entièrement soluble dans les aluminosilicates fondus (voir par exemple Shen & Keppler, 1997), mais, en plus de la température et de la pression, la forme du solvus va dépendre de leur composition chimique.

Les premiers équilibres entre silicate fondus et eau ont été décrits à l'aide de l'équation :

$$Si - O - Si + H_2O \Longleftrightarrow Si - OH^{\cdots}OH - Si\,, \tag{8.1}$$

où $^{\cdots}$ est une liaison hydrogène et $-$ une liaisons iono-covalente (Moulson & Roberts, 1961). Les études plus récentes ont montrées que l'eau forme différentes liaisons avec les autres ions constitutifs des verres et silicates fondus, comme Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} ou Na^{+} par exemple (Xue & Kanzaki, 2004, 2007, 2008; Xue, 2009; Malfait & Xue, 2010a). Ces liaisons vont affecter la structure des aluminosilicates fondus et vitreux, et de ce fait leurs propriétés physico-chimiques.

Dans un contexte volcanologique, il est important de quantifier la teneur en eau à la fois pour des intérêts géochimiques directs (bilans de masse, origine du magma...) mais aussi pour pouvoir contraindre les propriétés rhéologiques et thermodynamiques des magmas. Deux articles publiés dans les revues Matériaux et Techniques et American Mineralogist vont présenter une technique basée sur la spectroscopie Raman. Elle permet de mesurer les teneurs en eau de verres aluminosilicatés, d'intérêt volcanologique et industriel. Elle ouvre des opportunités quant à la quantification rapide de l'eau dans des échantillons microscopiques tels que les inclusions vitreuses, témoins des conditions $P/T/X$ régnant en profondeur, ou bien dans les ponces et scories volcaniques. Cette technique permet donc d'établir un suivi complet du dégazage de la source magmatique au point d'extrusion du magma.

De plus, la facilité de mise en oeuvre de la spectroscopie Raman à haute température nous a amené à utiliser cette technique pour étudier la spéciation de l'eau *in situ*, dans des aluminosilicates fondus. Les résultats obtenus permettent de proposer un modèle pour l'exsolution de l'eau et la formation de bulles

dans les magmas. Ces expériences et résultats sont décrits dans un article soumis à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta, dont nous verrons le manuscript. Ils montrent notamment que l'eau pourrait utiliser les chenaux présents dans les magmas riches en silice comme chemins de diffusion majeurs. D'après ce que nous avons vu dans les chapitres précédents, cet effet pourrait avoir une importance toute particulière dans les magmas alcalins riches en potassium, comme potentiellement dans les phonolites du Vésuve. Nous discuterons en conclusion des effets potentiels de ces nano-structures sur les éruptions à l'échelle megascopique.

note : nous utiliserons par la suite l'abbréviation anglaise wt% H_2O (weight percent) dans ce chapitre pour exprimer la teneur en eau en poids pourcent, et non l'abbréviation française pds%. Je préfère déroger à l'écriture française dans ce chapitre, afin d'éviter toute confusion entre les articles en anglais et les parties en français, et ainsi afin d'assurer l'homogénéité du texte.

8.1 Quantification de la teneur en eau de silicates et aluminosilicates vitreux

8.1.1 La spectrométrie Raman, un outil de choix pour étudier les volatils dissous dans un verre ou un silicate fondu : le cas de l'eau

Charles Le Losq et Daniel R. Neuville ;
Matériaux et Techniques 98, 443-452, 2010.

Résumé :

L'eau dissoute dans un verre ou un silicate fondu affecte fortement ses propriétés rhéologiques, thermodynamiques et sa structure. Pour certaines applications des sciences de la Terre ou industrielles, la quantification de cette eau est nécessaire. À l'aide de la nouvelle méthode que nous avons développée, la spectrométrie Raman permet de le faire sans préparation de l'échantillon, de manière rapide, sans aucun standard, avec une résolution spatiale micrométrique. Cette calibration est, de plus, indépendante de la chimie du verre étudié. Elle offre des perspectives intéressantes pour l'étude de la spéciation et la diffusion de l'eau dans les verres et silicates fondus.

Matériaux & Techniques **98**, 443–452 (2010)
© EDP Sciences
DOI: 10.1051/mattech/2010119
www.mattech-journal.org

Matériaux & Techniques

La spectrométrie Raman, un outil de choix pour étudier les volatils dissous dans un verre ou un silicate fondu : le cas de l'eau

C. Le Losq et D.R. Neuville

CNRS-Institut de Physique du Globe de Paris, Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, 1 rue Jussieu, 75005 Paris, France
e-mail : lelosq@ipgp.fr

Mots-clés :
Spectrometrie Raman ; eau ; verre ; quantification ; spéciation

Résumé – L'eau dissoute dans un verre ou un silicate fondu affecte fortement ses propriétés rhéologiques, thermodynamiques et sa structure. Pour certaines applications des sciences de la Terre ou industrielles, la quantification de cette eau est nécessaire. À l'aide de la nouvelle méthode que nous avons développée, la Spectrométrie Raman permet de le faire sans préparation de l'échantillon, de manière rapide, sans aucun standard, avec une résolution spatiale micrométrique. Cette calibration est, de plus, indépendante de la chimie du verre étudié. Elle offre des perspectives intéressantes pour l'étude de la spéciation et la diffusion de l'eau dans les verres et silicates fondus.

Key words:
Raman spectrometry; water; glass; quantification; speciation

Abstract – Raman spectrometry, a useful tool to study dissolved volatiles into a glass or a silicate melt: the case of water. The water dissolved in a glass or a silicate melt strongly affects its structure, and its rheological and thermodynamical properties. For Earth sciences or industrial applications, quantification of that water is necessary. Using the new method that we have developed, Raman spectroscopy can be done without sample preparation and without any standard, quickly with a micrometer spatial resolution. Moreover, this calibration is independent of the chemistry of glass studied. It offers interesting perspectives for the study of speciation and distribution of water in silicate glasses and melts.

La présence de volatils (H_2O, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, ...) dans un silicate vitreux ou fondu va impliquer des modifications importantes de ses propriétés thermodynamiques, rhéologiques et de sa structure. Ces modifications vont entraîner des changements fondamentaux aussi bien dans les processus de fabrication d'un verre que lors d'une éruption volcanique. Par exemple, la viscosité d'une andésite (lave riche en silice présente dans de nombreux volcans explosifs comme par exemple la Montagne Pelée, la Martinique ou le volcan de Soufrière Hills à Montserrat) augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque sa teneur en eau dissoute passe de 3 à 0 pds% [1,2]. Si l'effet de l'eau est très important sur les propriétés physico-chimiques des silicates vitreux ou fondus, celui des autres volatils est moindre. Mais cependant, le CO_3^{2-} sera utilisé comme agent réducteur et le SO_4^{2-} comme agent affinant par l'industrie verrière [3]. Ces deux gaz sont également présents lors des processus éruptifs.

Si on quantifie l'effet de l'eau sur la viscosité, on peut dire que 1 % d'eau va avoir environ le même effet que 1 % de Na_2O sur la viscosité d'un aluminosilicate fondu en provoquant une diminution de 125 K de la température de transition vitreuse (Fig. 1). Cet effet sur la rhéologie des silicates fondus indique une modification de leur structure intervenant à la suite de l'ajout d'eau. Ceci est visible au travers notamment de l'augmentation de la densité et du volume molaire d'un verre lorsque l'on augmente sa teneur en eau. Celle-ci va jouer le rôle d'agent dépolymérisant, comme le sodium. L'eau va casser des liaisons inter-tétraédriques et former des oxygènes non pontants (Fig. 2). Ceci se traduit macroscopiquement par une très forte baisse des viscosités observées des liquides hydratés par rapport à leurs homologues anhydres. Les liaisons hydrogènes créées par l'ajout d'eau au sein d'un verre vont aussi induire une diminution de ses coefficients et modules de compressibilité ainsi que des modules de cisaillement [5].

Texte reçu le 8 octobre 2010
accepté le 12 novembre 2010

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 444 — #2

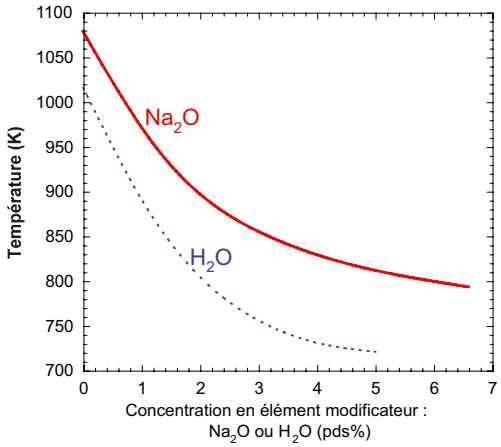


Fig. 1. Décroissance de la température de transition vitreuse due à l'ajout de sodium (courbe pleine rouge) ou d'eau (courbe pointillée bleue) dans un aluminosilicate fondu. L'effet de l'eau sur un liquide andésitique [2] est légèrement plus fort que celui du sodium sur un silicate fondu de composition initiale albitique [4].

Fig. 1. Decrease of the glass transition temperature due to the addition of sodium (red solid curve) or water (blue dotted curve) in an aluminosilicate melt. The effect of water on an andesitic liquid [2] is slightly stronger than the effect of sodium on a silicate melt with an albitic initial composition [4].

L'eau va donc modifier en profondeur la structure et les propriétés thermodynamiques des verres et silicates fondus de manière non négligeable. Que ce soit d'un point de vue industriel, où la viscosité des verres doit être connu pour contrôler leur processus de fabrication par exemple, ou d'un point de vue des sciences de la Terre où les silicates fondus jouent un rôle primordial dans l'histoire géologique de notre planète, l'effet de l'eau doit être connu. Ceci passe tout d'abord par la quantification de celle-ci dans les verres et silicates fondus. Dans ce dessein, plusieurs techniques sont utilisables comme, par exemple, les extractions sous vide ou la spectrométrie infrarouge. Mais ces deux techniques ont des inconvénients non négligeables, elles demandent une préparation de l'échantillon importante et/ou sont destructrices pour celui-ci. C'est pourquoi nous avons décidé de développer l'utilisation de la spectrométrie Raman pour l'étude et la quantification des volatils dissous dans un silicate vitreux. Cette technique donne d'excellents résultats pour l'eau [6,7], l'azote [8], le SO_4^{2-} [9] et le CO_3^{2-} [10]. Dans la suite de ce papier, nous présenterons uniquement l'étude de l'eau dissoute et nous renvoyons les personnes intéressées par les autres gaz aux autres papiers originaux.

La spectroscopie Raman est une méthode optique vibrationnelle qui analyse sans contact tout type de matériau : solide, liquide, gaz. Cette spectroscopie, du nom du physicien indien qui publia les premières expériences sur ce type de diffusion de la lumière dans les années 30 [11,12], repose sur le phénomène d'absorption/diffusion de la lumière par la matière et sa modulation par les vibrations des atomes (et donc de leur nuage électronique). L'amplitude et la fréquence des vibrations dépendent des masses respectives de chaque atome, de la nature des liaisons chimiques inter-atomiques, de la température, de la pression... La mesure du spectre Raman selon différentes conditions optiques (géométrie, polarisation de la lumière d'excitation) permet de déterminer la structure cristalline de minéraux car les symétries cristallines imposent un nombre fini et calculable de modes de vibration. Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes – ou modes – d'intensité et largeur variables, véritable empreinte digitale du matériau analysé. Usuellement, l'unité de mesure n'est pas la fréquence f (de l'ordre des téraHertz, 10^{12} Hz) mais le nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ (en cm^{-1}), λ étant la longueur d'onde. Les mouvements les plus énergétiques correspondent aux vibrations des atomes le long de la liaison chimique appelée mode d'élongation (stretching) et sont observés pour des nombres d'ondes élevés. Cette valeur est fonction de la masse respective des atomes en jeu, la fréquence augmentant quand la masse en mouvement diminue. Ainsi, le nombre d'onde du mode d'élongation d'une liaison Si-O sera observé vers 1000–1200 cm^{-1}, et celui d'une liaison O–H pourra aller de 800 à 3700 cm^{-1} [13]. Il en est de même pour les autres modes de vibration des entités « moléculaires » utilisées pour décrire la matière : mode de déformation angulaire (« bending »), de libration (rotation partielle) et d'oscillation de translation. Ces derniers modes, très dépendants de la compacité de la structure, peu énergétiques, sont déterminés en intensité et en nombre d'onde par l'organisation à longue distance. La spectrométrie Raman permet donc d'obtenir une information structurale sur un matériau quel que soit son état et son environnement. Récemment, des expériences ont été développées à haute température [14,15], à haute pression [16] ou même en cellule confinée [17].

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 445 — #3

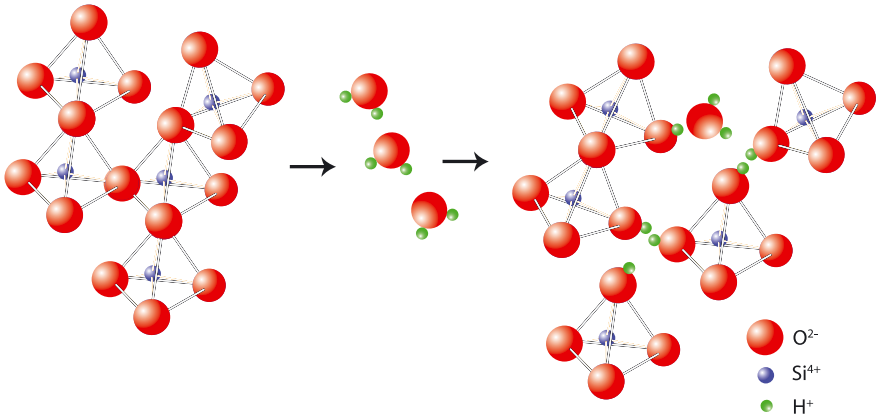


Fig. 2. Schémas représentant l'effet de l'introduction d'eau dans le réseau désordonné d'un verre de silice. À gauche : les tétraèdres SiO_4 d'un verre de silice, tous connectés les uns aux autres. L'introduction d'eau (au centre) forme des liaisons Si–OH, Si–OH···HO–Si et Si–OH···OH_2 comme visible sur le schéma de droite.

Fig. 2. Diagrams showing the effect of introducing water into the disordered lattice of a silica glass. Left: SiO_4 tetrahedra of a silica glass, all connected to each other. Introduction of water (on the center) forms Si–OH, Si–OH···HO–Si and Si–OH···OH_2 bonds as visible on the left part of the diagram.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la spectrométrie Raman donne des informations structurales sur les matériaux cristallins, mais il est cependant possible d'effectuer des mesures sur la matière désordonnée et les liquides [18]. Ces mesures permettent notamment d'obtenir des informations sur l'état de polymérisation des verres en fonction de leur composition chimique [15,19–24], mais aussi d'établir des calibrations pour mesurer un équilibre rédox du fer [25–27] ou les éléments volatils [6,8,9].

Le spectre Raman d'un verre silicaté présente des bandes relativement larges (Fig. 3) que l'on peut décomposer de la façon suivante :

- 0–250 cm^{-1}, cette partie correspond au pic boson qui est un continuum de la queue de la diffusion Raleigh, sauf à très basse fréquence où il y a le sommet de boson [28,29]. Ce pic a été attribué aux excitations associées aux mouvements de rotation des tétraèdres presque rigides [29–31]. Helhen et al. [31] considèrent que cette bande, observée dans des verres de silice, augmente en intensité et en fréquence avec la distorsion des tétraèdres SiO_4. Cet effet est également visible lors d'une substitution de CaO par Na_2O impliquant une modification de la polymérisation [32,33] ;
- 250–700 cm^{-1}, cette partie est due principalement aux vibrations du réseau Si-O avec les modificateurs de réseau [34], notamment à des vibrations T-O-T d'unités D1 et D2. Ces unités correspondent à des arrangements de quatre (D1) et trois tétraèdres (D2), formant des tunnels occupant respectivement plus ou moins de volume [15,20] ;
- 700–850 cm^{-1}, cette partie est attribuée à des vibrations métal-silicates. La bande à 755 cm^{-1} est très sensible à l'alcalin ou l'alcalinoterreux et sa fréquence varie avec la masse de l'élément [14,33] ;
- 850–1300 cm^{-1}, cette partie correspond aux vibrations d'étirements symétriques et antisymétriques des unités tétraédriques Si et Al. Elle peut être déconvoluée en bandes correspondant aux diverses entités structurales Q^n, avec Q = Si ou Al et n le nombre d'oxygènes pontants [15,19–24,27,35]. Les vibrations T–O dans les unités Q^2 et Q^3 interviennent entre 850 et 1050 cm^{-1}. Les modes de vibrations des unités Q^4 interviennent à plus haute fréquence, entre 1100 et 1300 cm^{-1} ;
- la partie 1300–1600 cm^{-1} est assignée à des vibrations d'étirement de B–O^- (O^- = NBO, oxygène non pontant) attaché aux groupes boratés [36]. Cette bande est déconvoluée également en deux bandes : une bande à 1380 cm^{-1} correspondant à des BO_2O^- lié à des BO_4^- et une bande à 1450 cm^{-1} correspondant à des BO_2O^- liés à des unités boratées triangulaires [36,37].

À plus haute fréquence, on va observer les vibrations d'étirements de l'eau dissoute

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 446 — #4

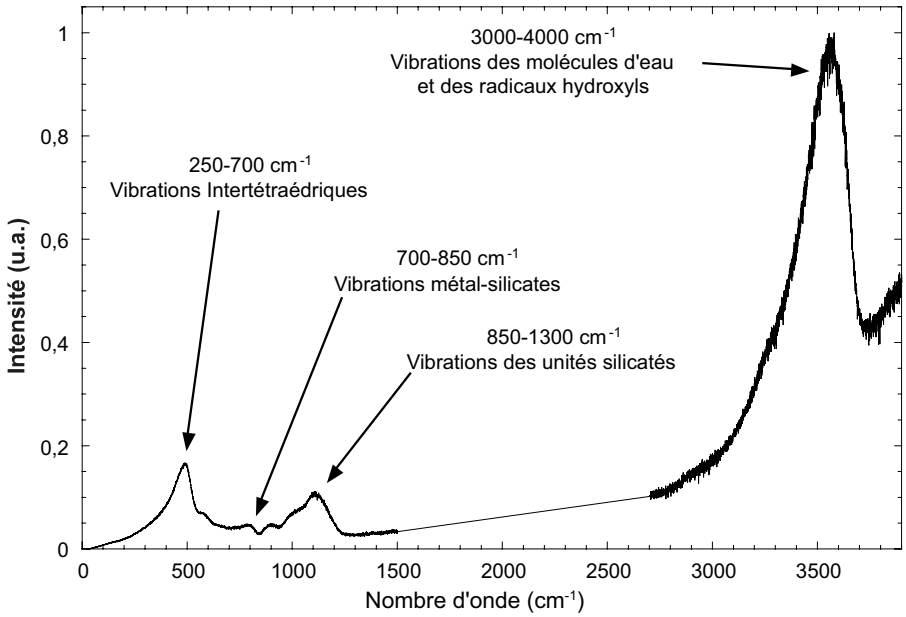


Fig. 3. Spectre Raman d'un verre d'albite hydraté à 3,8 pds% d'eau. Le spectre a été au préalable corrigé des effets de température et de longueur d'onde excitatrice (Long, 1977 ; Neuville et Mysen, 1996).

Fig. 3. Raman spectra of an hydrous albite glass with 3.8 wt% water. The spectrum has been previously corrected of the temperature and excitation line effects (Long, 1977; Neuville and Mysen, 1996).

dans le verre. Elles forment une bande observable entre 3000 et 4000 cm^{-1}. Elle est due à des vibrations d'étirement des liaisons hydrogènes de type (Si)O–H ou (M)O–H (avec M, alcalin ou alcalino-terreux) et des vibrations H-O-H d'eau moléculaire [38–44]. La spectrométrie Raman permet donc la détection de l'eau dans les verres et silicates fondus au moyen de l'étude de cette bande. En passant, on peut noter que la vibration d'H_2 moléculaire est à 4500 cm^{-1}.

L'intérêt de la spectrométrie Raman pour la quantification de l'eau réside en plusieurs points : non destructive, rapidité de mise en œuvre, excellente résolution spatiale, ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. . . Parmi les autres avantages de la spectrométrie Raman, on peut mentionner la possibilité d'établir des calibrations dites internes, basées sur l'étude simultanée du pic de l'eau à haute fréquence et des pics dus aux vibrations des unités silicatées à basse fréquence. On va se servir d'une référence interne, un ou plusieurs des pics à basse fréquence, pour calibrer les variations d'aire du pic à haute fréquence en fonction des variations de la teneur en eau des verres. Thomas et al. [45] et Chabiron et al. [46] ont utilisé cette approche en calibrant la bande à haute fréquence en fonction du pic à 490 cm^{-1}. Chabiron et al. [46] ont ainsi pu mettre en place, en utilisant le rapport de l'aire de la bande de l'eau sur celui de la bande à 490 cm^{-1}, une calibration de la teneur en eau d'inclusions vitreuses rhyolitiques (verre contenant 75 pds% de SiO_2 et un mélange d'éléments alcalin-alcalinoterreux). L'utilisation de cette approche présente un autre avantage très utile. En se référant uniquement à des bandes à l'intérieur du spectre Raman, les effets instrumentaux ainsi que les conditions d'acquisition sont implicitement pris en compte de par l'utilisation d'un « pic référence » interne. Ce type de calibration est donc utilisable sur tous les spectromètres Raman sans modification du protocole et quelles que soient les conditions expérimentales. Il est indépendant de celles-ci. D'autres bandes « références » peuvent être utilisées. Par exemple, Zajacz et al. [47] ont utilisé des déconvolutions de la partie 850–1300 cm^{-1} alors que Behrens et al. [6], dans l'une de leurs approches, ont pris en compte l'ensemble de la partie silicatée allant de 20 à 1500 cm^{-1}. Ces derniers ont pu mettre en place une calibration précise de la teneur en eau, néanmoins celle-ci est dépendante du taux de silice du verre. Behrens et al. [6] donnent deux courbes de calibration une pour des verres à plus de 70 % de silice et une

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 447 — #5

pour des teneurs plus faibles. Nous avons récemment affiné ces résultats en développant une calibration indépendante de la chimie du verre étudié. Nous allons maintenant présenter celle-ci, puis nous discuterons de ses applications potentielles et de ses apports pour l'étude de l'eau dans les silicates vitreux et fondus.

1 Technique expérimentale : quantification de l'eau par spectrométrie Raman

Le spectromètre utilisé lors des expériences est un triple spectromètre T64000 de marque Jobin-Yvon© équipé d'un système confocal, d'un détecteur CCD refroidi par de l'azote liquide, d'un microscope Olympus© et d'un système d'analyse horizontal équipé d'un objectif Mitutoyo© × 50 sur lequel un dispositif haute température peut être installé [14, 15]. La résolution spatiale optimale permise par ce système est de 1–2 μm^2 avec un objectif Olympus© ×100 et un trou confocal ouvert à 200. La résolution spectrale est de 0,7 cm^{-1}. Un laser Coherent© 70-C5Ar$^+$ ayant une longueur d'onde de 514,532 nm et une puissance de 2 à 2,5 W est utilisé pour l'excitation des échantillons. Le volume d'analyse est ajusté au travers de l'objectif 100 du microscope Olympus. Les conditions d'acquisition (temps d'acquisition, répétitions et overlap. . .) sont ajustées en fonction des contraintes expérimentales et de l'intensité du signal émis par la zone étudiée. Les spectres des verres sont acquis sans aucune préparation préalable des échantillons sur des cassures fraîches pour s'affranchir de tout effet d'altération.

Les spectres obtenus (Fig. 4a) sont tout d'abord corrigés des effets de longueurs d'onde excitatrice et de température d'après le principe énoncé par Long [48] et donné plus précisément par Neuville et Mysen [15]. Ceci permet d'obtenir des spectres comparables quelle que soit la température de travail ou la longueur d'onde excitatrice. Avant d'obtenir un spectre exploitable, il est nécessaire de soustraire le fond du spectre en faisant passer une ligne de base le délimitant. Les variations des spectres Raman induites par les variations chimiques des verres sont importantes [15, 19–24, 33]. Afin de tenir compte de cette variabilité chimique il est fondamental de bien choisir la ligne de base. Il s'agit donc de l'étape la plus importante du traitement du spectre. Nous avons utilisé un spline cubique, dont l'algorithme est disponible sur la NetLib (http://www.netlib.org/gcv/gcvspl), pour ajuster la ligne de base à la base des pics de la partie basse fréquence, et au début et à la fin du pic de l'eau à haute fréquence (de 2700 à 3100 cm^{-1}, et de 3750 cm^{-1} à la fin du spectre, voir Figs. 4 et 5). Cette ligne de base passe par des zones de contraintes fixes, bien définies comme le montre la figure 5 : de 15 à 150 cm^{-1}, puis de 640 à 740 cm^{-1}, 840–850 cm^{-1} et 1300–1500 cm^{-1}. Ces zones ont été modifiées certaines fois dans le cas où une bande est absente (voir encadré Fig. 5a) du fait d'un changement structural majeur dans des verres basaltiques pauvres en silice par exemple. Néanmoins, pour un même verre hydraté à différentes valeurs, les mêmes zones ont été gardées. Une fois la ligne de base contrainte, celle-ci permet de soustraire le fond du spectre et d'obtenir un spectre résiduel dont l'intensité est normalisée à l'aire totale du spectre entre 15–1500 et 3000–4000 cm^{-1} (Fig. 6). Sur ce spectre, les aires des parties 15–1500 (A_s) et 3000–4000 cm^{-1} (A_w) sont calculées (Fig. 6). Le rapport $R_{w/s}$ est ensuite calculé en divisant A_w par A_s.

Les verres étudiés ont été hydratés à l'aide d'appareils haute pression – haute température, du type four à pression interne gazeuse. Leur teneur en eau a été mesurée par spectrométrie infrarouge ou titrage Karl-Fischer [49–51]. Ces verres sont des aluminosilicates d'alcalins et d'alcalinoterreux contenants diverses proportions en Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe et Ti. La proportion de Si varie de 45 à 80 mol% entre les verres de basaltes et de granites. En reportant le rapport $R_{w/s}$ mesuré à l'aide de la spectroscopie Raman en fonction de la teneur en eau des verres mesurée par spectrométrie infrarouge ou titrage Karl-Fischer, on observe une corrélation directe entre les deux. Les points décrivent une seule et même courbe pour toute la gamme de chimie de verre étudiée (Fig. 7). Ceci nous a permis de déterminer, par inversion des données, une équation prédictive, permettant de connaître la teneur en eau entre 0,1 et 13 pds% d'un verre à l'aide de la mesure de son $R_{w/s}$ avec la spectrométrie Raman :

$$\%\text{wt } H_2O = 0,783337 \times R_{w/s} - 0,00750783 \times R_{w/s}^2, \quad (1)$$

avec une déviation standard de 0,26 pds% (erreur standard de 0,035 pds% sur 54 données). Différents types d'équations linéaires et polynomiales ont été testées. L'équation (1) nous donne la meilleure inversion possible des données. Le premier terme

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 448 — #6

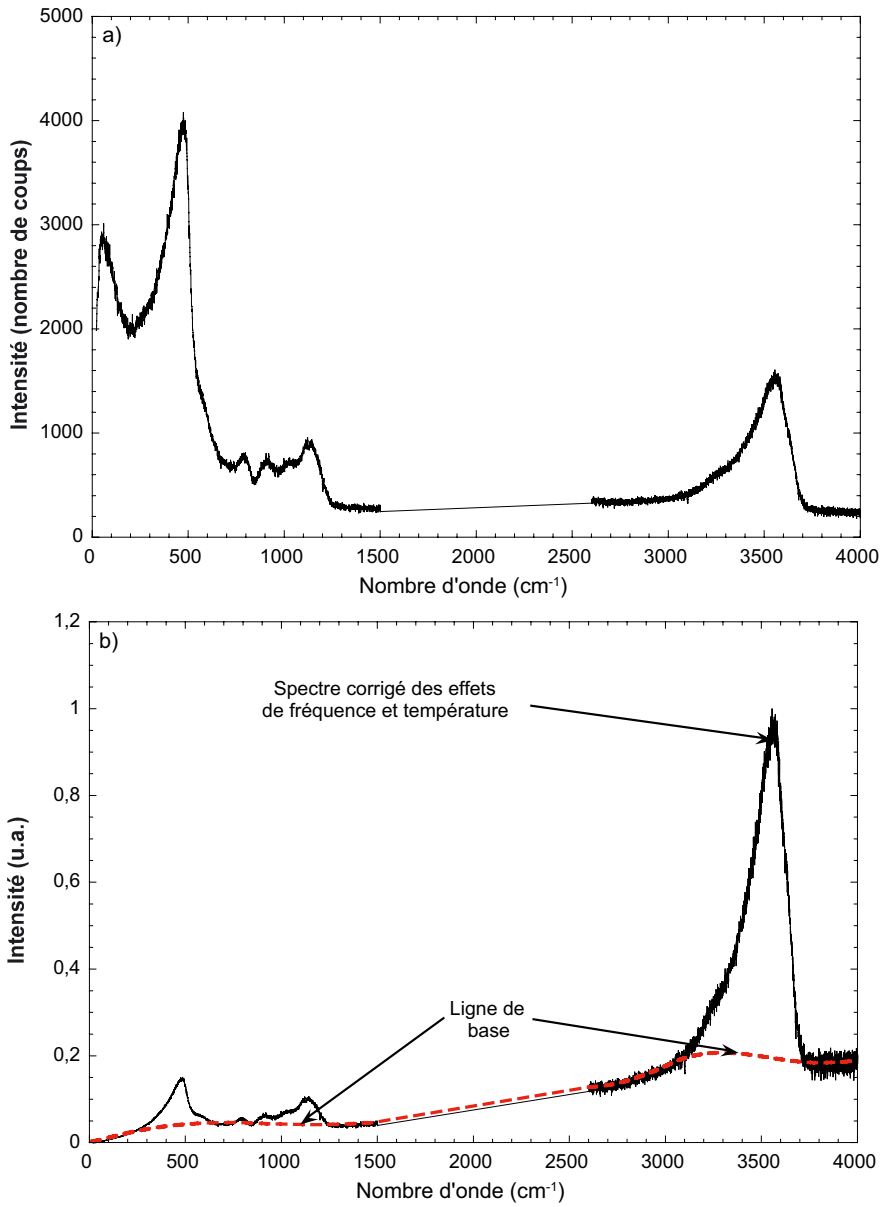


Fig. 4. Spectres Raman d'un verre d'haplogranite hydraté. (a) Spectre brut, (b) spectre corrigé des effets de température et de longueur d'onde excitatrice. La ligne de base ajustée à l'aide d'un spline cubique est représentée en pointillés rouges.

Fig. 4. Raman spectra of haplogranitic hydrated glass. (a) Raw spectrum; (b) spectrum corrected of the temperature and excitation line effects. The baseline adjusted using a cubic spline is represented by the red dotted line.

représente la relation linéaire entre le rapport d'aire et la teneur en eau des verres. Le terme quadratique permet de rendre compte de la légère déviation à la linéarité de la courbe de calibration pour les verres à forte teneur en eau. Nous avons soumis l'hypothèse que dans le cas idéal, le rapport d'aire est égal à 0 lorsque la teneur en eau du verre est nul. Cette hypothèse est vérifiable lorsque le rapport signal/bruit est excellent. Nous n'avons donc injecté aucune constante dans l'équation (1).

2 Discussions et conclusions

À l'aide de la méthodologie développée, la spectrométrie Raman permet de quantifier

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 449 — #7

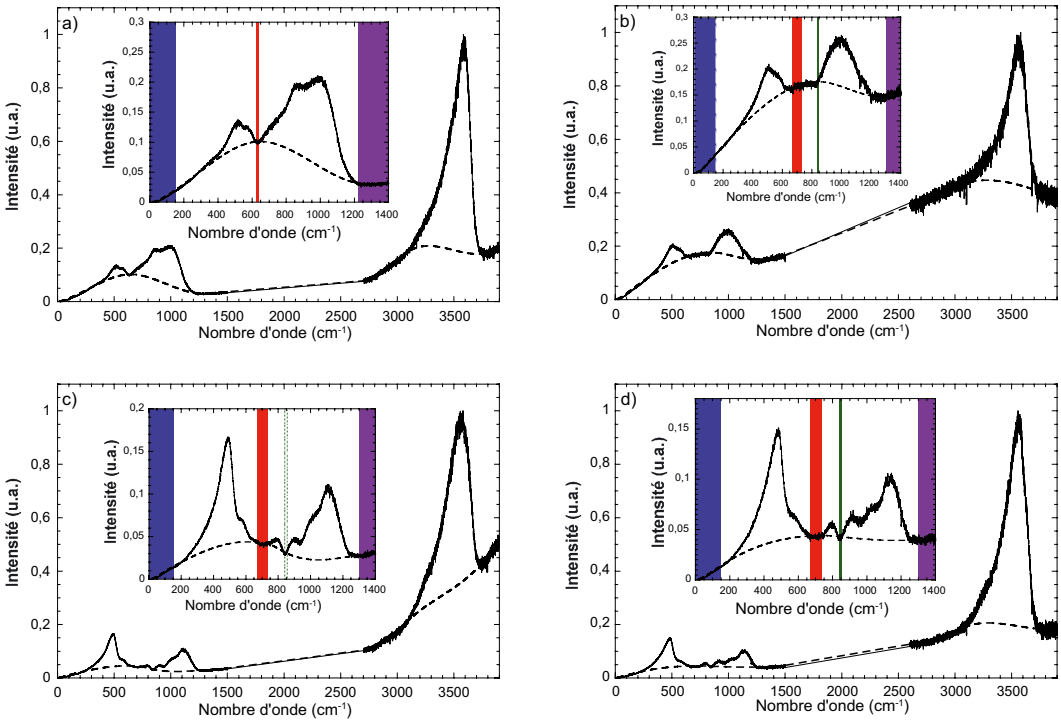


Fig. 5. Spectres Raman d'un (a) verre de basalte, pauvre en silice (50 wt%) et hydraté à 3 pds%, (b) verre d'andésite (64 wt% SiO_2) hydraté à 3,7 pds%, (c) verre d'albite (69 wt% SiO_2) hydraté à 3,8 pds% et (d) d'un verre d'haplogranite, très riche en silice (75 pds%) et hydraté à 4,5 pds%. Les zones de contraintes citées dans le texte sont indiquées par les zones surlignées dans les encadrés. On note la disparition de la zone vers 850 cm^{-1} ainsi que le décalage de la zone 640–740 cm^{-1} lorsque le verre devient pauvre en silice comme le basalte en a).

Fig. 5. Raman spectra of (a) a basalt glass, silica poor (50 wt%) and hydrated to 3 wt%, (b) andesite glass (64 wt% SiO_2) hydrated at 3.7 wt%, (c) albite glass (69 wt% SiO_2) hydrated to 3.8 wt% and (d) a haplogranite glass, very rich in silica (75 wt%) and hydrated at 4.5 wt%. The stress regions cited in the text are indicated by highlighted zones. Note the disappearance of the 850 cm^{-1} zone and the offset of the 640–740 cm^{-1} zone when the glass becomes poor in silica like the basalt glass.

l'eau dans les verres silicatés quelles que soient leur chimie et leur teneur en silice. Elle permet de plus des analyses rapides, sans besoin de préparation de l'échantillon et ne nécessite aucun standard. Elle bénéficie d'une résolution spatiale micrométrique. L'incertitude sur la mesure est de 0,05 pds%, comme déterminée avec un jeu de verres d'albite dont la teneur en eau est très homogène. Les écarts plus importants (écart type de 0,26 pds%) observés sur la figure 7 sont dus à des effets d'hétérogénéité des verres synthétisés à haute pression et haute température ou des échantillons naturels étudiés. Les titrages Karl-Fischer ou les mesures effectuées par spectroscopie infrarouge donnent des valeurs de teneur en eau avec des écarts types de 0,1 à 0,3 pds%. La spectrométrie Raman permet donc de déterminer les teneurs en eau des verres avec une erreur inférieure ou égale à celles des deux méthodes citées ci-dessus mais avec précision spatiale, rapidité et simplicité. La limite basse de mesure est actuellement de 0,1 pds% en utilisant un temps de pose et un nombre de répétitions permettant une acquisition des spectres de 30 min à 1 h. L'augmentation de ces deux paramètres peut permettre d'améliorer cette limite basse.

La spectrométrie Raman reste néanmoins asservie à ses propres avantages : sa très haute résolution spatiale engendre un caractère très ponctuel des mesures. Elle va donc être très sensible aux effets d'hétérogénéité des échantillons, contrairement aux méthodes plus « globales ». Cependant, ce dernier point est très intéressant pour de nombreuses applications. En effet, il permet d'envisager l'étude de gradients de concentration en eau dans les verres, par exemple entre la surface et le cœur d'une feuille de verre ou de manière radiale par rapport à une bulle formée lors du dégazage d'une lave. Il est donc possible d'effectuer des cartographies de la teneur en eau des verres, que ce soit dans le but de vérifier

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 450 — #8

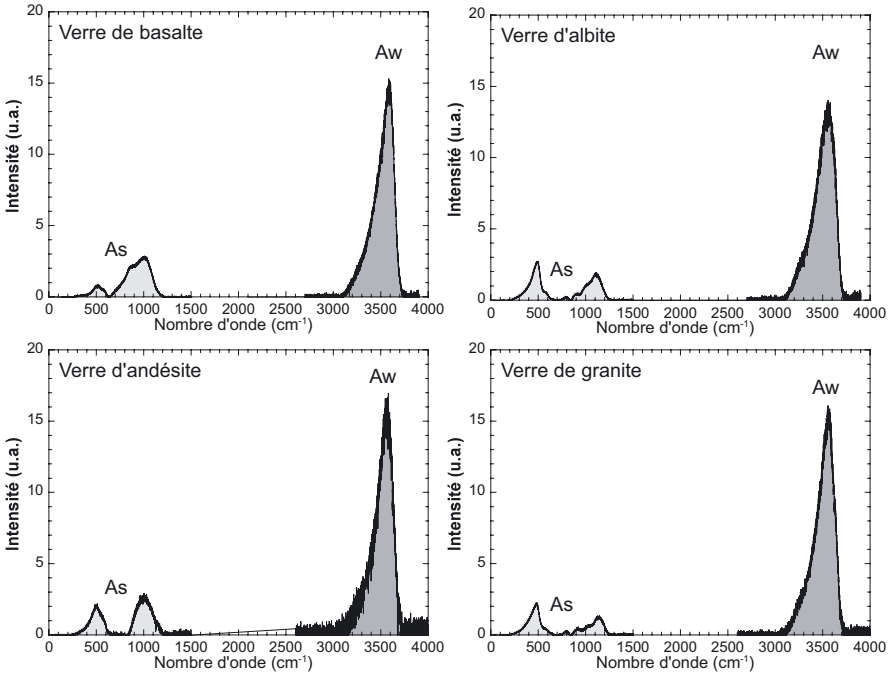


Fig. 6. Spectres Raman d'un verre de basalte, pauvre en silice (50 wt%) et hydraté à 3 pds% ; d'un verre d'andésite (64 wt% SiO_2) hydraté à 3,7 pds% ; d'un verre d'albite (69 wt% SiO_2) hydraté à 3,8 pds% ; et d'un verre d'haplogranite, très riche en silice (75 pds%) et hydraté à 4,5 pds%. Les spectres ont été au préalable corrigés des effets de température et de longueur d'onde excitatrice et la ligne de base a été soustraite. Les aires A_s et A_w sont représentées en gris clair et foncé, respectivement.

Fig. 6. Raman spectra of a basaltic glass, silica poor (50 wt%) and hydrated to 3 wt%, an andesite glass (64 wt% SiO_2) hydrated to 3.7 wt%, a albite glass (69 wt% SiO_2) hydrated to 3.8 wt% and a glass of haplogranite, very rich in silica (75 wt%) and hydrated at 4.5 wt%. The spectra were previously corrected of the temperature and excitation line effects and the baseline was subtracted. A_s and A_w areas are shown in light and dark gray, respectively.

l'homogénéité d'un verre industriel ou d'étudier la répartition de l'eau dans une lave volcanique au cours de son dégazage. La technique étant applicable en température, l'étude de cinétique de dégazage est donc possible. Elle peut donc permettre de réels apports pour l'étude des processus d'exsolution et de diffusion de l'eau et des volatils dans les silicates fondus.

Autre point important, l'étude de la partie haute fréquence des spectres Raman de verres ou silicates fondus hydratés apporte des informations quant à la spéciation de l'eau. Celle-ci est encore relativement mal connue. La spectrométrie Infrarouge permet actuellement de déterminer la proportion d'eau sous forme moléculaire ou de groupements hydroxyles dissous dans un verre. Cependant, elle ne donne pas d'information quant à la spéciation des groupements OH^- dans le verre et quant aux types de liaisons liant l'eau au réseau silicaté. La spectrométrie Raman peut apporter des informations importantes sur la structure des verres hydratés. Elle a déjà permis de mettre en présence l'existence de groupements Si–OH [38,40,42,44]. D'autres études plus poussées à l'aide de RMN ont permis d'observer de façon plus efficace ces groupements, mais aussi de mettre en évidence l'existence de liaisons Al–OH par exemple [52]. Cependant l'utilisation de la RMN est relativement lourde à mettre en œuvre par rapport à l'utilisation d'un spectromètre Raman. De plus elle nécessite des échantillons sans fer, ce qui restreint fortement le domaine chimique d'étude et exclut les laves. La spectrométrie Raman peut quant à elle permettre d'étudier, que ce soit sur des verres ou à l'aide d'expériences in situ sur des silicates fondus, les relations structurales entre l'eau et le réseau alumino-silicaté. Une étude quantitative peut permettre de mettre en place, au final, une méthode permettant non

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 451 — #9

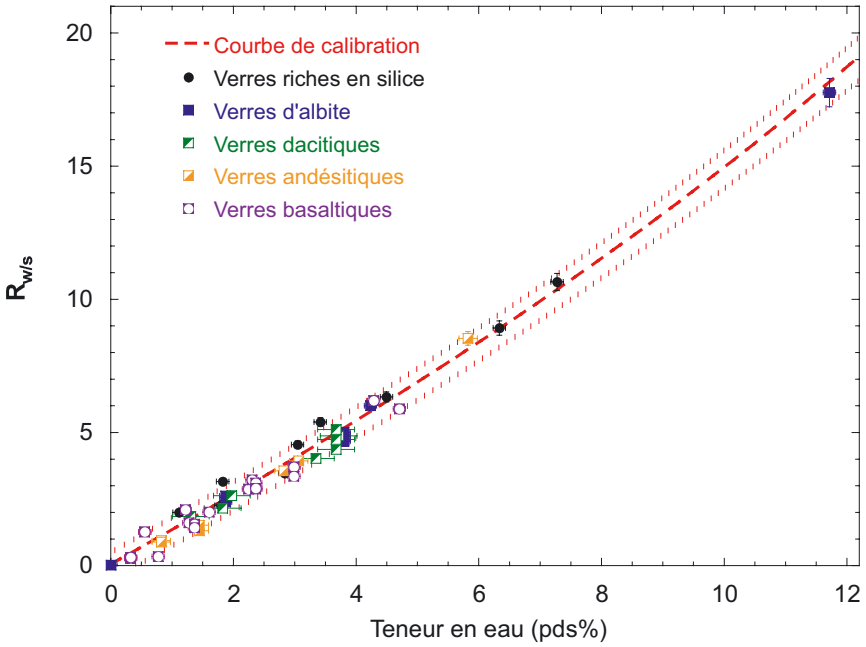


Fig. 7. Rapport $R_{w/s}$ en fonction de la teneur en eau de verres mesurée par titrage Karl-Fischer et Spectroscopie Infrarouge. La courbe de calibration, en pointillés rouge, est construite à partir de 54 spectres acquis sur 12 verres de composition chimique rhyolitiques à basaltiques contenant différentes teneurs en eau. La déviation standard est indiquée par les courbes en pointillés fins. Les verres riches en silice contiennent plus de 70 pds% de silice. Ce sont des verres de granites, rhyolites, etc. Le verre d'albite contient ~69 pds% SiO_2, ~12 pds% de Na_2O et ~19 pds% d'Al_2O_3. Les verres dacitiques contiennent 64–70 pds% de SiO_2, 15–20 pds% Al_2O_3, et un mélange Na-K-Mg-Ca-Fe. Les verres d'andésite sont moins riches en SiO_2, ils en contiennent de l'ordre de 58 à 65 pds%. Les verres basaltiques sont pauvres en SiO_2 (45 à 55 pds%) et contiennent une forte proportion d'éléments alcalins et alcalinoterreux.

Fig. 7. $R_{w/s}$ ratio in function of glasses water content measured by Karl-Fischer titration and IR spectroscopy. The red dotted calibration curve is constructed from 54 spectra acquired on 12 glasses of basaltic to rhyolitic chemical composition, containing different amount of water dissolved. Standard deviation is indicated by red thin dashed curves. Silica-rich glasses contain more than 70 wt% silica. They are glasses of granite, rhyolite, etc. The albite glass contains ~69 wt% SiO_2, ~12 wt% Na_2O and ~19 wt% of Al_2O_3. Dacitic glasses contain 64–70 wt% SiO_2, 15–20 wt% Al_2O_3, and mixed Na-K-Mg-Ca-Fe. Andesite glass are less rich in SiO_2, about 58 to 65 wt%. Basaltic glasses are poor in SiO_2 (45–55 wt%) and contain a high proportion of alkali and alkaline earth elements.

seulement de déterminer la quantité d'eau contenue dans un verre ou un silicate fondu, mais aussi sa spéciation à l'aide de la spectrométrie Raman.

Remerciements

Nous tenons à remercier Jacques Roux qui a développé les logiciels utilisant l'algorithme de spline cubique ayant permis le traitement des spectres ; Harald Behrens pour ses remarques et son aide pour l'hydratation des échantillons à l'Institut de Minéralogie d'Hanovre ; et Roberto Moretti de l'INGV de Naples pour les nombreuses discussions constructives que nous avons eues sur ce sujet.

Références

[1] P. Richet, A.-M. Lejeune, F. Holtz, J. Roux, *Chem. Geol.* **128** (1996) 185-197
[2] F. Vetere, H. Behrens, F. Holtz, D.R. Neuville, *Chem. Geol.* **228** (2006) 233-245
[3] M.H. Chopinet, D. Lizarazu, C. Rocanière, *C.R. Chim.* **5** (2002) 939-949
[4] T.D. Taylor, G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 692-695
[5] P. Richet, A. Polian, *Science* **281** (1998) 396-398
[6] H. Behrens, J. Roux, D.R. Neuville, M. Siemann, *Chem. Geol.* **229** (2006) 96-112
[7] Ch. Le Losq, D.R. Neuville, R. Moretti, J. Roux, H. Behrens, *Am. Mineral.*, submitted
[8] M. Roskosz, B.O. Mysen, G. Cody, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** (2006) 2902-2918
[9] M. Lenoir, A. Grandjean, S. Poissonnet, D.R. Neuville, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 1468-1473

"mt100118" — 2011/3/18 — 16:17 — page 452 — #10

[10] J. Amalberti, D.R. Neuville, Ph Sarda, B. Cochain, E. Chamorro, N. Sator, B. Guillot, *Geochim. Cosmochim. Acta*, in preparation
[11] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 501-502
[12] M.Y. Rocard, *C.R. Acad. Sci.* **186** (1928) 1107-1109
[13] J.H. Hibben, *Chem. Rev.* **13** (1933) 345-478
[14] B.O. Mysen, J.D. Frantz, *Chem. Geol.* **96** (1992) 321-332
[15] D.R. Neuville, B.O. Mysen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996) 1727-1737
[16] D.J. Durben, P.F. McMillan, G.H. Wolf, *Am. Mineral.* **78** (1993) 1143-1148
[17] J.D. Franz, J. Dubessy, B.O. Mysen, *Chem. Geol.* **106** (1993) 9-26
[18] A. Hollaender, J.W. Williams, *Phys. Rev.* **38** (1931) 1739-1744
[19] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, *Am. Mineral.* **67** (1982) 686-695
[20] F.A. Seifert, B.O. Mysen, D. Virgo, *Am. Mineral.* **67** (1982) 696-711
[21] P.F. McMillan, *Am. Mineral.* **69** (1984) 645-659
[22] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (2004) 5071-5079
[23] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.* **229** (2006) 173-185
[24] D.R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.-C. Rifflet, D. Massiot, *Am. Mineral.* **93** (2008) 1721-1731
[25] V. Magnien, D.R. Neuville, L. Cormier, J. Roux, J.-L. Hazemann, D. de Ligny, S. Pascarelli, I. Vickridge, O. Pinet, P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (2008) 2157-2168
[26] M. Roskosz, M.J. Toplis, D.R. Neuville, B.O. Mysen, *Am. Mineral.* **93** (2008) 1749-1759
[27] B. Cochain, D.R. Neuville, G.S. Henderson, C. McCammon, O. Pinet, P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted
[28] V.K. Malinovsky, A.P. Sokolov, *Solid State Commun.* **57** (1986) 757-761
[29] U. Buchenau, M. Prager, N. Nucker, A.J. Dianoux, N. Ahmad, W.A. Phillips, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5665-5673
[30] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka, K. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5355-5358
[31] B. Hehlen, E. Courtens, A. Yamanaka, K. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* **307** (2002) 87-91
[32] D.R. Neuville, *Phys. Chem. Glasses* **46** (2005) 112-119
[33] D.R. Neuville, *Chem. Geol.* **229** (2006) 28-41
[34] J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 347-355
[35] K. Fukumi, J. Hayakawa, T. Komiyama, *J. Non-Cryst. Solids* **119** (1990) 297-302
[36] R. Akagi, N. Ohtori, N. Umesaki, *J. Non-Cryst. Solids* **293** (2001) 471-476
[37] L. Cormier, O. Majérus, D.R. Neuville, G. Calas, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 13-19
[38] G.E. Walrafen, S.R. Samantha, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 493-495
[39] B.O. Mysen, D. Virgo, J.H. Wendy, C.M. Scarfe, *Am. Mineral.* **65** (1980) 900-914
[40] B.O. Mysen, D. Virgo, *Chem. Geol.* **57** (1986) 303-331
[41] P.F. McMillan, R.L. Remmele Jr., *Am. Mineral.* **71** (1986) 772-778
[42] K.M. Davis, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* **201** (1996) 177-198
[43] F. Holtz, J.M. Bény, B.O. Mysen, M. Pichavant, *Chem. Geol.* **182** (1996) 25-39
[44] A.M. Efimov, V.G. Pogareva, *Chem. Geol.* **229** (2006) 198-217
[45] R. Thomas, *Am. Mineral.* **85** (2000) 868-872
[46] A. Chabiron, J. Pironon, D. Massare, *Contrib. Mineral. Petr.* **146** (2004) 485-492
[47] Z. Zajacz, W. Halter, W.J. Malfait, O. Bachmann, R.J. Bodnar, M.M. Hirschmann, C.W. Mandeville, Y. Morizet, O. Müntener, P. Ulmer, J.D. Webster, *Contrib. Mineral. Petr.* **150** (2005) 631-642
[48] D.A. Long, Raman Spectroscopy, MacGraw-Hill, New York, 1977
[49] E.M. Stolper, *Contrib. Mineral. Petr.* **81** (1982) 1-17
[50] S. Newman, E.M. Stolper, S. Epstein, *Am. Mineral.* **71** (1986) 1527-1541
[51] H. Behrens, A. Stuke, *Glass Sci. Technol.* **76** (2003) 176-189
[52] W.J. Malfait, X. Xue, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (2010) 719-737

8.1.2 Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry : implications for the study of explosive volcanism

Charles Le Losq, Daniel R. Neuville, Roberto Moretti et Jacques Roux ;
American Mineralogist 97, 779-790, 2012.

Résumé :

La spectroscopie Raman permet de mesurer la teneur en eau des verres silicatés hydratés avec plusieurs avantages, comme par exemple : (1) une haute résolution spatiale de 1 à 2 μm^2 ; (2) un caractère non destructif de l'analyse pour l'échantillon ; (3) et une simplicité de mise en oeuvre, sans préparation ni montage specifique de l'échantillon. Ces raisons rendent la spectroscopie Raman particulièrement adaptée pour l'étude des produits naturels, comme les ponces et les scories volcaniques. Deux régions spectrales sont observées sur le spectre Raman d'un verre silicaté hydraté : une région à basse fréquence (15-1500 cm^{-1}), correspondant aux vibrations du réseau silicaté, et une région à haute fréquence (3100–3750 cm^{-1}) où les signaux d'étirements de liaisons OH, présentes au sein des molécules H_2O et des groupements OH liés au réseau silicaté, sont observés. Behrens et al. (2006) ont publié des calibrations empiriques reliant le rapport des aires spectrales de ces deux régions et la teneur en eau. Les calibrations internes proposées sont cependant sensibles à la composition chimique des verres étudiés. Dans cet article, nous avons revu et amélioré la soustraction du fond spectral des spectres Raman, qui est nécessaire au calcul du rapport d'aire. Les résultats obtenus permettent d'obtenir une calibration linéaire et indépendante de la composition chimique. Des teneurs en eau allant jusqu'à 13 wt% peuvent être mesurées avec une erreur de 0.2 wt% en utilisant une seule courbe de calibration, dans des verres présentant des compositions allant des basaltes aux rhyolites très riches en silice (40 à 80 wt% SiO_2).

American Mineralogist, Volume 97, pages 779–790, 2012

AMORPHOUS MATERIALS†

Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: Implications for the study of explosive volcanism

CHARLES LE LOSQ,[1] DANIEL R. NEUVILLE,[1,*] ROBERTO MORETTI,[2,3] AND JACQUES ROUX[1]

[1]Équipe de géochimie et cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, 1 rue Jussieu 75005 Paris, France
[2]Dipartimento di Ingegneria Civile and Centro Interdipartimentale di Ricerca in Ingegneria Ambientale (CIRIAM), Seconda Università degli Studi di Napoli, Via Roma 29, 810131, Aversa (CE), Italy
[3]Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, sezione di Napoli, Osservatorio Vesuviano, Via Diocleziano 328, 80124, Napoli, Italy

ABSTRACT

Raman spectroscopy can measure water concentrations of hydrous silicate glasses with several advantages such as: (1) high-spatial resolution of 1–2 μm^2; (2) non-destructive character; and (3) easy access, without any specific sample preparation or mounting techniques. The latter reasons render Raman highly suitable for studying natural products, such as volcanic pumice and scoriae fragments. Two spectral regions can be distinguished in Raman spectra of hydrated silicate glasses: a low-wavenumber region (15–1500 cm^{-1}), which corresponds to vibrations of the silicate network, and a high-wavenumber region (3100–3750 cm^{-1}), corresponding to the OH stretching vibrations of H_2O molecules and OH groups. Behrens et al. (2006) have published empirical equations relating the area ratio between these two regions and the water content. However, the proposed internal calibrations depend on chemical composition of the glasses. In this paper, we reinvestigated the previous procedures to improve the background subtraction. Our results allow us to present a more general and linear calibration. Water concentrations up to 13 wt% can be measured for a broad range of natural silicate melts, from basalts to rhyolite (40 up to 80 wt% SiO_2), using a single calibration curve with an absolute error of 0.2 wt%.

Keywords: Water, Raman spectroscopy, quantification, glass, melt, volcanic scorias

INTRODUCTION

Water plays a fundamental role in magma dynamics and evolution, from melting processes at mantle or crustal depths up to magma extrusion during volcanic eruptions. In addition to temperature, the melt water content is one of the main parameters that strongly influence the physical properties of magmas, regulating their extraction from the source and their mobility. For instance, the addition of 1 wt% H_2O to an andesitic melt results in a viscosity decrease of more than three orders of magnitude (Richet et al. 1996; Vetere et al. 2006). This behavior reflects major changes in the silicate melt network. Understanding silicate melts' structural and rheological properties clearly demands an accurate quantification of the water dissolved in it.

Many techniques are available to measure the water content of silicate melts, e.g., weight loss on ignition, hydrogen manometry, Karl-Fischer titration, infrared and Raman spectroscopy, ion microprobe and electron microprobe analysis (e.g., Stolper 1982; Newman et al. 1986; Ihinger et al. 1994; Behrens and Stuke 2003). However, none yet provides a routinely, fairly accurate determination of the water concentration with a high-spatial resolution without the use of standard glasses or without knowing precisely the glass chemical composition. The most accurate methods (e.g., weight loss on ignition or Karl Fischer titration) require bulk samples of significant size and are destructive. Achieving a high-spatial resolution is currently very expensive and time consuming due to sample preparation, calibration, and/or very costly instruments (e.g., ion microprobe).

Raman spectroscopy offers several advantages in the study of natural silicate glasses and melts: (1) a high-spatial resolution of 1–2 μm^2; (2) the non-destructive nature of this analysis; (3) minimum sample preparation (just a freshly broken sample is needed); and (4) important possibilities for in situ experiments [for high-temperature applications, see Mysen and Frantz (1992); for high-pressure applications see Durben et al. (1993)]. Several studies pointed out the potential of this spectroscopy in determining water concentration in microscopic samples. Certain variations exist on the proposed methodology (e.g., Thomas 2000; Chabiron et al. 2004; Zajacz et al. 2005; Behrens et al. 2006; Thomas et al. 2008). Also, the concentration of other volatiles can be measured, like for instance N_2 (Roskosz et al. 2006), SO_4^{2-} (Manara et al. 2007; Lenoir et al. 2009), CO_2 and CO_3^{2-} (Amalberti et al. in prep.), thus opening new perspectives for multiple volatile determinations in melts and glasses via a single spectroscopic determination.

In Raman spectra, different features can be observed depending on both structure and chemistry of the investigated material.

* E-mail: neuville@ipgp.fr

† The Amorphous Materials special section papers are presented as a group at http:///www.minsocam.org/msa/ammin/toc and on GSW at http://ammin.geoscienceworld.org/site/misc/virtual_special_list.xhtml.

0003-004X/12/0506–779$05.00/DOI: http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3831

In the silicate network of alumino-boro-silicate glasses, molecules linked with strong covalent bonds like SiO_4 tetrahedra give vibrations at low frequencies, typically between 20 and 1500 cm^{-1} (Mysen et al. 1982; Seifert et al. 1982; McMillan 1984; Fukumi et al. 1990; Neuville and Mysen 1996; Neuville 2006; Magnien et al. 2006; Neuville et al. 2004, 2006, 2008; Lenoir et al. 2008). Light molecules of dissolved diatomic gases produce vibrations at higher frequencies, e.g., 2331 cm^{-1} for N_2 (Roskosz et al. 2006) or 4125 cm^{-1} for H_2 (Luth et al. 1987). Water is dissolved in glasses in at least two forms: hydroxyl groups (OH^-) and molecular water (H_2O); see Stolper (1982). Stretching vibrations of both types can be observed between 3000 and 4000 cm^{-1} in Raman spectra of hydrous glasses (Walrafen and Samantha 1978; Mysen et al. 1980; Mysen and Virgo 1986; McMillan and Remmele 1986; Davis and Tomozawa 1996; Behrens et al. 2006; Efimov and Pogareva 2006).

As shown in Figure 1, low-frequency Raman bands (20–1500 cm^{-1}) are not significantly affected by the water concentration, except for glasses that contain a high amount of water (i.e., higher than 6 wt%). But these bands depend strongly on the anhydrous chemistry and particularly on the SiO_2 concentration of the glass. Different sub-regions in each Raman spectrum of the analyzed aluminosilicate glasses can be distinguished (Fig. 1).

In the range 20–200 cm^{-1}, a continuum of the Rayleigh diffusion tail is observed with a superimposed maximum at low frequency called the boson peak. This band is assigned to the excitations of rotational movements of quasi-rigid tetrahedra (Hehlen et al. 2000, 2002) and linked directly to the polymerization network (Neuville 2005, 2006).

At 200–700 cm^{-1}, spectra exhibit a strong band near 500 cm^{-1} and sometimes a shoulder near 570 cm^{-1}. These features are usually assigned to vibrations of 3-to-6 membered rings of tetrahedra present in the aluminosilicate network (McMillan and Piriou 1982; Seifert et al. 1982; Neuville and Mysen 1996).

A peak near 800 cm^{-1} is present in Raman spectra of polymerized products (SiO_2 up to 60–65 wt%, Fig. 1), and is usually ascribed to cage motions of Si-O stretching vibrations (McMillan et al. 1994; Neuville 2006).

The range of 850–1300 cm^{-1} consists of a broad band system centered near 1000–1100 cm^{-1}, which starts at even lower frequencies for low-silica products (around 800 cm^{-1}, see spectra of basalt and andesite, Fig. 1). This band is formed by the various contributions of the [(Si,Al)-NBO and (Si,Al)-BO] symmetric and asymmetric stretching. [NBO and BO denote bridging and non-bridging oxygen atoms, respectively; for further details refer to Mysen (1990, 1999); Neuville (2006); Neuville et al. (2008)].

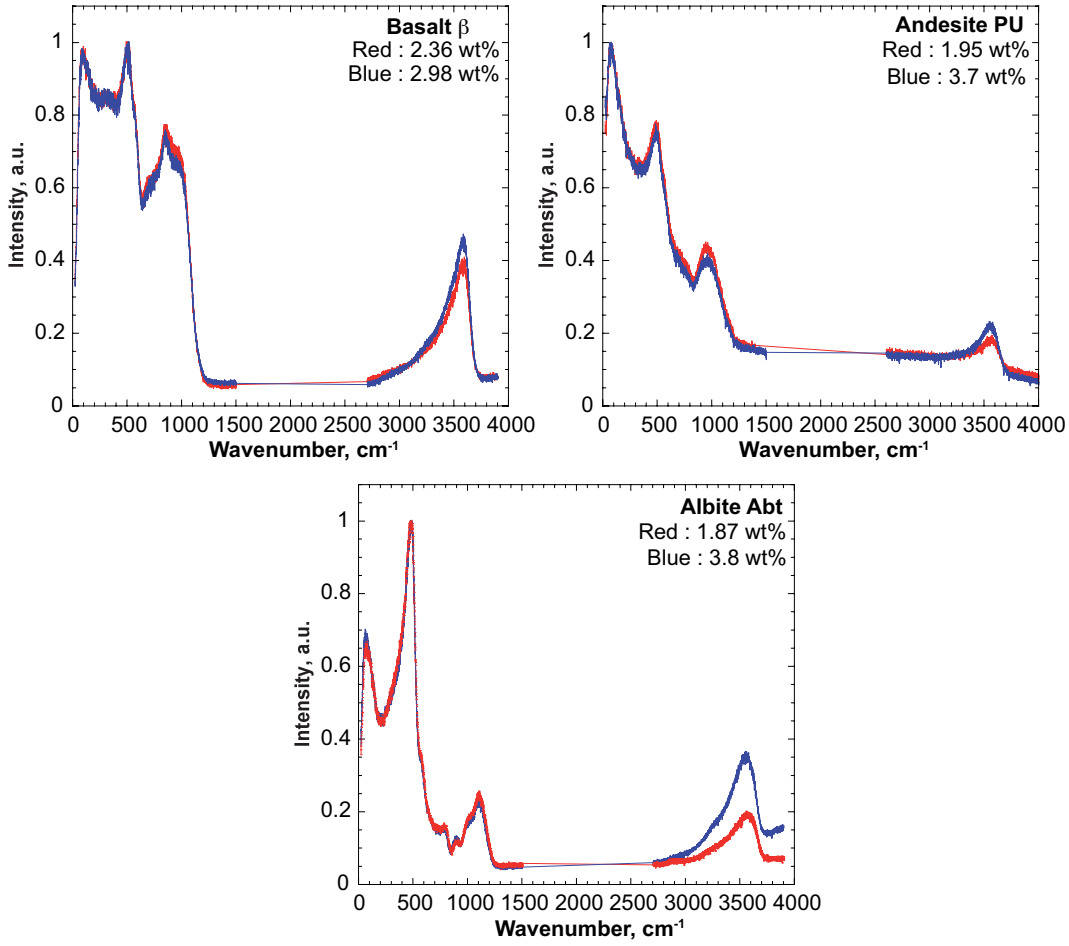


FIGURE 1. Raw Raman spectra of glasses of basalt (β), andesite (PU), and albite (Abt) for two different water concentrations. The Raman shifts in all spectra of the paper are expressed in wavenumbers.

The low-frequency part of a spectrum can be used as a fingerprint to identify a few types of glass structures depending on their composition (Mysen et al. 1982; Neuville et Mysen 1996). Its inspection should help defining the spectra background as discussed below.

Contrary to the low-frequency part, the high-frequency envelope (3000–4000 cm^{-1}) is strongly dependent of the amount of water dissolved in glass. The water-related band becomes higher and broader as water concentration increases.

Two different protocols can be used to measure water concentration of hydrated silicate glasses using Raman spectroscopy. The first is usually called external calibration and uses a calibration curve based on a set of well-defined standard glasses (Behrens et al. 2006; Thomas et al. 2008). The second method, known as internal calibration, is based on the correlation between the glass water concentration and the relative areas of the water and silicate Raman bands. For instance, Chabiron et al. (2004) constructed an internal calibration for rhyolitic glass inclusions in quartz using the ratio between areas of the water and hydroxyl bands near 3500 cm^{-1} and the 490 cm^{-1} silicate band. Zajacz et al. (2005) used deconvolutions of the 850–1300 cm^{-1} part of Raman spectra to normalize the area of the water band, whereas Behrens et al. (2006) used the total area of the 20–1500 cm^{-1} part of the spectrum to normalize the water band area.

Internal calibrations present two advantages: (1) they are independent of acquisition conditions (time, repetitions, laser power...) because when these last ones change, silicate and water bands are affected in the same way; and (2) there is no need to use any standards.

A critical step in all internal calibrations is the assessment of the spectra background, which is mostly produced by fluorescence and to a lesser extent by surface ion hydroxide excitation (Jeziorowski and Knözinger 1977). As both terms vary depending on acquisition conditions and characteristics of studied samples, the background correction procedure is based on empirical considerations. Zhang et al. (2010) developed a baseline subtraction tool through recognition of peak minima by using Wavelet transforms. Using such algorithms in the case of glasses could be problematic because of the mislocation of true peak maxima due to the highly asymmetric and broad shape of their bands. However, using a manual fit of the background based only on the operator choices and experience could also be problematic. Any background determination should avoid arbitrariness and should be reproducible as much as possible. For these reasons Behrens et al. (2006) proposed a simple background subtraction method, which could be implemented unambiguously in a calculation code. Cubic splines were constructed [using the gcv algorithm of Woltring (1986)] on a small number of nodes: 9 nodes were used, the origin, the end points of a linear segment fitted on the data between 1300 and 1480 cm^{-1}, the end points and middle point of two linear segments fitted between 2400–2800 and 3850–4000 cm^{-1} (Fig. 2). These nodes were kept invariant for all glasses. However, the outcome was only partly satisfactory because this treatment induces a chemical-dependent calibration, which reflects the fact that the band at 500 cm^{-1} is prominent in polymerized glasses while the bands near 1000 cm^{-1} are larger for more depolymerized glasses; therefore, two different calibration curves were proposed depending on the silica content of the glass.

In their more complex procedures, Zajacz et al. (2005) and Mercier et al. (2009) reported similar compositional effects. Thus, they introduced correction terms in their calibrations to take into account bulk glass compositional effects on Raman spectra. One explanation of the different trends observed in the study of Behrens et al. (2006) for depolymerized and more polymerized glasses (see Fig. 5c in their paper) is that the chosen baseline procedure underestimates the spectra background below the 500 and 1000 cm^{-1} bands (Fig. 2). For this reason, we reinvestigated this critical part of the spectrum, focusing this study on finding a practical way to define the baseline closer to the peaks of the silicate region (Fig. 2). We developed a more satisfactory background subtraction technique, yet retaining the main advantages of simplicity and reproducibility using a minimal set of robust parameters and a well-documented numerical algorithm. With this method, we obtained a single internal calibration curve for a large compositional range of glasses,

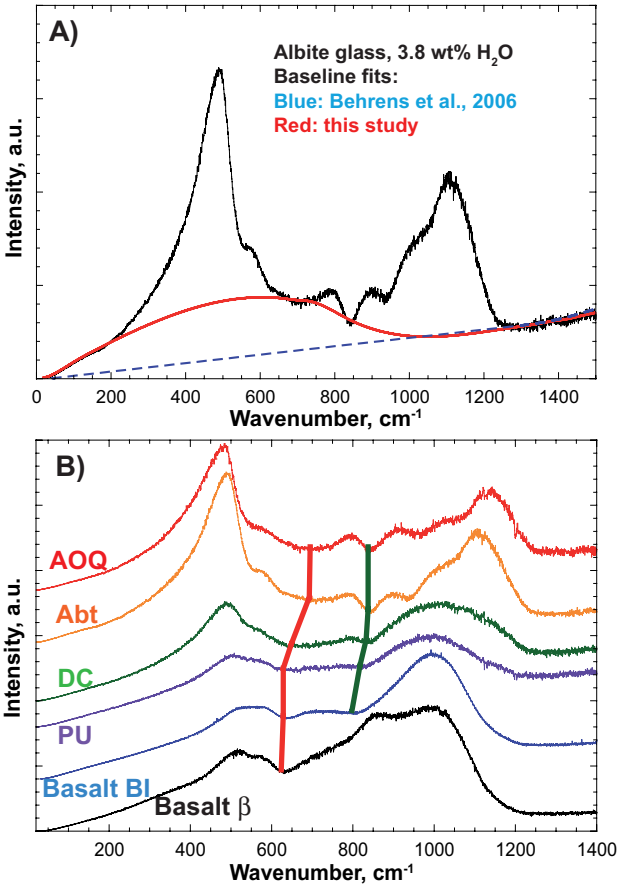


FIGURE 2. (**a**) Raman spectra of an albitic glass containing 3.8 wt% of water (Abt, Tables 1–2), corrected from the excitation line and for temperature effects with Equation 1. The blue dashed line represents the baseline as fitted by Behrens et al. (2006), and the red line is the baseline fitted with the protocol presented in this paper. One can clearly see that the blue dashed baseline in the low-frequency region does not fit peaks bases between 500 and 900 cm^{-1}. On the contrary, the red baseline follows such bases. (**b**) Raman spectra of six glasses hydrated with around 3 wt% of water. Note that the peak bases shift to lower frequency when glasses are silica-poor.

containing concentrations of SiO_2 from 45 up to 80 wt% (basalt to rhyolite glasses).

Rheological properties of the magma's melt fraction can be affected by its water concentration, and therefore by its distribution. Water concentration heterogeneities at the microscopic scale can induce viscosity and density fluctuation of the melt. That could induce additional stresses at the interface between water-rich and water-poor domains, following the idea of Kortweg (1901). If any water heterogeneities exist, the high-spatial resolution and high sensitivity of Raman spectroscopy could be an asset to both detect and determine them. Following this reasoning, we used the new calibration to study water distribution in volcanic pumices.

Experimental methods

Samples and water content determination

Six glasses previously used in the study of Behrens et al. (2006) were re-investigated. To complete the former data set, three alkali aluminosilicate glasses, albite (Abt), NAK0, NAK8, a basaltic (β), and an iron-free dacitic glass (DG) were synthesized and an haplogranitic glass, already studied by Whittington et al. (2004), was analyzed. The compositions of the glasses are listed in Table 1.

Based on these 12 well-characterized glasses, the sample set covers a large range of anhydrous composition (ranging from basaltic to rhyolitic lava) and of water concentration (from 0.1 up to 11.7 wt%, see Tables 1 and 2). To test the potential of this method on natural products, we have analyzed pumices from the 2350 B.P. eruption of Mount Meager, Canada (Hickson et al. 1999), and from the 3.1 Ma B.P. eruption of Mont Dore, France (Brousse and Lefèvre 1966).

NAK0, NAK8, Abt, β, and DG glasses were prepared from a mixture of Al_2O_3, K_2CO_3, Na_2CO_3, SiO_2, TiO_2, CaO, and MgO powders previously dried at 1100 °C (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, MgO), 550 °C ($CaCO_3$), or 350 °C (Na_2CO_3, K_2CO_3). Approximately 100 g of powders were crushed in an agate mortar, placed in a platinum crucible then decarbonated by heating them progressively from 400 up to 1200 °C in an electric furnace, with a temperature increase rate of 60° per hour between 400 and 650 °C and of 10–20° per hour between 650 and 1200 °C. Temperature rate of the decarbonatation step was adjusted manually, by visual inspection of the product (bubbles, surface state...). Depending on the product chemistry and carbon concentration, the decarbonatization step took ~24 to 48 h (sometimes more). At 1200 °C the product was quenched and weighted, to check the weight loss and to see if the product was entirely decarbonated. When the decarbonatization step was finished, the product was heated up to 1600 °C to melt it, and then quenched in water to create the glass. Four successive melting, quenching, and grinding operations were performed, to prepare homogeneous dry glasses. Glasses were then hydrated under pressure. Approximately 1 g of each glass powder was placed in 5 mm-i.d. platinum tubing, along with the appropriate amount of deionized water and welded shut. The amount of the water added and the experimental conditions were chosen so that the melt remained water-undersaturated during synthesis, hence the nominal water concentration was known. An internally heated pressure vessel at the Institute of Mineralogy of Hannover (University of Hannover, Germany) was used for all experiments. Typical experimental conditions were 1250 °C and 4 kbar for 16 h. The weight of each capsule was checked both before and after experiments.

Water concentrations of glasses were measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Karl Fischer Titration (KFT), weight loss on ignition, and hydrogen manometry (Table 2). KFT and FTIR data are from Behrens et al. (2006). The KFT measurements that were performed on Abt, DG, NAK8, NAK0, and β at the Institute of Mineralogy of Hannover, were corrected for unextracted water, adding a typical value of 0.10 wt% for highly polymerized glasses according to Leschik et al. (2004) and Behrens et al. (2009). The KFT value is close to the nominal value for NAK8 (nominal: 3 wt%, measured: 3.02 ± 0.10 wt%). For DG, the analyzed water content is 1.30 ± 0.10 wt%, slightly under the nominal value of 1.5 wt%. KFT analysis of NAK0 gives a water content of 1.8 wt%, whereas the nominal value is 3 wt%. However, the capsule suffered a small leak, as detected by the final weight check, which indicates about 1.2 wt% of water loss. Typical absolute errors of KFT measures are between 0.10 to 0.20 wt%, and between 0.10 to 0.30 wt% for FTIR (Table 2).

By comparing values given by FTIR and KFT in Table 2, it can be seen that for water concentrations lower than 3 wt%, both methods give results that are in good agreement. At higher water concentrations, FTIR gives values higher than the KFT analysis, particularly for iron-bearing glasses. Typical differences are 0.30–0.40 wt%, with the greatest being 1.10 wt% for BI glass (Table 2). It appears that with our glass data set, FTIR slightly overestimates water concentrations with respect to KFT. This could be due to the effects of iron on IR spectra, e.g., to the variations in redox state of iron, or to the clustering of iron during the quench that can affect both the background of IR spectra and the absorption coefficients for water-related bands (Liu et al. 2004a, 2004b). Since our data set is larger for KFT than for FTIR, and as we have a few iron-rich glasses, we will use the KFT measures as the reference water concentrations for this study. But when certain KFT data are lacking, e.g. for AOQ glasses (Table 2), FTIR water content values will be used.

Water concentration measures on natural samples were made using hydrogen manometry and weight loss on ignition (Table 2). Weight loss on ignition was determined on samples of 10 to 60 g. Pumices were cleaned in ethanol and dried overnight in an oven at 200 °C to remove any adsorbed water, then inserted in an electric muffle furnace and heated with annealing times of 1 h in steps of 200 to 1400 °C, and finally to 1500 °C. After each step, samples were quenched and weighed. In doing so, we can keep track of the sample's weight loss. Electron microprobe analyses were performed on pumices and remelted glass. They do not reveal any significant alkali loss between 200 and 1500 °C in silica-rich samples. This is probably due to their viscosity being high enough to inhibit loss of any other components except water. The weight loss between 200 and 1500 °C is therefore taken as the amount of total dissolved water in the glass.

To detect potential bias of the previous analytical determination, some pumices were also analyzed by hydrogen manometry. Samples were first ground in an agate mortar. The 100–200 µm fraction of the powder was separated and cleaned in ethanol and placed in quartz tubes previously heated at 1170 °C. Each tube was placed in a vacuum line overnight, then heated with an electric furnace in three steps: 200, 700, and 800 °C. Each step lasts 20 min. During the first hold at 200 °C the released hydrogen originates from water adsorbed at the surface and in pores of the pumice. Only the hydrogen released at 700 and 800 °C is attributed to structural water in the materials. Determinations made using hydrogen manometry and weight loss on ignition are in good agreement. The relative error of water concentrations is considered to be equal to 5% for both techniques (Table 2).

Table 1. Microprobe analysis of glasses, given in weight percent

	MD	MG	DG	NAK8	NAK0	AOQ*	Ab*	Abt	DC*	PU*	BI*	β	To*	DK89*
SiO_2	72.91 (1.32)	72.95 (2.72)	67.77 (0.32)	75.04 (0.25)	78.16 (0.17)	76.14	69.19	68.94 (0.46)	65.50	56.73	49.17	49.97 (0.43)	70.24	73.61
TiO_2	0.10 (0.04)	0.25 (0.09)	0.02 (0.05)	0.01 (0.01)	0.02 (0.04)	n.a.	n.a.	0.02 (0.03)	0.66	0.83	0.86	2.62 (0.10)	n.a.	0.17
Al_2O_3	11.88 (0.33)	13.32 (0.73)	19.33 (0.20)	13.17 (0.35)	13.93 (0.30)	13.53	18.83	19.90 (0.23)	15.36	17.35	15.91	18.82	18.92	15.45
Fe_2O_3	–	–	–	–	–	0.00	0.00	–	5.22	8.34	9.49	–	0.00	–
FeO	0.68 (0.10)	1.41 (0.12)	0.04 (0.04)	0.04 (0.05)	0.04 (0.07)	–	–	0.05 (0.09)	–	–	–	0.05 (0.09)		0.89
MgO	0.04 (0.02)	0.30 (0.06)	5.99 (0.19)	0.01 (0.02)	0.01 (0.02)	n.a.	n.a.	0.01 (0.01)	2.13	4.23	9.68	11.09 (0.19)	n.a.	0.19
CaO	0.36 (0.04)	1.36 (0.10)	0.03 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	0.00	0.00	0.01 (0.01)	4.87	7.53	12.32	12.39 (0.13)	6.71	0.84
Na_2O	3.88 (0.76)	4.15 (0.38)	6.76 (0.09)	0.11 (0.05)	7.12 (0.26)	4.65	11.96	11.36 (0.20)	3.66	3.28	2.26	3.18 (0.09)	4.13	3.93
K_2O	4.25 (0.33)	3.20 (0.16)	0.02 (0.02)	11.57 (0.21)	0.05 (0.05)	5.68	0.02	0.01 (0.01)	2.54	1.59	0.08	1.39 (0.09)	0.00	4.93
Total	94.16 (1.79)	97.01 (3.84)	99.96 (0.08)	99.99 (0.09)	99.35 (0.10)	100	100	100.30 (0.30)	99.94	99.88	99.92	99.51 (0.10)	100	99.1
M_{ANH}	65.20	65.76	63.38	66.47	63.92	65.13	65.38	65.61	66.29	67.21	64.70	61.74	65.13	66.22

Notes: MD = pumice from Mont Dore, France; MG = pumice from Mount Meager, Canada; and DG = synthetic dacite; NAK8 and NAK0 = glass in the system Na-K-Si-Al-O; AOQ = haplogranite, Nowak and Behrens (1995); Abt and Ab = albite (Ab from Behrens 1995); DC = dacite and PU = andesite, Ohlhorst et al. (2001); BI = basalt, Berndt et al. (2005); β = basalt; To = tonalite, Ohlhorst et al. (2000); DK89 = haplogranite, Whittington et al. (2004). M_{ANH} is the molecular weight of the anhydrous glass calculated on the one formula unit basis.

* Values from the literature. High standard errors of measurements performed on pumices reflect the slight heterogeneous chemical composition of natural samples.

TABLE 2. Water concentrations of the analyzed glasses, in weight percent

Glass	Weight loss on ignition	Hydrogen manometry	Karl-Fischer	FTIR
MD	2.49 ± 0.10 (A)	3.32 ± 0.16 (B)	–	–
	3.02 ± 0.10 (B)	3.56 ± 0.16 (C)		
	3.48 ± 0.10 (C)			
MG	1.35 ± 0.05	1.27 ± 0.06	–	–
DG	–	–	1.30 ± 0.10	–
NAK8	–	–	3.04 ± 0.10	–
NAK0	–	–	1.79 ± 0.10	–
AOQ*	–	–	1.11 ± 0.10	1.38 ± 0.05
			–	4.49 ± 0.08
			–	6.33 ± 0.11
			7.05 ± 0.15	7.27 ± 0.12
Ab*	–	–	4.23 ± 0.10	4.47 ± 0.09
			11.71 ± 0.10	10.91 ± 0.22
Abt	–	–	0.00 ± 0.10	–
			1.87 ± 0.10	
			3.80 ± 0.20	
DC*	–	–	0.82 ± 0.10	0.79 ± 0.10
			1.44 ± 0.10	1.47 ± 0.11
			2.82 ± 0.10	3.06 ± 0.13
			3.06 ± 0.09	3.36 ± 0.13
			5.82 ± 0.15	6.20 ± 0.17
PU*	–	–	1.82 ± 0.10	1.97 ± 0.14
			1.97 ± 0.10	2.19 ± 0.16
			3.34 ± 0.15	3.74 ± 0.18
			3.67 ± 0.10	3.93 ± 0.17
			3.71 ± 0.15	4.04 ± 0.18
BI*	–	–	0.55 ± 0.05	0.51 ± 0.15
			1.21 ± 0.05	1.32 ± 0.18
			1.27 ± 0.09	1.17 ± 0.17
			1.60 ± 0.03	1.53 ± 0.19
			2.24 ± 0.04	2.26 ± 0.22
			2.30 ± 0.04	2.04 ± 0.19
			3.32 ± 0.10	3.50 ± 0.25
			4.28 ± 0.07	5.38 ± 0.28
			4.70 ± 0.10	5.07 ± 0.29
β	–	–	2.98 ± 0.10	–
			2.36 ± 0.10	
			0,32 ± 0.10	
			0,77 ± 0.15	
			1,36 ± 0.10	
To*	–	–	1.82 ± 0.06	1.99 ± 0.06
DK89†	–	–	2.83 ± 0.30	–
			3.41 ± 0.30	

Notes: MD pumices came from three different sampling sites of the Mont Dore 3.1 Ma pumice deposit: Farges, Gratade, and Rochefort-Montagne. They have the same chemistry but a different concentration of dissolved water and are respectively distinguished by A, B, and C letters in the table. Conversion to mol% can be made using molecular weight given in Table 1.
* Behrens et al. (2006).
† Whittington et al. (2004).

Raman spectra acquisition

Raman spectra were recorded using a T64000 Jobin-Yvon triple grating Raman spectrometer equipped with a confocal system, a 1024 CCD detector cooled by liquid nitrogen and an Olympus microscope. The optimal spatial resolution allowed by the confocal system is 1–2 μm² with a 100× Olympus objective. The spectral resolution of the spectrometer is 0.7 cm^{-1}. A Coherent laser 70-C5 Ar^+, having a wavelength of 514.532 nm, is used for the excitation line. Samples were excited with a laser power of 100 to 250 mW (power on the sample). No damages caused by the laser were observed, even for high-iron concentration samples.

New synthesized glasses and pumices were dried in an oven at 100 °C to prevent water absorption at their surface, which enhances sample fluorescence (Jeziorowski and Knözinger 1977). Spectra were acquired on freshly exposed surfaces (fresh breaks) in two spectral ranges: a low-frequency window between 15–20 and 1500 cm^{-1} and a high-frequency window between 2700 and 4000 cm^{-1}. To test the applicability of the method to spectrometers that do not acquire data in the 20–200 cm^{-1} Raman region, some spectra were recorded using a narrower low-frequency window starting at 200 rather than 20 cm^{-1}. Acquisition conditions, such as time and repetition, were adjusted to obtain the best signal of the explored area. Typical values were 180 to 300 s and 3 repetitions. The analyzed volume was adjusted under the sample surface in the Raman optimum region, which is the region where the Raman signal is maximum, and which is located within the first 10 μm of depth (Behrens et al. 2006). In the case of glasses that contain a high concentration of iron, the depth of focus can affect the Raman signal and consequently the results (Behrens et al. 2006). However, depth effects are only important for iron-rich glasses. For a quartz crystal, Chabiron et al. (2004) noted a deviation from their calibration at 140 μm of depth. They described this phenomenon as a variation in optical transmission depending on the wavelength through the crystal. However, Behrens et al. (2006) did not observe any effects of the focusing depth affecting their calibration of iron-free glasses, for at least up to 200 μm. All focusing effects are discussed in detail in the Behrens et al. (2006) paper.

Raman spectra treatment

Behrens et al. (2006) tried to calculate a calibration of water content using raw spectra. It must be pointed out that the morphology of raw spectra is too variable to permit an accurate background subtraction. Additionally, the use of a calibration based on raw spectra implies the need to collect all spectra at the same temperature and wavenumber excitation line. In this study, we always correct intensity of raw spectra, I_{obs}, for temperature and excitation line effects using the Long correction

$$I = I_{obs}\{\nu_o^3[1 - \exp(-hc\nu/kT)]\ \nu/(\nu_o - \nu)^4\} \quad (1)$$

where h is the Planck constant (h = 6.62606957·10^{-34} Js), k is the Boltzmann constant (k = 1.3806488·10^{-23} J/K), c is the speed of light (c = 2.9979·10^{10} m/s), T is the absolute temperature, ν_o is the wavenumber of the incident laser light (in the present study the 514.532 nm 70-C5Ar^+ line, ν_o = 19435.1 cm^{-1}), and ν is the measured wavenumber in cm^{-1} (Long 1977; see also Neuville and Mysen 1996). This correction allows comparison of spectra taken with different incident excitation lines, and/or comparison of spectra acquired at different temperatures, such as in the case of in situ measures. See Figures 1, 2, and 3 for a practical example.

The principle of the calibration is to calculate the ratio $R_{w/s}$, between the "silicate" region's area A_s and the "water" region's area A_w, *as* $R_{w/s} = A_w/A_s$, then correlating this ratio with the water concentration of the studied glasses. To determine this $R_{w/s}$, it is first necessary to subtract the background by defining a baseline. As already mentioned in the introduction, the baseline definition is the critical step, and the aim of this study is to improve the baseline treatment to account for chemical effects.

Fluorescence is the main contributor to the baseline shape. However, a second contribution can originate from the overlapping of contiguous broad peaks or bands (Figs. 1, 2, and 3). In the low-wavenumber range, it is hard to decide a priori whether the minima between the bands represent only the fluorescence background (i.e., these minima are not affected by the overlap of vibration bands), or whether they include contributions of the vibration bands. In our calibration, we have considered selected areas around minima as part of the baseline to create a method with a high reproducibility. The baseline is defined using the general cross-validated splines, which enable optimized smoothing and interpolation of a smooth function with known random noise [a FORTRAN code of the algorithm and references can be found in Woltring (1986)]. In doing so, one must define a set of zones devoid of peaks to constrain the baseline: the Background Interpolation Regions (abbreviated *BIRs* in the following, they represent the valleys of minima). The algorithm first smooths the data in the chosen *BIR*, and after that, taking into account the standard errors and a smoothing factor, will interpolate within and between them. A program was built linked to the Fortran code and used to perform all baseline subtractions (available as an electronic addenda to this article[1]). Input data are the Raman spectrum, provided in a three-column table: the independent variable (Raman shift relative to the excitation wavelength, in cm^{-1}), the Long corrected intensity, and the estimated standard error calculated as sqrt(n) in the raw spectrum. We experimentally checked that the raw data of the T64000 spectrometer conform to this error model. Input parameters are the *BIRs*.

Using the software, the baseline is constrained in the high-frequency region (2700–4000 cm^{-1}) using 2 *BIRs*, defined from 2700–2800 cm^{-1} (the beginning of the region) to 3100 cm^{-1}, and from 3750 cm^{-1} up to the end of the spectra, as illustrated in the Figure 3. These *BIRs* are maintained constant regardless of the bulk composition and water content of the glasses.

[1] Deposit item AM-12-036, CIFs. Deposit items are available two ways: For a paper copy contact the Business Office of the Mineralogical Society of America (see inside front cover of recent issue) for price information. For an electronic copy visit the MSA web site at http://www.minsocam.org, go to the *American Mineralogist* Contents, find the table of contents for the specific volume/issue wanted, and then click on the deposit link there.

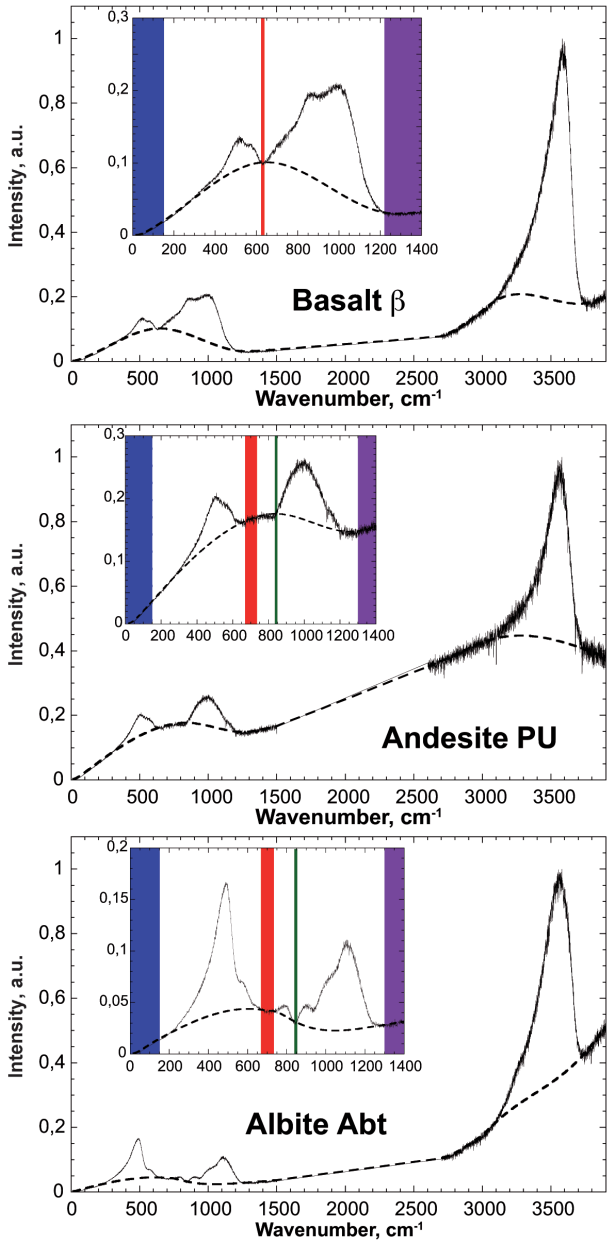


FIGURE 3. Long-corrected Raman spectra of three glasses, representing the three families distinguished in the text, normalized to their maximum of intensity and baselines. The insets show magnifications of the silicate vibrational regions of spectra. The background interpolation regions are indicated by shaded blue, red, green, and shaded purple points (see Table 3 and text for details and position values).

In the low-frequency region, the baseline is constrained by three to four *BIRs* and fits the base of the peaks (Fig. 3). The first *BIR* is located at the beginning of the spectra, from 20 to 150 cm^{-1}, and is independent from the chemistry of the system. One or two intermediate *BIR(s)* are situated between 600 and 900 cm^{-1}. Their position and extension correspond to regions that do not display any particular feature in the signal, such as peaks or shoulders. Raman spectra are an image of the glasses' structure and therefore its chemistry [see for example Mysen (1990, 1999); Neuville (2006) and references therein for more details]. For this reason, the intermediate *BIRs* are dependent on the glass chemistry. The definition of them is critical for best constraining the spline curve, which connects the bases of all peaks in this spectral range (inserts of Fig. 3, and Table 3). Three spectral categories can be distinguished based on glass silica content (Fig. 3; Table 3):

(1) Low-silica content glasses (SiO_2 < 55 wt%): one *BIR* is located between 635–650 cm^{-1}, and if a second is needed, it should be located between 800 and 810 cm^{-1}. In the case of highly depolymerized glasses, such as for example the peralkaline β glass, the 800 cm^{-1} *BIR* disappears because of the presence of only one broad band system between 640 and 1220 cm^{-1};

(2) Intermediate-silica content glasses (55 wt% < SiO_2 < 67 wt%): two *BIRs* are located between 640–740 and 800–850 cm^{-1}. For instance, the andesitic glass PU has two *BIRs* at 640–740 and 800–830 cm^{-1};

(3) High-silica content glasses (SiO_2 > 67 wt%): two *BIRs* of variable extension are found, between 670–740 and 825–850 cm^{-1}. For example, albitic glasses have two *BIRs* at 670–715 and 825–835 cm^{-1}.

One should remark that as the silica content decreases, intermediate *BIRs* shift to lower frequencies (Fig. 3).

The last *BIR* begins at 1200–1300 cm^{-1} and ends at 1500 cm^{-1}. The starting value of this *BIR* also slightly depends on the polymerization degree of the glass, and when glasses are silica-poor it shifts to lower frequencies.

After defining *BIRs* for one particular composition, all *BIRs* are kept constant regardless of the glass water content. To summarize, *BIRs* localization and extension, which are strongly dependent of glass polymerization (i.e., silica content), allow the proper defining of the baseline from which a residual spectrum is obtained by subtraction (Fig. 4). The important thing to keep in mind is that the cubic spline baseline should fit perfectly the peak bases as shown in Figure 3. To obtain comparable spectra, normalization of residual spectra can be made using the maximum intensity of the 1000 cm^{-1} band (i.e., as used in Neuville and Mysen 1996) or the total area of the silicate band vibration, A_s that in our case is taken equal to 100. Area normalization clearly appears to be the best way to compare spectra of products presenting various chemical compositions. Examples of comparable residual spectra and their normalized areas, A_s and A_w, are shown in Figure 4.

Calibration

To avoid any effects of correlations arising from the analytical closure (Aitchison 1986), and as the $R_{w/s}$ ratio is a measure of the relative Raman contributions of glass and dissolved water, this ratio is reported against the proportion of water C_{H_2O}(wt%) and glass matrix [100 – C_{H_2O}(wt%)] in Figure 5. A linear relationship is observed between both ratios (Fig. 5), according to

$$C_{H_2O}(\text{wt\%})/[100 - C_{H_2O}(\text{wt\%})] = A \cdot R_{w/s}, \text{ with } A = 0.007609. \quad (2)$$

One can calculate directly the weight proportion of water using

$$C_{H_2O}(\text{wt\%}) = 100 \cdot A \cdot R_{w/s}/[1 + A \cdot R_{w/s}] \quad (3)$$

with an error of 0.26 wt% (standard deviation σ). A linear relationship is also visible between the $R_{w/s}$ and mole fractions of water and glass (conversions can be made using the anhydrous molecular weight of the glass, M_{ANH}, given in Table 1). The observed linear relationships between the $R_{w/s}$ and the water/glass proportion in wt% or mol% clearly indicate that the developed calibration is independent of glasses chemistry.

DISCUSSION

Raman spectroscopy is based on the inelastic scattering of the excitation line in matter. By counting the inelastically scattered photons and measuring their frequency shift from the Rayleigh

TABLE 3. Background Interpolation Regions (*BIRs*) used to constrain the spline-cubic baseline of glasses

Families	Glass	Baseline constraints
High-silica content	AOQ, To, NAK0, NAK8, DK89, Ab, Abt	15–150, 670–740, 825–850, 1300–1500
Medium-silica content	DC, DG, PU	15–150, 640–740, 800–850, 1250–1500
Low-silica content	Bl, β	15–150, 635–650, 800–810 (if present), 1220–1500

Notes: In the basalt glass β, the 840–850 cm^{-1} region does not exist because of its low degree of polymerization. The idea is to fit the crossover of peak bases with the baseline, as shown in Figure 3.

signal, a Raman spectrometer samples the landscape of molecular vibrations in a matrix. Each molecule has a Raman cross section (although some may have a value of 0), which corresponds to its Raman response to a laser excitation. Because changing the matrix chemistry changes the molecular vibrational landscape, the inelastic diffusion process is naturally dependent on the glass composition.

For a specific band given by the vibration of a specific molecule, the band area and intensity are in principle proportional to the molar concentration of the molecule. However, instrumental/acquisition effects and/or change of Raman cross sections prevent us from establishing a direct relationship between Raman intensity and molar concentrations.

The proposed calibration is independent from the glass chemistry, meaning that the subtraction of the background, by using the empirical baseline, cancels most of the Raman cross-sections effects. Therefore, it allows the measuring of the water concentration using the $R_{w/s}$ ratio. The current work provides a technique to subtract the background to establish chemical-independent calibrations (Fig. 3; Table 3). The linearity of Equation 2 reflects the high reliability of the protocol over a wide range of water concentrations and chemical compositions.

In the following, we discuss calibration features and uncertainties of the water concentrations determined by Equation 2, and then the application limits of this method. Finally, its pertinence and potential to investigate natural products will be addressed.

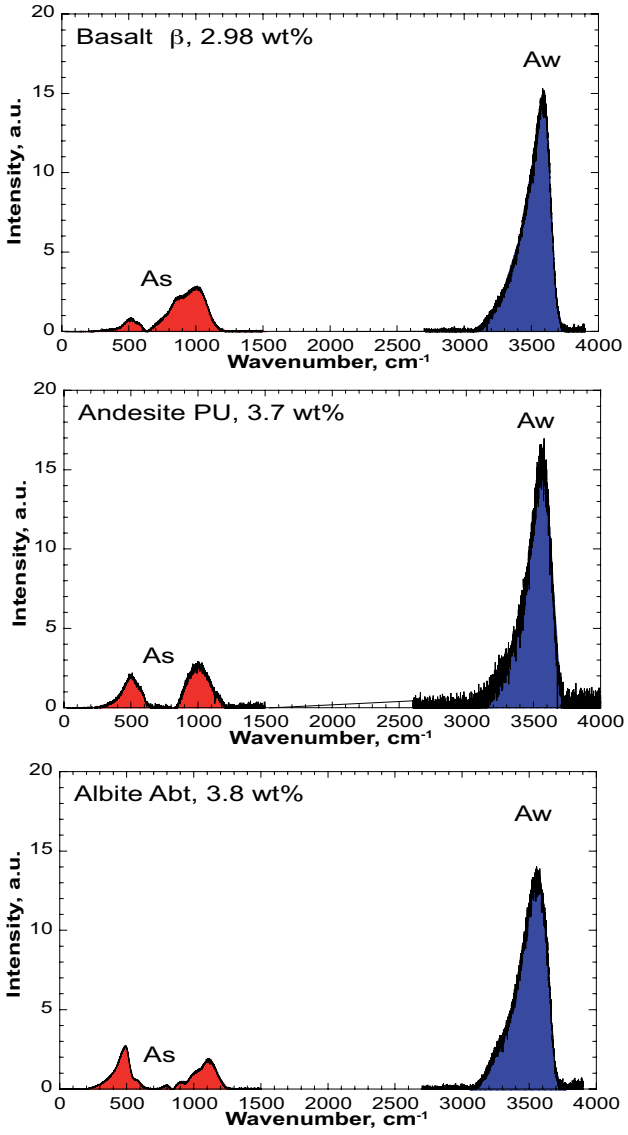


FIGURE 4. Residual spectra after baseline subtraction and normalization to the total area $A_w + A_s$. A_w is shaded blue and A_s is shaded red.

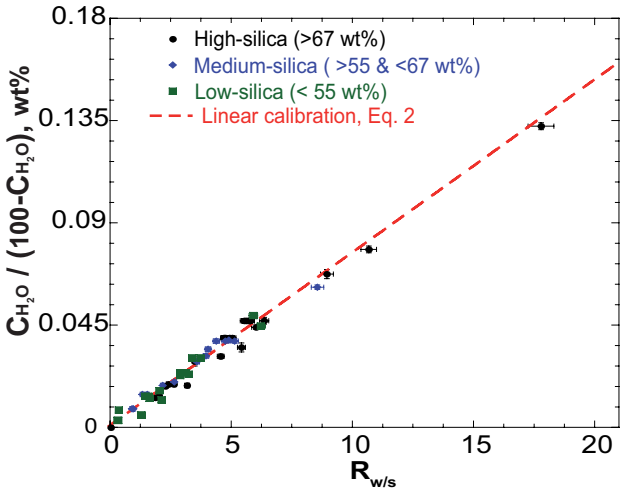


FIGURE 5. Ratio of Karl Fisher water concentration (in wt%) vs. glass content ($100 - C_{H_2O}$) reported as a function of the $R_{w/s}$ ratio, measured by Raman spectroscopy. Water concentrations measured by FTIR are used only for the AOQ glass. The three different families distinguished in the text (see Table 3; Figs. 3 and 4) are plotted in this figure. All the different glasses describe a single chemically independent linear relationship. When error bars are not visible they are smaller than points. The red curve corresponds to the calibration given by Equation 3. Error bars on the calibration curve are not reported.

Error sources in Raman measurements

The standard deviation σ of data with Equation 3 is 0.26 wt%. We assume that within this standard deviation, several error sources are involved:

(1) the intrinsic error of the whole technique, induced by spectra acquisition, signal-to-noise ratio, and numerical treatment;

(2) the high sensitivity to heterogeneity in sample water concentrations;

(3) error propagation stemming up from the errors associated with the reference procedures (FTIR, KFT...); and

(4) residual variations of the Raman cross sections of the 500 and 1000 cm^{-1} peaks as a function of glass chemistry.

For point (1), we have first verified that the increase in acquisition time does not increase appreciably the precision, and that changing acquisition conditions (e.g., laser power, confocal system parameter...) do not affect the $R_{w/s}$ significantly. Six acquisitions, made on one point of the AOQ glass, give a standard deviation of the $R_{w/s}$ value of 0.1 that corresponds to an error of 0.07 wt% on water content determination. The robustness of the numerical method has been tested by slightly shifting the

BIRs: moving them of ±15 cm^{-1} gives a numerical error on $R_{w/s}$ <3% of the expected value and does not affect significantly the coefficients of Equation 2.

Signal-to-noise ratio could also affect the standard deviation. The signal-to-noise ratio has been calculated on raw spectra using the formula I_{obs}/σ with I_{obs} the spectral intensity and σ the standard deviation [sqrt(I_{obs})]. Values reported below are mean signal-to-noise ratio. Spectra of the albitic glass data set have a signal-to-noise ratio of 37.9 and the basaltic one has a value of 43.5. However, mean calibration error for the albitic data set is σ = 0.10 wt%, and for the basaltic one is σ = 0.27 wt%. No correlation between calibration errors and spectral signal-to-noise ratio can be observed for other compositions. A low signal-to-noise ratio does not have a significant impact on the calibration quality, at least up to a certain limit that we estimate to be around 20. To summarize, signal acquisition errors (σ = 0.1 wt%) account for 40% of the total error (σ = 0.26 wt%).

The 3100 cm^{-1} value, chosen for the closure of the first high-frequency *BIR* to fit the water band, seems to slightly hide the 2900–3100 cm^{-1} part of the high-frequency envelope. We checked whether this can be a source of error by testing other values, such as 2900 or 3000 cm^{-1}. Adoption of the 3000 cm^{-1} value slightly increases the standard deviation, σ, of the calibration up to 0.27 wt%. The 2900 cm^{-1} value yields a poor correlation between the $R_{w/s}$ and the water concentration of the glasses, leading to a σ value of 0.49 wt%. In this view, the 3100 cm^{-1} value is the best choice to fit the water band, insuring the highest reproducibility.

To check for Raman cross-section effects, we observed the variations of individual areas of the 500 and 1000 cm^{-1} bands as a function of the SiO_2 content, and it appears that the area variations of both bands are linearly and directly correlated to the SiO_2 content. Furthermore, area variations of the 500 and 1000 cm^{-1} bands are inversely correlated. No correlation is visible between the areas of both 500 and 1000 cm^{-1} bands and the water content. From these observations, it appears that Raman cross-section effects on the 500 and 1000 cm^{-1} bands are embedded by the baseline subtraction technique. If any residual Raman cross-section effect still remains, and as no chemical trend is visible on Figure 5, we assume that errors induced by it are relatively small and do not substantially contribute to the observed errors.

As it will be further discussed, focal depth can affect Raman spectra, particularly in the case of Fe-bearing glasses. Focusing the beam spot ~10 µm beneath the glass surface, where the signal is at its maximum, allows avoiding effects of signal attenuation due to the abundant presence of iron. In doing so, the standard deviation of the $R_{w/s}$, measured six times on one point of a BI glass, is equal to 0.09. This value is in good agreement with the previous one (0.1), measured on the Fe-free AOQ glass. Accordingly, iron in glasses does not represent a major source of the calibration standard error.

Raman spectroscopic analysis of water concentrations provides a 1–2 to 10–20 μm^2 spatial resolution. In this context, the technique is very sensitive to the water concentration heterogeneities of the glasses, causing the $R_{w/s}$ to vary significantly. When the basaltic data set of glasses (BI and β) is compared to the albitic one (Ab and Abt), it appears that the dispersion of the $R_{w/s}$ of basaltic samples is higher than the $R_{w/s}$ for albitic ones. Checking the homogeneity of albitic glasses, by collecting several spectra and determining their $R_{w/s}$, reveals that such glasses do not exhibit any significant spatial heterogeneities of their water content. On the contrary, some other glasses appear to be slightly heterogeneous. For example, we have observed KFT values of 1.79 and 2.20 wt% at the extremities of the same 5 mm long cylinder of the NAK0 glass. In light of these observations and of the small Raman analyzed volume, it appears that the higher dispersion of the basaltic glasses results from slight heterogeneities of water dissolved in them. Considering that water concentrations of all samples were determined by KFT or FTIR in the same laboratory (University of Hanover) and that we use KFT values as reference water concentrations, we ascribe the first cause of error in the calibration as due to the slight heterogeneity of some synthetic samples, yielding a standard deviation of 0.26 wt% on the whole data set. However, to limit the importance of slight heterogeneity effects and to determine the absolute error of the calibration, it is better, for example, to use only the homogeneous albitic data set. Inversion of this data set yields a deviation (2σ) equal to 0.20 wt%. This value is in good agreement with analytical errors reported before (2σ = 0.20 wt%). Keeping the previous discussion in mind, we thus assume that the absolute error of the method is equal to this latter value.

Detection limit of water

The detection limit of water by Raman spectroscopy was tested by analyzing industrial glasses containing, respectively 178, 383, 600, and 800 ppm of water (FTIR determinations). The Raman spectra of these glasses do not present any band in the 3000–4000 cm^{-1} frequency range. Instead, on a nominally anhydrous glass we measured a water concentration of 0.1 wt%, or 1000 ppm. This limit is in good agreement with the typical value of residual water after glass synthesis (H. Behrens, pers. comm., unpublished technical database from Institute of Mineralogy, University of Hannover). Consequently, we assume this value as the lower limit of water detection using the developed protocol, which is based on a timescale of 15 min to 3–4 h for collecting a full spectrum. Thomas et al. (2008) measured, using Raman spectroscopy, water concentrations of silicate glasses down to 40 ppm. They used specific standards and acquired Raman spectra only in the 3100–3750 cm^{-1} region for a very long time (~12 h). Compared to this work, and also to typical FTIR detection limits (of tens to few hundreds ppm of water), the detection limit (0.1 wt% or 1000 ppm) that we propose here is high. However, the first goal of this study was to establish a fast, chemical-independent calibration mainly for volcanological purposes. Indeed, the study of glassy volcanic ashes or of glass inclusions, where the amount of water dissolved is typically between 0.1 and 5–6 wt%, does not require a detection limit lower than 0.1 wt%. However, we expect that the calibration can be further improved by increasing repetitions and acquisition time. This will enhance the signal-to-noise ratio, and therefore decrease the lower limit of water detection. However this will also result in a drastic increase in acquisition time. For example, acquisition time and repetitions have to be multiplied by four to obtain a gain in the signal-to-noise ratio of two. As Raman spectra acquired over a large spectral range are needed to determine

the $R_{w/s}$, this procedure can become extremely time consuming. We are presently working on decreasing both the calibration's lower limit of detection and the acquisition time for measuring low-water concentrations.

Instrumental effects

As the Raman effect is, in theory, the same for all Raman spectrometers, we surmise that the calibration is suitable for all types of Raman spectrometers. However, a question can be raised about the sensitivity of different detectors to high- and low-frequency signals. If different detectors have a different response depending on the frequency, it could change the relationship between the $R_{w/s}$ and the glasses water concentrations. However, the calibration is based on the use of an internal reference. Consequently, a well-aligned spectrometer with a detector that present a different frequency response will show the same relationship between the $R_{w/s}$ and the glasses water concentrations. Only coefficients of Equation 2, which can depend on the spectrometer (CCD, grating...), would change. The functional form of the calibration and its accuracy would remain unchanged. Checking the method on other spectrometers is not the purpose of this study. Therefore, we invite other users to test it on their instruments. We will focus our discussion here on the effects that different acquisition conditions have on the developed protocol.

As noted in the Introduction, internal calibrations are independent from acquisition conditions. We have checked this by changing the opening of the confocal hole, the laser power, the acquisition time, and other experimental conditions (redundancy, acquisition depth and location of the sample area spotted by the laser). Only a change in total Raman intensity was observed. No significant changes of the $R_{w/s}$ were observed. These changes were <2.5% of the mean value, the latter corresponding to the numerical error of determination of the $R_{w/s}$. The only restriction is that the 20–400 cm^{-1} wavenumber range is needed for using the calibration. Some spectrometers cannot acquire Raman spectra in this region, because they are equipped with a simple Notch$^+$ filter, which cuts the signal close to the Rayleigh scattering frequency.

Long-corrected Raman spectra are approximately linear between 20 and 200 cm^{-1} (Figs. 2, 3, and 6). According to this observation, for spectra that begin at 200 cm^{-1} for example, it is first necessary to perform the Long correction. After this step, a linear set of points can be simply added to extrapolate the spectra to zero and then to allow one to subtract the baseline. The error induced by this treatment is small; no significant change in the $R_{w/s}$ was observed for the two glasses investigated by this technique (Table 4).

Effects due to acquisition depth

As mentioned in the analytical techniques section, spectra were acquired by focusing analysis volumes 5 to 10 µm beneath the surface where Raman intensity is maximum (Behrens et al. 2006). To test the effect of depth attenuation with Equation 2, Raman spectra used in Figure 2 of Behrens et al. (2006) paper have been re-treated (Fig. 7). One can see that for iron-free glasses, such as AOQ, the same $R_{w/s}$ factor can be determined over 200 µm depth beneath surface. However, for iron-rich glasses, it increases along with the focusing depth. This can be interpreted as a different attenuation for the high-frequency and the low-frequency spectra. Moreover, this phenomenon seems to be proportional to the iron concentration of the glass (Table 1). Indeed, the variation of the $R_{w/s}$ with the focal depth is greater for BI than for PU or DC (Fig. 7). Focusing deeper than 10 µm in iron-rich glasses requires an unknown and ad-hoc correction function for the $R_{w/s}$, otherwise the water concentration would be overestimated.

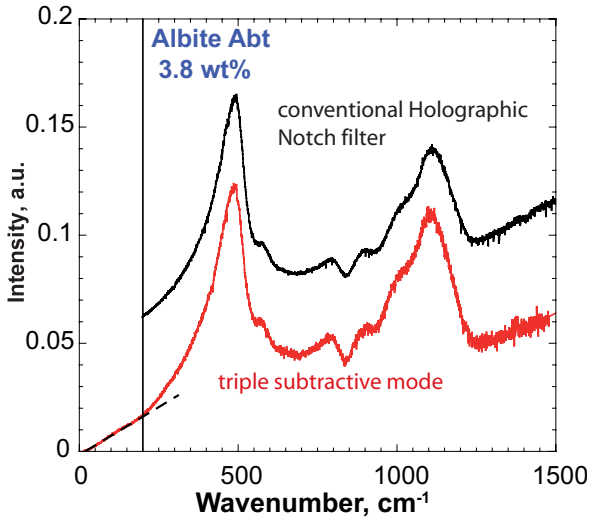


FIGURE 6. Low-frequency regions of Long-corrected Raman spectra of the Abt glass containing 3.8 wt% of water. The red spectrum was acquired beginning at 15 cm^{-1}, whereas the black spectrum was acquired beginning at 200 cm^{-1}. The dashed dark line indicates the linearity observed between 15 and 1500 cm^{-1}. Based upon our observations and tests, we assume that spectra beginning at 200 cm^{-1} can be treated without significant error on the calibration using a linear variation of the 0–200 cm^{-1} range.

Study of natural pumices: Implications for flow and fragmentation properties

To test the potential of this method on natural samples, we studied pumices from Mt. Meager, British Columbia, Canada [50°37′54″N, 123°30′15″W; Hickson et al. (1999)], and Mt. Dore (MG, MD), Massif Central, France, [45°34′42″N, 2°50′22″E; Brousse and Lefèvre (1966)], which are composed of more than 99 and 90 vol% of glass, respectively, and have vesicularity of 52 and 57 vol% (±3), respectively. Mt. Meager erupted 2350 yr. B.P. and produced pumices (dacitic whole rock; with a rhyolitic glassy matrix due to magma evolution) during its first Plinian eruptive phase (Hickson et al. 1999). MD pumices were emitted during a paroxysmal eruption of the Mt. Dore (3.1 Ma), which has deposited ignimbrites and formed a caldera.

TABLE 4. Comparison between the $R_{w/s}$ given by spectra acquired between 15–1500 and 2700–4000 cm^{-1} ($R_{w/s}$ 1) and the $R_{w/s}$ from spectra acquired between 200–1500 and 2700–4000 cm^{-1} ($R_{w/s}$ 2)

Product	Water content KFT (wt%)	$R_{w/s}$ 1	$R_{w/s}$ 2	Water content Raman 1 (wt%)	Water content Raman 2 (wt%)
Abt	3.8 ± 0.2	4.82	4.592	3.60	3.44
β	2.98 ± 0.1	3.718	3.723	2.80	2.81

Note: Water content for Raman 1 and 2 were determined using $R_{w/s}$ 1 and 2, respectively.

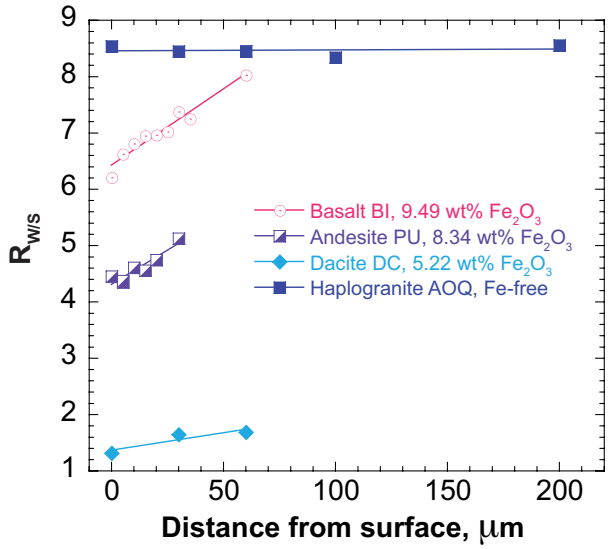


FIGURE 7. $R_{w/s}$ of four different hydrous glasses as a function of the depth of laser focus. $R_{w/s}$ of glasses containing iron are particularly affected by focusing depth and focusing at great depth could induce an overestimation of the water content. Iron concentrations are given in the figure.

Hydrogen manometry and weight loss on ignition have revealed relatively high amounts of magmatic water dissolved in these pumices (Table 2). Despite their high vesicularity, it indicates in both cases degassing due to fast ascent of the magma in the conduit and rapid cooling during the Plinian phase of the eruptions. Studying the water content in these pumices at the scale of Raman volume analysis is a powerful tool, which helps us exploring pumice intrinsic heterogeneity (Klug et al. 2002). It may put constraints on the effects of water diffusion and concentration gradients in these products.

Raman spectra, taken every millimeter along a profile on the MG pumice (Fig. 8), reveal an evolution of the high-frequency band attributed to a variation of the water content. The calculated $R_{w/s}$ shows a gradual increase of the water content along the profile, revealing heterogeneity of water concentration inside the pumice (Fig. 9). However, the mean Raman value of 1.51 ± 0.2 wt% is in quite good agreement with the 1.27 ± 0.06 wt% value measured by hydrogen manometry on the same bulk pumice (Table 2). Pumice heterogeneity is also visible in the low-frequency region of the Raman spectra (Fig. 8). When the water content increases, the intensity of the 1050 cm^{-1} frequency slightly increases too in response to the depolymerization of the glass, in agreement with the observations of Mysen and Virgo (1986).

Water concentration heterogeneities locally alter the melt network, causing heterogeneities in its structure and its rheological properties at a microscopic scale. Therefore, the bulk viscosity of MG pumices can be not only modified by bubble distribution, but also by these melt heterogeneities. They strongly contribute to the non-Newtonian rheological behavior of the pre-fragmentation magma, and generate flow dynamics governed by the shearing of bubbles and by the water-enriched regions of the melt, yielding stress and velocity gradients [see Polacci (2005) for a review of the subject]. In this frame, magma flow and fragmentation could be, in addition to the usual Navier-Stokes stresses, influenced by the capillary Korteweg-type stresses. The latter ones are generated by the interfacial tension gradients due to the sharp density and rheological contrasts between water-rich and water-poor regions of the melt (e.g., Joseph and Renardy 1993; Morra and Yuen 2008; Valentini and Moore 2009).

The high-water MD tube pumices show impressive bubble stretching and shear bands. In line with Marti et al. (1999), these features indicate quenching just before the fragmentation of the magma. Therefore, MD pumices are representative of the magma chemistry and texture at the fragmentation depth. As for MG pumices, they could reveal water content heterogeneity, which control a non-Newtonian rheological behavior of the melt. However, with increasing frequency an increasingly high scattering of background (so called "fluorescence" background) affects spectra. It makes the determination of the $R_{w/s}$ ratio impossible in some cases. On such pathological spectra, sensitivity of the $R_{w/s}$ ratio to little shifts of *BIRs* becomes dominant and could lead to abnormal errors on the water content determination, as shown in Figure 9.

The possibility to measure quickly local water content with Raman spectrometry opens several ways to investigate the

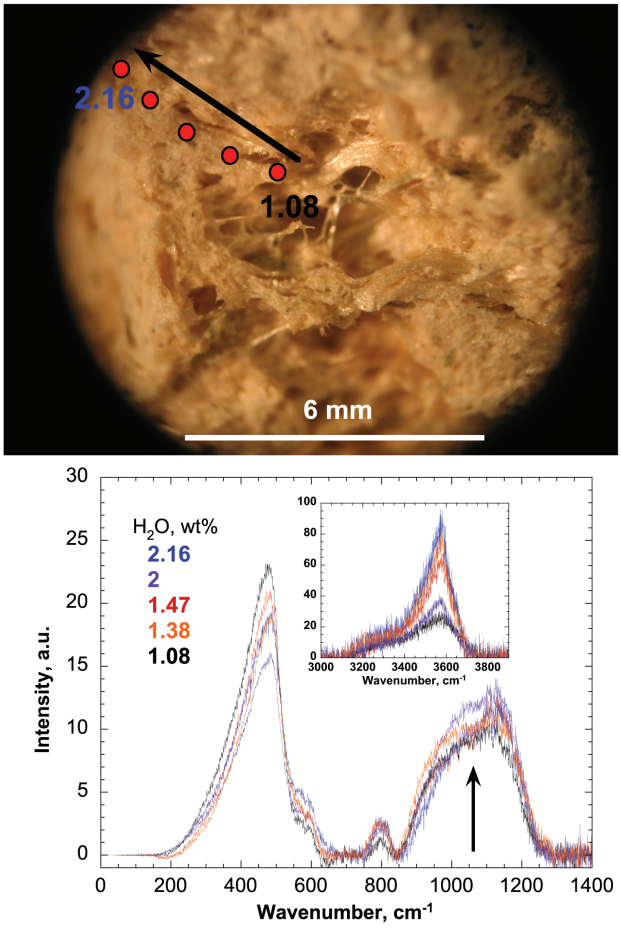


FIGURE 8. Water and silicate parts of Raman spectra acquired every millimeter along a profile on a MG pumice. $R_{w/s}$ values calculated on these spectra are reported in Figure 9. Indicated water concentrations are from Raman measurements.

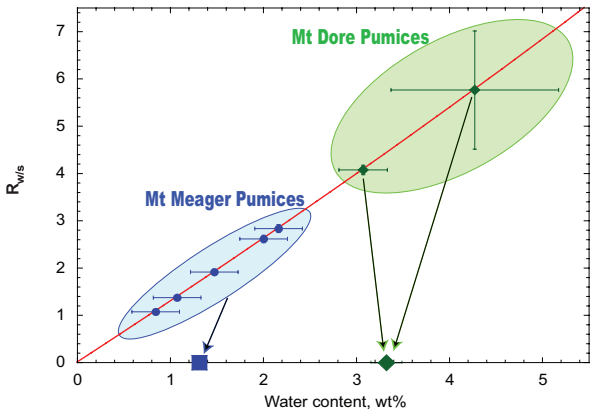


FIGURE 9. $R_{w/s}$ measured on a Mt. Meager pumice (MG) and on a Mt Dore pumice (MD) reported as function of the water content (in wt%). Values on the x-axis are hydrogen manometry measurements. The mean value given by Raman spectrometry for MG is 1.51 ± 0.26, in agreement with the 1.27 measured by hydrogen manometry. Large error bars on the second point ($R_{w/s}$ ~ 5.9) made on a MD pumice are due to sample high fluorescence, increasing the sensitivity of the $R_{w/s}$ to small shifts of the *BIR* values. This yields an overestimation of the water content in the pumice.

distribution of water in bubbly and/or heterogeneous glasses. The developed technique allows mapping the water content of glasses with high resolution and documenting correlation of water concentration with other Raman spectral features.

Final remarks and perspectives

A new Raman-based calibration to determine water concentration in alumino-silicate glasses is presented here. By using a chemically dependent baseline to subtract the spectral background, Raman cross-section effects are erased. It leads to a linear relationship between the ratios of the water/glass Raman bands and of the weight fractions. General criteria and figures (Fig. 3 and figures contained in the electronic addenda[1]) are provided here to help in the defining of the signal baseline. The developed internal calibration does not need standards, is independent of acquisition conditions, and benefits from the many advantages offered by the Raman spectroscopy. It allows the water concentration determination of basalt to rhyolite glasses with an absolute error of 0.20 wt%. However, the application of the calibration can be compromised when studying pathologic spectra, i.e., those with a very high-scattering background or a very low signal-to-noise ratio.

As Raman spectroscopy can be easily performed in situ, direct measurements on hydrated melts at high-temperature and high-pressure conditions could open new ways in investigating speciation, diffusion, and exsolution of water in melts. In principle, the proposed calibration is temperature independent because the Long-correction (Eq. 1) removes temperature effects from spectra, hence allowing a direct comparison of Raman data acquired at different temperatures (Long 1977; Neuville and Mysen 1996). However, if the Raman cross sections of the water molecules and the silicates species vary in a different way depending on the temperature, the calibration will change. In this case, a *T*-dependent correction factor could be introduced.

As Raman spectroscopy has a high-spatial resolution (1–2 μm^2) and does not need any specific sample preparation, this technique allows easy measurements of water concentrations of small glass inclusions. Moreover, a thorough Raman investigation of water content and melt polymerization distributions in volcanic pumices could shed light on the rheological behavior of magma immediately before its fragmentation.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Harald Behrens for the synthesis of glasses at the Institut für Mineralogie at Hannover, and for his helpful comments and corrections on the manuscript. Dominique de Ligny (University of Lyon) and Nicole Metrich (IPGP) are thanked for interesting and helpful discussions on the subject. We thank Cyril Aubaud (IPGP) for hydrogen manometry measures of pumice water concentration, and Georges Papaioannou, Massimo D'Antonio ("Federico II," Napoli) and Julien Amalberti for their helpful corrections. The manuscript greatly benefited of the constructive criticism of P. King and an anonymous reviewer, and of the correction and comments of Don Baker.

REFERENCES CITED

Aitchison, J. (1986) The statistical analysis of compositional data. Monographs on Statistics and Applied Probability, 416 p. Chapman and Hall, London.

Behrens, H. (1995) Determination of water solubilities in high viscosity melts: an experimental study on $NaAlSi_3O_8$ and $KAlSi_3O_8$ melts. European Journal of Mineralogy, 7, 905–920.

Behrens, H. and Stuke, A. (2003) Quantification of H_2O concentrations in silicate glasses using IR spectroscopy – A calibration based on hydrous glasses analyzed by Karl-Fischer titration. Glass Science and Technology, 76, 176–189.

Behrens, H., Roux, J., Neuville, D.R., and Siemann, M. (2006) Quantification of dissolved H_2O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. Chemical Geology, 229, 96–112.

Behrens, H., Misiti, V., Freda, C., Vetere, F., Botcharnikov, R.E., and Scarlato, P. (2009) Solubility of H_2O and CO_2 in ultrapotassic melts at 1200 and 1250 °C and pressure from 50 to 500 MPa. American Mineralogist, 94, 105–120.

Berndt, J., Koepke, J., and Holtz, F. (2005) An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. Journal of Petrology, 46, 135–167.

Brousse, R. and Lefèvre, C. (1966) Nappes de ponces du Cantal et du Mont-Dore. Leurs aspects volcanologique, pétrographique et minéralogique. Bulletin de la Société Géologique de France, VIII, 223–245.

Chabiron, A., Pironon, J., and Massare, D. (2004) Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusion by Raman spectroscopy. Contributions to Mineralogy and Petrology, 146, 485–492.

Davis, K.M. and Tomozawa, M. (1996) An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 201, 177–198.

Durben, D.J., McMillan, P.F., and Wolf, G.H. (1993) Raman-study of the high-pressure behavior of forsterite (Mg_2SiO_4) crystal and glass. American Mineralogist, 78, 1143–1148.

Efimov, A.M. and 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, 198–217.

Fukumi, K., Hayakawa, J., and Komiyama, T. (1990) Intensity of Raman bands in silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 119, 297–302.

Hehlen, B., Courtens, E., Vacher, R., Yamanaka, A., Kataoka, M., and Inoue, K. (2000) Hyper-Raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica. Physical Review Letters, 84, 5355–5358.

Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A., and Inoue, K. (2002) Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. Journal of Non-Crystalline Solids, 307, 87–91.

Hickson, C.J., Russell, J.K., and Stasiuk, M V. (1999) Volcanology of the 2350 B.P. eruption of Mount Meager Volcanic Complex, British Columbia, Canada: implications for Hazards from Eruptions in Topographically Complex Terrain. Bulletin of Volcanology, 60, 489–507.

Ihinger, P.D., Herwig, R.L., and McMillan, P.F. (1994) Analytical methods for volatiles in glasses. In M.R. Carroll and J.R. Holloway, Eds., Volatiles in Magmas, 30, p. 67–121. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.

Jeziorowski, H. and Knözinger, H. (1977) Laser induced electronic excitation of surface hydroxide ions and scattering background in laser Raman spectra of oxide surfaces. Chemical Physics Letters, 51, 519–522.

Joseph, D.D. and Renardy, Y. (1993) Fundamentals of two-fluid dynamics part II: Lubricated transport, drops and miscible liquids. In S. Antman, L. Sirovich, P. Holmes, and K.R. Sreenivasan, Eds. (Series), Interdisciplinary Applied Mathematics Series, 4, 445 p. Springer-Verlag, New York.

Klug, C., Cashman, K.V., and Bacon, C.R. (2002) Structure and physical charac-

teristics of pumice from the climactic eruption of Mt. Mazama (Crayer Lake), Oregon. Bulletin of Volcanology, 64, 486–501.
Kortweg, D.J. (1901) Sur la forme que prennent les équations du mouvements des fluides si l'on tient compte des forces capillaires causées par des variations de densité considérables mais continues et sur la théorie de la capillarité dans l'hypothèse d'une variation continue de la densité, Archive Néerlandaise des Sciences Exactes et Naturelles, Ser. II, 6, 1–24.
Lenoir, M., Grandjean, A., Linard, Y., Cochain, B., Penelon, B., and Neuville, D.R. (2008) The influence of the Si,B substitution and of the nature of network modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts. Chemical Geology, 256, 316–325.
Lenoir, M., Grandjean, A., Poissonnet, S., and Neuville, D.R. (2009) Quantification of sulfate solubility in silicate glasses and melts using in situ Raman spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids, 355, 1468–1473.
Leschik, M., Heide, G., Frischat G.-H., Behrens, H., Wiedenbeck, M., Wagner, N., Heide, K., Geiβler, H., and Reinholz, U. (2004) Determination of H_2O and D_2O concentrations in rhyolitic glasses using KFT, NRA, EGA, IR spectroscopy, and SIMS. Physics and Chemistry of Glasses, 45, 228–251.
Liu, Y., Zhang, Y., and Behrens, H. (2004a) H_2O diffusion in dacitic melts. Chemical Geology, 209, 327–340.
Liu, Y., Behrens, H., and Zhang, Y. (2004b) The speciation of dissolved H_2O in dacitic melt. American Mineralogist, 89, 277–284.
Long, D.A. (1977) Raman Spectroscopy, 276 p. MacGraw-Hill, New York.
Luth, R.W., Mysen, B.O., and Virgo, D. (1987) Raman spectroscopic study of the solubility behavior of H_2 in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2. American Mineralogist, 72, 481–486.
Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann J.-L., Pinet, O., and Richet, P. (2006) Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids: A high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. Journal of Nuclear Materials, 352, 190–195.
Manara, D., Grandjean, A., Pinet, O., Dussossoy, J.L., and Neuville, D.R. (2007) Sulphur behaviour in silicate glasses and melts: implications for sulphate incorporation in nuclear waste glasses as a function of alkali cation and V_2O_5 content. Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 12–23.
Marti, J., Soriano, C., and Dingwell, D.B. (1999) Tube pumices as strain markers of the ductile-brittle transition during magma fragmentation. Nature, 402, 650–653.
McMillan, P.F. (1984) A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO_2. American Mineralogist, 69, 645–659.
McMillan, P.F. and Piriou, B. (1982) The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. Journal of Non-Crystalline Solids, 53, 279–298.
McMillan, P. and Remmele, R.L. Jr. (1986) Hydroxyl sites in SiO_2 glass: A note on infrared and Raman spectra. American Mineralogist, 71, 772–778.
McMillan P.F., Poe B.T., Gillet Ph., and Reynard B. (1994) A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 3653–3664.
Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R., and Montagnac, G. (2009) Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 197–217.
Morra, G. and Yuen, D.A. (2008) Role of Korteweg stresses in geodynamics. Geophysical Research Letters, 35, L07304.
Mysen, B.O. (1990) Effects of pressure, temperature, and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerized alkali aluminosilicate melts and quenched melts. Journal of Geophysical Research, 95, 15733–15744.
——— (1999) Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 95–112.
Mysen, B.O. and Frantz, J.D. (1992) Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and LiO_2-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25-1475 °C. Chemical Geology, 96, 321–332.
Mysen, B.O. and Virgo, D. (1986) Volatiles in silicate melts at High pressure and temperature, 1. Interaction between OH groups and Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+} and H^{+}. Chemical Geology, 57, 303–331.
Mysen, B.O., Virgo, D., Wendy, J.H., and Scarfe, C.M. (1980) Solubility mechanisms of H_2O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study. American Mineralogist, 65, 900–914.
Mysen, B.O., Finger, L.W., Virgo, D., and Seifert, F.A. (1982) Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. American Mineralogist, 67, 686–695.
Neuville, D.R. (2005) Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. Physics and Chemistry of Glasses, 46, 112–119.
——— (2006) Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chemical Geology, 229, 28–41.
Neuville, D.R. and Mysen, B.O. (1996) Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAlO_2$. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1727–1737.
Neuville, D.R., Cormier, L., and Massiot, D. (2004) Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 5071–5079.
——— (2006) Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. Chemical Geology, 229, 173–185.
Neuville, D.R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet J.-C., and Massiot, D. (2008) Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. American Mineralogist, 93, 1721–1731.
Newman, S., Stolper, E.M., and Epstein, S. (1986) Measurements of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. American Mineralogist, 71, 1527–1541.
Nowak, M. and Behrens, H. (1995) The speciation of water in haplogranitic melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. Geochimica and Cosmochimica Acta, 59, 3445–3450.
Ohlhorst, S., Behrens, H., Holtz, F., and Schmidt, B.C. (2000) Water speciation in aluminosilicate glasses and melts. In D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R.B. Heimann, and H. Pentinghaus, Eds., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology and Culture. Proceedings of the 6th International Congress ICAM 2000 volume 1, Balkema, Rotterdam, 193–196.
Ohlhorst, S., Behrens, H., and Holtz, F. (2001) Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH^{-} and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses. Chemical Geology, 174, 5–20.
Polacci, M. (2005) Constraining the dynamics of volcanic eruptions by characterization of pumice textures. Annals of Geophysics, 48, 731–738.
Richet, P., Lejeune A.-M., Holtz, F., and Roux, J. (1996) Water and the viscosity of andesite melts. Chemical Geology, 128, 185–197.
Roskosz, M., Mysen, B.O., and Cody, G.D. (2006) Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: an experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 2902–2918.
Seifert, F.A., Mysen, B.O., and Virgo, D. (1982) Three-dimensional network structure in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. American Mineralogist, 67, 696–711.
Stolper, E. (1982) Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. Contributions to Mineralogy and Petrology, 81, 1–17.
Thomas, R. (2000) Determination of water concentrations of granite melt inclusion by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist, 85, 868–872.
Thomas, S.M., Thomas, R., Davidson, P., Reichart, P., Koch-Müller, M., and Dollinger, G. (2008) Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentrations in glasses and garnets. American Mineralogist, 93, 1550–1557.
Valentini, L. and Moore, K.R. (2009) Numerical modelling of the development of small-scale magmatic emulsions by Korteweg stress driven flow. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 179, 87–95.
Vetere, F., Behrens, H., Holtz, F., and Neuville, D.R. (2006) Viscosity of andesitic melts – new experimental data and a revised calculation model. Chemical Geology, 228, 233–245.
Walrafen, G.E. and Samantha, S.R. (1978) Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica. Journal of Chemical Physics, 69, 493–495.
Whittington, A., Richet, P., Behrens, H., Holtz, F., and Scaillet, B. (2004) Experimental temperature -X(H_2O)-viscosity relationship for leucogranites and comparison with synthetic silicic liquids. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 95, 59–71.
Woltring, H.J. (1986) A FORTRAN package for generalized, cross-validatory spline smoothing and differentiation. Advances in Engineering Software, 8,104–113.
Zajacz, Z., Halter, W., Malfait, W.J., Bachmann, O., Bodnar, R.J., Hirschmann, M.M., Mandeville, C.W., Morizet, Y., Müntener, O., Ulmer, P., and Webster, J.D. (2005) A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. Contributions to Mineralogy and Petrology, 150, 631–642.
Zhang, Z-M., Chen, S., Liang, Y-Z., Liu, Z-X., Zhang, Q-M., Ding, L-X., Ye, F., and Zhou, H. (2010) An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 41, 659–669.

Manuscript received March 9, 2011
Manuscript accepted January 16, 2012
Manuscript handled by Don Baker

8.1.3 Remarques complémentaires

La calibration établie permet de mesurer la teneur en eau de verres sans forcément connaître précisément leurs compositions chimiques, ou les conditions d'acquisition des spectres Raman, et ne nécessite pas de préparation des échantillons contrairement à la spectroscopie FTIR par exemple. Les résultats présentés dans les deux articles précédents ont été appliqués par Paul Floury lors de son stage de Master 2 (Floury, 2012) pour l'étude des inclusions vitreuses présentes dans les laves du volcan Gaua (Vanuatu), ou encore par Thomas Shea à l'Université d'Hawaii pour étudier la répartition de l'eau dans les ponces phonolitiques du Vésuve. En effet, la haute résolution spatiale de la spectroscopie Raman permet d'effectuer des cartographies précises des teneurs en eau des produits volcaniques (voir figure 8 de l'article American Mineralogist présenté à la sous-section précédente), et ainsi d'étudier le lien entre porosité et teneurs en eau par exemple à l'échelle microscopique. De plus, la combinaison de données sur les produits éruptés et les inclusions vitreuses peut permettre un suivi quantitatif du dégazage des magmas ayant lieu lors de leur remontée.

La technique développée n'est pas sensible aux conditions d'acquisitions pour un spectromètre donné. Néanmoins, nous avons remarqué de légères déviations des mesures sur les verres standards naturels analysés par Paul Floury lors de son stage. Il semble que cette déviation provienne du démontage/remontage, réalignement et optimisation du spectromètre Raman T64000 ayant eu lieu lors du déménagement de l'IPGP en août 2010. En effet, tous les verres utilisés pour l'élaboration de la calibration présentée dans les articles Le Losq & Neuville (2010) et Le Losq et al. (2012) ont été analysés avant le déménagement. Il semble que ce démontage/remontage ait changé quelque peu la réponse entre les hautes et basses fréquences du spectromètre, menant à une légère déviation des nouvelles mesures par rapport à l'ancienne calibration (Fig. 8.1).

La nouvelle calibration est toujours linéaire, indiquant bien que le phénomène provient du léger changement de réponse haute/basse fréquence du spectromètre. Ceci confirme les avertissements que nous avons communiqué dans l'article Le Losq et al. (2012). Des changements dans un même spectromètre peuvent produire de légères déviations de cette réponse. Les utilisateurs de la calibration doivent donc vérifier la réponse de leur spectromètre à l'aide de quelques standards, et établir ainsi leurs propres coefficients de calibration. D'autres tests sur un spectromètre différent (type non communiqué) ont aussi été menés en suivant notre protocole à l'Université d'Hawaii par Thomas Shea, et révèlent eux aussi une calibration linéaire avec des coefficients différents.

Concernant le T64000 de l'IPGP, la nouvelle calibration établie est égale à :

$$\%wt\ H_2O = 100 \times 0.009566 R_{w/s} / (1 + 0.009566 R_{w/s})\ . \tag{8.2}$$

Cette nouvelle calibration linéaire est basée sur des standards contenant de 0.2 à 4.95 wt% H_2O. On remarquera que l'on peut utiliser aussi un polynôme du second degré de type $wt\%H_2O = A \times R_{w/s} + B \times R^2_{w/s}$ pour établir une calibration de la teneur en eau des verres (voir sous-section 8.1.1). Dans ce cas, la courbure observée lorsque l'on représente la teneur en eau directement en fonction du rapport $R_{w/s}$ provient d'un effet de bord [1] et est discutée dans l'article Le Losq et al. (2012). L'utilisation d'un

1. En effet, en utilisant le polynôme $wt\%H_2O = A \times R_{w/s} + B \times R^2_{w/s}$, on représente alors un rapport variant de 0 à l'infini en fonction d'une proportion d'eau variant de 0 à 100.

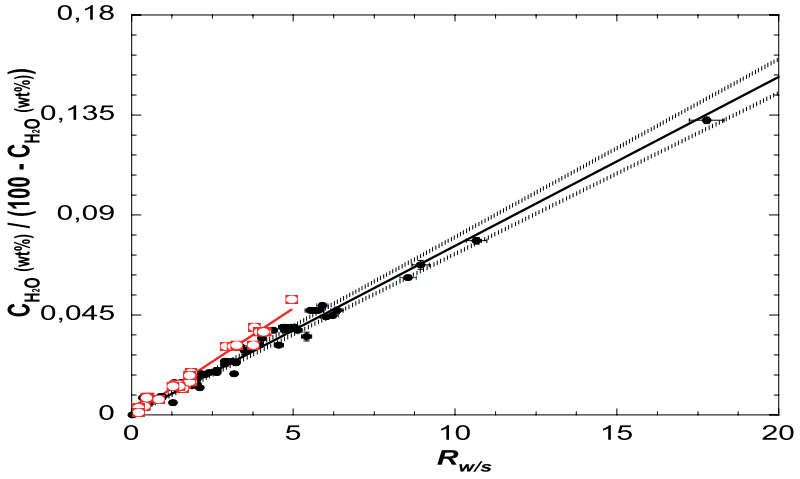


FIGURE 8.1: Rapport des concentrations d'eau et de verre en fonction du paramètre Rw/s mesuré sur les spectres Raman. En noir : mesures et courbe de calibration reportées dans l'article présenté en section 8.1.2 ; En rouge : les carrés sont les nouvelles mesures effectuées sur des standards de Nicole Métrich (IPGP) et des verres de basalte et albite, et la droite la nouvelle calibration (Rapport de M2 de Paul Floury, 2012).

calcul polynomial n'affecte toutefois en rien la qualité des concentrations en eau déterminées, et peut avoir certains avantages de par sa facilité de mise en oeuvre.

En utilisant le protocole que nous avons mis en place, la relation entre la teneur en eau d'un verre et son rapport $R_{w/s}$ est indépendante de sa composition chimique. Ceci pose quelques interrogations. En effet, en diminuant la teneur en silice et en augmentant la teneur en éléments modificateurs de réseau dans un verre, on observe que les intensités relatives des bandes T-O-T à 500 cm^{-1} et T-O à 1000 cm^{-1} changent (voir figure 2 de l'article Le Losq *et al.* (2012) de la sous-section précédente). Ces changements proviennent de l'apparition d'espèces Q^{n-1} dans les produits dépolymérisés (basalte...), ayant des sections efficaces Raman différentes (Furukawa *et al.* , 1981). La figure 8.2 montre la variation du rapport des aires des bandes T-O-T et T-O (à 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} respectivement), calculé sur les spectres traités dans l'article d'American Mineralogist (voir sous-section 8.1.2). Les résultats montrent une corrélation linéaire entre le rapport des deux aires et la teneur en silice.

Ceci indique que le protocole de traitement des spectres décrit dans l'article Le Losq et al. (2012) efface les effets non linéaires de sections efficaces Raman entre les vibrations T-O et T-O-T. La correction proposée peut donc servir aussi à comparer les bandes de vibration T-O et T-O-T sur les spectres Raman de produits ayant des états de polymérisation différents. Le protocole utilisé pour soustraire une ligne de base d'un spectre Raman n'est donc pas simplement réservé à la quantification de la teneur en eau. Il pourrait être utilisé dans des travaux futurs pour combiner les informations apportées par les bandes à 500 et 1000 cm^{-1}, afin de mieux comprendre la structure des silicates vitreux à courte (espèces Q^n...) et moyenne (anneaux tétraédriques par exemple...) distances.

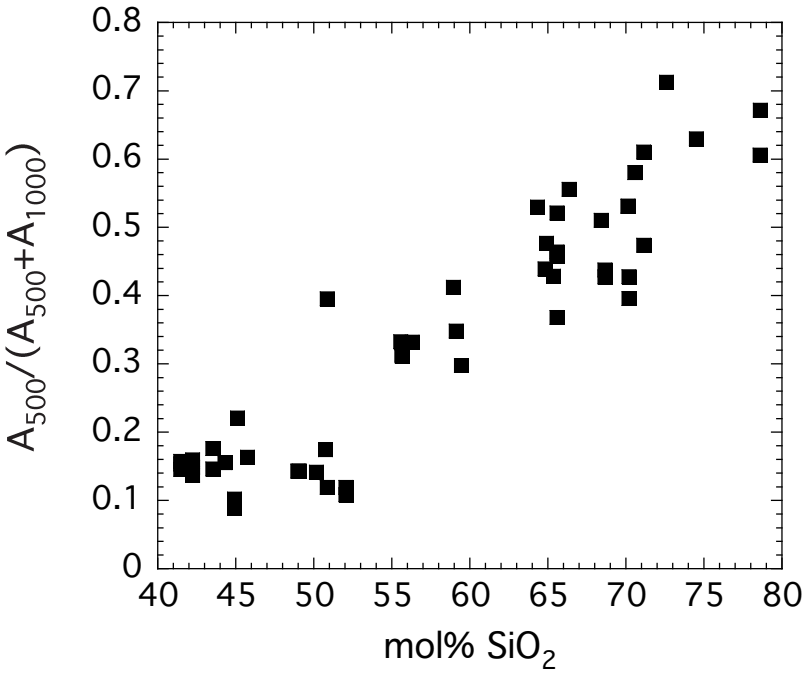


FIGURE 8.2: Rapports des aires de la bande à 500 cm^{-1} (calculé entre 15 et 640 cm^{-1}) et de la bande à 1000 cm^{-1} (calculé entre 850 et 1300 cm^{-1}) reportés en fonction de la teneur en silice de verres basaltiques à rhyolitiques hydratés (54 spectres traités dans Le Losq *et al.* , 2012).

8.2 Spéciation de l'eau dans les silicates fondus et vitreux

La spectroscopie Raman permet de quantifier la teneur en eau de verres avec une erreur aussi faible que celle de la spectroscopie FTIR, avec une sensibilité toutefois plus limitée (limite inférieure de détection Raman de 0.1-0.2 wt% d'eau actuellement). La spectroscopie FTIR possède en revanche l'avantage de permettre de déterminer la spéciation de l'eau entre groupements OH liés au réseau et eau moléculaire H_2O_{mol}. De nombreux travaux ont tenté d'utiliser la spectrométrie Raman pour éclaircir les liens existant entre le réseau silicaté et l'eau, à haute température ou dans les verres (voir par exemple Walrafen & Samantha, 1978; Mysen & Virgo, 1986a,b; McMillan & Remmele, 1986; Holtz *et al.* , 1996). En effet, ses avantages (pas de préparation de l'échantillon, rapidité, taille micrométrique du faisceau d'analyse...) permettent d'effectuer facilement des expériences *in situ* à hautes températures. De plus, bien que sur les spectres FTIR les deux bandes OH et H_2O_{mol} vers 4500 et 5200 cm^{-1} respectivement soient bien résolues, les vibrations spécifiques de liaisons T-OH ou M-OH (avec T un formateur et M un modificateur de réseau) n'ont pas encore été clairement observées.

La présence de telles liaisons dans les silicates et aluminosilicates vitreux et fondus hydratés a été démontrée par la spectroscopie RMN, en étudiant avec différentes techniques 1D et 2D les noyaux ^{1}H, ^{27}Al, ^{29}Si et ^{23}Na par exemple (Kohn *et al.* , 1989, 1992, 1998; Xue & Kanzaki, 2004, 2006, 2007, 2008; Xue, 2009; Malfait & Xue, 2010a,b). À l'aide de la spectroscopie Raman, Mysen et Virgo (1986a; 1986b) avaient également conclu que, en plus de l'eau dissoute sous forme H_2O_{mol}, les groupements OH étaient connectés au réseau des verres par différentes liaisons Si-OH, Al-OH, Na-OH et Ca-OH (en fonction de leur composition chimique). La bande Raman de vibrations des OH dans les verres,

présente à 3600 cm^{-1}, est très large et renferme les différentes contributions de ces liaisons. Cependant, peu d'informations, comme des épaulements marqués par exemple, permettent de contraindre les déconvolutions effectuées. L'attribution sur les spectres Raman de pics particuliers liés aux vibrations Si-OH ou Na-OH par exemple est donc sujette à controverse (voir discussion de Zajacz et al. [2005]).

Les différentes études déjà effectuées mènent à proposer qu'en plus de l'équilibre

$$Si - O - Si + H_2O \Longleftrightarrow Si - OH^{\cdots}OH - Si\,, \tag{8.3}$$

proposé par Moulson et Roberts (1961) pour le verre de silice, d'autres réactions interviennent dans les verres aluminosilicatés contenant des éléments métalliques (Na, Ca, Mg, K...). On pourrait écrire en effet :

$$Si - O - Al + H_2O \Longleftrightarrow Si - OH^{\cdots}OH - Al\,, \tag{8.4}$$

et

$$Si - O - M + H_2O \Longleftrightarrow Si - OH^{\cdots}OH - M\,, \tag{8.5}$$

avec M un élément métallique. L'eau va donc avoir un effet différent sur le réseau ionique en fonction de la composition chimique du liquide. Les réactions 8.3 et 8.4 vont avoir tendance à dépolymériser le réseau et diminuer la viscosité car elles impliquent l'apparition de NBO, alors que la réaction 8.5 ne va pas fondamentalement changer la connectivité du réseau tétraédrique. De plus, la présence d'éléments compensateurs de charge semble induire des équilibres différents (Kohn *et al.* , 1989, 1992, 1998). En effet, dans les tectosilicates vitreux comme l'albite ($NaAlSi_3O_8$) par exemple, il semble que l'eau ne modifie pas le réseau tétraédrique et qu'elle interagisse principalement avec les cations compensateurs de charge (Kohn *et al.* , 1992). Dans ce cas, les protons H^+ seraient à considérer comme d'autres éléments compensateurs de charge, et modifieraient les propriétés rhéologiques des liquides de par leur force de champ ionique très différente de celles des autres cations métalliques comme le Na^+ ou le K^+ par exemple (Kohn *et al.* , 1992). Nous avons en effet vu, dans les chapitres 5 et 6, qu'une variation de la force de champ ionique des cations compensateurs de charge peut induire des changements structuraux et rhéologiques très forts, sans toutefois "briser" les liaisons T-O-T (voir aussi Romano *et al.* , 2001; Mysen, 2003).

Différentes études ont montré que la spéciation de l'eau dans un verre n'était pas forcément représentative de celle dans le liquide à Tg (voir par exemple Nowak & Behrens, 1995), montrant ainsi que les analyses effectuées sur les verres ne pouvaient être extrapolées à l'état liquide, et de plus que la spéciation de l'eau était tout d'abord fortement dépendante de la température. Les réactions 8.3, 8.4 et 8.5 semblent donc très dépendantes de la température. Dans le domaine de la chimie, l'un des concepts les plus important est l'autoionisation (ou autoprotolyse) de l'eau liquide. C'est la réaction par laquelle les molécules d'eau se dissocient en protons H^+ et anions hydroxydes OH^- :

$$H_2O \Longleftrightarrow H^+ + OH^-. \tag{8.6}$$

Cette réaction décrit les interactions soluté-solvant à travers le caractère amphotérique de l'eau,

qui peut agir comme un acide ou une base. De telles réactions acido-basiques ont déjà été suggérées pour décrire les équilibres chimiques intervenant dans les silicates vitreux et fondus. On peut en effet considérer qu'elles se produisent dans les silicates fondus par l'échange d'ions O^{2-} « libres » (voir par exemple Flood & Förland, 1947). Dans le modèle acido-basique des silicates, SiO_2 est un acide alors que les cations métalliques tels que CaO sont des bases. La réaction suivante :

$$2O^- = O^0 + O^{2-}. \tag{8.7}$$

décrit alors l'équilibre entre les oxygènes BO (O^0), NBO (O^-) et « libres » (O^{2-}) dans les silicates fondus [voir Toop & Samis (1962) et références citées]. On peut associer à cette réaction une constante d'équilibre K reliée aux activités des différents ions oxygènes. Sans entrer dans le détail du modèle acido-basique des silicates fondus, sortant du cadre de cette thèse, retenons qu'il est possible d'utiliser la basicité optique des oxydes (mesurée par spectroscopie optique) pour déterminer le caractère acido-basique d'un silicate vitreux, et de relier ceci à son degré de polymérisation (voir Ottonello et al. [2001b] et Moretti [2005] pour une description complète du modèle acido-basique des silicates fondus). En prenant compte les oxygènes présents dans l'équation 8.6, il semble alors possible d'utiliser la description acido-basique des silicates fondus et vitreux pour recalculer leur degré de polymérisation par exemple. La combinaison des réactions 8.3, 8.4 et 8.5 avec la réaction 8.6 peut ainsi permettre une description complète des processus d'interaction entre les groupements OH^- et les protons H^+ avec le réseau silicaté, et donc de l'effet de l'eau sur la polymérisation du réseau (voir annexes). Ceci ouvre de nouvelles possibilités pour mieux comprendre et modéliser l'impact de l'eau sur les propriétés physico-chimiques des silicates fondus. L'existence des liaisons impliquées dans les réactions 8.3, 8.4 et 8.5 a été confirmée par les études RMN, mais leur évolution en fonction de la température n'a jamais été investiguée. De plus, les évolutions de leurs concentrations en fonction de la composition chimique du silicate sont encore inconnues.

Pour éclaircir ces questions, nous avons décidé d'effectuer une étude Raman *in situ* d'aluminosilicates fondus hydratés. Notre idée était d'observer les changements à haute température intervenant dans la bande de l'eau entre 3000 et 4000 cm^{-1}. Nous avons effectué des expériences de déshydratation lente des échantillons en les chauffant juste au dessus de leurs Tg. Le but recherché était d'observer la perte des groupements H_2O_{mol} et l'apparition de pics spécifiques liés aux vibrations des groupements OH fortement connectés au réseau. Dans les pages suivantes, nous présenterons ce travail au travers d'un article soumis à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta. En plus de la présentation des résultats des expériences, nous verrons que ce travail ouvre des voies pour mieux comprendre le dégazage et la formation des bulles dans les magmas. Il fait, de plus, la relation entre le caractère amphotère de l'eau et sa connexion au réseau silicaté.

À la suite de cet article, nous discuterons plus extensivement à propos de ce dernier point. Nous montrerons que la spectroscopie Raman, sensible aux différents groupes OH, permet un calcul direct des différentes espèces T-OH et M-OH présentes dans le réseau. Elle permet de calculer directement la constante d'équilibre de l'équation 8.6, et valide le modèle amphotérique de l'eau dans les silicates et aluminosilicates fondus.

8.2.1 Raman spectroscopy assessment of water speciation in silicate melts at room and high temperature : implications for water dissolution chemistry and exsolution microphysics

Charles Le Losq, Roberto Moretti et Daniel R. Neuville

Manuscript soumit à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta

Résumé :

Nous avons effectué des expériences à haute température sur un basalte, une rhyolite et une albite, hydratés et fondus, afin d'observer l'évolution de la bande Raman d'étirement des liaisons OH en fonction de la température et de la teneur en eau, durant la déshydratation des échantillons. La forme de la bande Raman varie en augmentant la température, à cause de la diminution de la concentration des espèces H_2O_{mol} par rapport à la proportion des espèces OH. Deux contributions apparaissent près de 3670 et 3700 cm^{-1} à haute température. Pour interpréter l'ensemble des observations, nous proposons un modèle de déconvolution des spectres Raman des 13 verres et silicates fondus hydratés étudiés, de compositions allant des haplobasaltes jusqu'au haplorhyolites et ne contenant pas de fer. Le modèle proposé est basé sur la déconvolution des spectres à l'aide de 8 pics situés à 3268 cm^{-1}, 3420, 3506, 3550, 3590, 3630, 3661 et 3690 cm^{-1}. Les quatre premiers pics proviennent des vibrations d'étirements des groupements OH au sein des molécules H_2O_{mol}, alors que les quatre derniers pics sont dus aux vibrations d'étirement des groupements OH connectés au réseau aluminosilicaté par le biais de différents méchanismes, fonction de la composition chimique. Les spectres acquis *in situ* à haute température révèlent que la proportion de groupements OH connectés au réseau prédomine sur la proportion d'eau moléculaire dans les liquides. De plus, une ré-équilibration des différentes espèces OH et H_2O_{mol} a lieu lors de la trempe des produits. Ce processus masque les différents mécanismes de liaisons des groupements OH dans les verres. Il explique la relation unique entre la teneur et la spéciation de l'eau dissoute dans des silicates vitreux de compositions chimiques différentes, observée par les spectroscopies Infrarouge et Raman.

Il apparaît, d'après ces travaux et les précédentes études, que la spéciation de l'eau est principalement dirigée par la température. La composition chimique des silicates fondus ne joue un rôle important qu'à haute température. D'après nos résultats, nous suggérons que la diffusion de l'eau est due à celle de ses espèces ioniques H^+ et OH^-, ces derniers représentant des groupements libres non associés au réseau silicaté tétraédrique. La diffusion pourrait se produire par le biais de chenaux de percolations, où les groupements OH libres se combinent avec les protons H^+ pour former des espèces H_2O_{mol}. Dans les régions où l'énergie des molécules H_2O_{mol} excède l'énergie d'activation du mouvement visqueux du réseau silicaté tétraédrique, ces chenaux de percolation se déforment, et leurs tailles augmentent. Ceci génère des régions riches en eau, et est l'étape initiale de l'exsolution de l'eau en phase vapeur et de la création de bulles dans les magmas.

*Manuscript

Raman spectroscopy assessment of water speciation in silicate melts at room and high temperature: implications for water dissolution chemistry and exsolution microphysics

Charles Le Losq[1], Roberto Moretti[2,3], Daniel R. Neuville[1*]

[1] : *CNRS-IPGP, Géochimie et Cosmochimie, 4 place Jussieu 75005 Paris, France*

[2] : *Dipartimento di Ingegneria Civile, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via Roma 29, Aversa (CE), Italy*

[3] : *Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, sezione di Napoli ‚Osservatorio Vesuviano', Italy*

[*]*Corresponding author:* neuville@ipgp.fr

Abstract - We performed high temperature experiments on hydrous basaltic, rhyolitic and albitic melts to observe the evolution of the Raman OH-stretching band depending on temperature and water concentration, during dehydration of samples. Heating samples varies the shape of the OH-stretching band located near 3600 cm^{-1}, due to the decrease of the ratio of H_2O_{mol} over the bulk amount of OH groups. In particular, two contributions, near 3670 and 3700 cm^{-1}, emerge with increasing temperature. In order to interpret the ensemble of observed features, we propose here a robust deconvolution model of *in situ* and room temperature spectra of 13 different Fe-free glasses, from haplobasalt to haplorhyolite. The model we propose is based on 8 peaks located at fixed frequencies: 3268, 3420, 3506, 3550, 3590, 3630, 3661 and 3690 cm^{-1}. The first four bands arise from OH-stretching in molecular H_2O while the four last bands are due to the stretching of OH groups connected through different chemical mechanisms to the aluminosilicate network depending on the bulk glass composition. *In situ* high-temperature spectra reveal that OH groups predominate over H_2O_{mol} in melts, and that re-equilibration of water species occur upon glass quenching. This obliterates the different bonding mechanisms of OH-groups, and explains the chemically independent relationship between water speciation and water content observed in glasses by Raman and FTIR spectroscopies. Water speciation is thus mainly driven by temperature, and the

melt composition plays an important role only at high temperature. In light of these results, we suggest that diffusion of H_2O_{mol} is due to diffusion of its ion species, H^+ and OH^-, the latter representing free-OHs not associated to the glass network. Diffusion is proposed to occur through glass percolation channels, where free OH groups combine with fast diffusing free hydrogen atoms to form H_2O_{mol}. At sites where the kinetic energy of diffusing H_2O_{mol} exceeds the activation energy for viscous flow of the silicate chain, percolation channels deform, and their size locally grows, generating water-rich zones. This leads to the nucleation of bubbles and initiates exsolution of the vapour phase.

Keywords: Raman spectroscopy, water speciation, silicate melts, amphoteric behaviour, diffusion, exsolution, *in-situ* measurements

1. INTRODUCTION

It is well established that water is dissolved in melts and glasses essentially in two forms: molecular water (H_2O_{mol}) and hydroxyl groups (OH *sensu latu*), which are bonded differently to the silicate network (e.g. Walrafen, 1975; Walrafen and Samantha, 1978; Mysen et al., 1980a; Stolper, 1982). In general, it is recognized that the major structural consequence of water dissolution is to break oxygen bonds between Si,Al tetrahedral units, producing network rupture and melt depolymerisation (see Chapter 14 of Mysen and Richet, 2005, for a review). Infrared (IR), Raman and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopies have been typically used to explore the dissolution behaviour of water in melts and the nature of bonds between OH or H_2O species and the silicate network (see for instance Efimov and Pogareva, 2006; Xue, 2009; Malfait and Xue, 2010 and references therein), in conjunction with a major effort to quantify the water content of melts by means of IR and Raman techniques (e.g., Stolper, 1982; Behrens et al., 2006; Mercier et al., 2010; Le Losq et al., 2012).

Thermodynamic modeling of silicate melts (Moretti, 2005; Moretti et al., *2012*), and NMR investigations on depolymerized silicate glasses (Xue and Kanzaki, 2004; 2006; 2007; 2008) pointed to the amphoteric behaviour of water in melts, confirming the inferences from old (Mysen and Virgo, 1986a,b) and recent (Mysen and Cody, 2005) Raman studies of quenched silicate melts. The studies of Xue and Kanzaki (2004, 2006, 2007, 2008), which performed 1D and 2D ^{27}Al, ^{23}Na,

61 ^{1}H and ^{29}Si NMR spectroscopy on different silicate hydrous glasses, have shown that SiOH/AlOH
62 groups exist in glasses, as well as MOH groups (with M = Ca, Mg a network modifier). OH groups
63 connected with network formers, such as Si and Al, reflect the network depolymerization occurring
64 on water dissolution while the OH complexed with metals cations may work against
65 depolymerization (e.g., Fraser, 1977; Moretti, 2005; Xue and Kanzaki, 2004, 2006; 2007; 2008).
66 This implies that water differently affects the structure and viscosity of melts depending on their
67 chemistry: the higher the polymerization, the higher the T-O-T breaking effect of water, and the
68 stronger the viscosity decrease. This is consistent with observations showing that viscosities of
69 basaltic melts are less influenced by water addition than viscosities of rhyolitic melts (Fig. 1, see
70 also Mysen and Richet [2005] and references therein).
71 In the case of the Infrared and Raman spectroscopies, the broad signal of the OH-stretching
72 signal near 3600 cm^{-1} prevented correlation between specific OH-stretching modes and molecular
73 units in amorphous silicate materials (Fig. 1). Difficulties in this region are essentially due to the
74 overlap of many contiguous bands (Zajacz et al., 2005), whose broadness reflects local
75 environmental disorder (Keppler and Bagdassarov, 1993; Mysen, 1998, 2010; Mysen et al., 2011).
76 In this study, we addressed the OH-stretching modes generating the water 3600 cm^{-1} Raman
77 band by performing HT *in situ* Raman analyses, and by reviewing available literature data for
78 silicate melts and glasses. Our deconvolution based on peak frequencies not shifting with
79 composition, has allowed us to propose a chemically independent calibration for water speciation in
80 silicate glasses, and provide a semi-quantitative structural and physico-chemical model of water
81 dissolution in melts. We will finally show that water speciation in quenched glasses is mainly driven
82 by temperature, and secondarily by the melt's chemistry.
83
84 **2. RAMAN INVESTIGATIONS OF WATER SPECIATION: STATE OF THE ART AND**
85 **PRELIMINARY OBSERVATIONS**
86
87 In anhydrous silicate glasses and melts, the Raman signal arises from the Si-Al-O network and
88 yields vibrations at low frequencies, typically between 20 and 1500 cm^{-1} (Mysen et al., 1980b;
89 Mysen et al., 1982; McMillan, 1984; McMillan et al., 1992; Mysen, 1999, 2003; Mysen et al., 2003;
90 Kalampounias et al., 2006; Le Losq and Neuville, 2012). Stretching of OH groups dissolved in

hydrous silicate glasses gives a broad Raman band located near 3600 cm^{-1} (Fig. 1). By heating silicate glass, several structural changes occur and impact the 20-1500 cm^{-1} spectral region (McMillan et al., 1992; Mysen and Frantz, 1992, 1993, 1994; Mysen, 1995, 1999; Mysen et al., 2003). In hydrous melts, effects of temperature and water will both affect the signal in the 20-1500 cm^{-1} silicate region, however separating their effects on the spectra in this region have not been entirely successful. Therefore, we will focus in this study on the stretching modes of the O-H oscillator at high frequency (i.e. 3000-4000 cm^{-1}).

Frequencies of O-H bond vibration are typically near 3000-4000 cm^{-1} in silicate materials (Fig. 1). Studies of Nakamoto et al. (1955) and Wall and Horning (1965) have shown that the O-H stretching frequency in hydrous minerals depends essentially on the mean shortest distance between oxygen atoms (O-O distance), which also reflects the hydrogen bonding extent of an OH group. Minerals have specific O-O distances, and their OH groups thus exhibit well-defined Raman bands (Fig. 1). In silicate glasses and melts, the amorphous state produces a wide and continuous range of O-O distances, creating various OH environments, each yielding a particular Raman signal. Their sum results in the broad 3000-4000 cm^{-1} band observed in the Raman spectra of aluminosilicate glasses.

2.1 Simple substances and mineral phases

In order to deconvolute the Raman water band in glasses and melts, we started by reviewing and collecting data on pure liquid water (Fig. 1). Walrafen and Pugh (2004) deconvoluted the 3600 cm^{-1} band present in the IR spectra of pure liquid water into four peaks at 3230, 3393, 3520 and 3630 cm^{-1}. The IR 3230 and 3393 cm^{-1} peaks are assigned to H-bonded water molecules. The 3393 cm^{-1} peak has its Raman correspondent at 3423 cm^{-1} and represents a symmetric OH stretching mode of molecular H_2O (Walrafen and Pugh, 2004).The IR 3520 cm^{-1} peak was attributed to an asymmetric stretch of OH within H-**OH**$\cdots OH_2$ molecules (see footnote 1), whereas the 3620-3630 cm^{-1} peak is ascribed to the vibration of "free" OH groups, i.e., OH groups linked to other molecules by extremely weak or broken H bonds (Luu and Luu, 1982; Frantz et al., 1993). As in liquid water,

---

Footnote 1: Throughout the text, the vibrating group will be in bold characters;"–" represents an ionic or covalent bond, whereas "$\cdots$" denotes an hydrogen bond

hydrogen bonding is prevalent, all contributions with wavenumbers below 3550 cm^{-1} are related to OH stretching in H-**OH**···OH entities (Walrafen and Pugh, 2004). With increasing temperature and decreasing density, the hydrogen bond network weakens and the O···O hydrogen bond distance increases, finally leading to an increase of the OH stretching frequency (Wall and Horning, 1965; Frantz et al., 1993). Similar frequency dependence of the OH-stretching mode to O-O distances and hydrogen bonding extent is also observed in glassy water (amorphous water observed at very low temperatures) as reported by Kanno et al. (1998, see also Sivakumar et al. [1977] or Kanno and Hiraishi, [1979] for instance)

In order to observe an effect of the ionic filed strength of metal cations on the O-H stretching frequency, we looked at room temperature data for the following hydroxide phases: Li(OH), Na(OH), K(OH), Rb(OH), Cs(OH), $Ca(OH)_2$ and $Mg(OH)_2$ (Table 1). It appears that the OH-stretching frequency decreases for alkali hydroxides when the size of the alkali cation increases. However, when changing the electrical field, the OH-stretching frequency also changes.

2.2 Silicate glass and melt phases

In Raman spectra of hydrous glasses, such as pure silica (Walrafen, 1975; Walrafen and Samantha, 1978; McMillan and Remmele, 1986; Holtz et al., 1996), albite (Mysen et al., 1980a; McMillan et al., 1983), and aluminosilicate glasses (Holtz et al., 1996; Chabiron et al., 2004), the water band has been often deconvoluted into 4 to 5 peaks (Table 2). However, positions of these peaks are different in each study. The same number of bands was also used for more complex natural systems, including basalts and rhyolites (Chabiron et al., 2004, Zajacz et al., 2005; Behrens et al., 2006). Typically, peaks below 3500 cm^{-1} are attributed to OH stretching vibrations of H_2O molecules, and peaks above 3500 cm^{-1} to OH stretching vibrations of hydroxyl groups bonded to the silicate glass network.

The connection of OH-groups to the silicate network has been extensively discussed. Walrafen and Samantha (1978) and Davis and Tomozawa (1996) have supported the existence of bidentale (cyclic) units in pure silica, which pairs the Si-OH groups between them by the presence of several peaks in their deconvolution. McMillan and Remmele (1986) did not support this idea and interpreted the 3690 cm^{-1} band as a single type of OH site, with an asymmetric contour due to a

continuous distribution between OH involved in H-bonding and "free" OH. Mysen and Virgo (1986a,b) also performed Raman spectra on hydrous silica and silicate glasses and distinguished several peaks ascribed to the OH-stretching of H_2O molecules and OH connected to the silicate network.

Table 2 summarizes current knowledge of band assignments for the various wavenumbers. Despite the still-controversial identification of vibrational modes, several frequencies observed for the same mode can be grouped, considering that: -i) different absolute Raman spectrometer calibration can produce a change of 5 to 10 cm^{-1} for the same vibration; -ii) various excitation lines can produce small frequency changes of observed vibrational modes; -iii) spectra may not have been corrected from excitation line effects (see section 3.5); -iv) temperature effects exist and can even dominate during *in situ* experiments (e.g., Holtz et al., 1996); and -v) the choice of the baseline, as discussed by Zajacz et al. (2005, see also Le Losq et al., 2012), can drastically influence signal deconvolution. It is also worth noting that the 3000-4000 cm^{-1} Raman envelope maximum is situated around 3570 ± 15 cm^{-1} in Raman spectra of hydrous aluminosilicate glasses containing more than 1000 ppm of water, and displays similar shapes in basaltic to albitic glasses (Figure 1). This suggests that the presence of common bands and very similar peak frequencies despite the wide chemical range of aluminosilicate glasses.

3. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL TECHNIQUES

3.1 Samples and water content determination

We investigated 13 compositions of synthetic, glasses hydrated with different water concentrations, covering a broad range of chemical composition, from basalt to rhyolite. Most of these glasses have been previously analysed, and their Raman spectra are already published (Behrens et al., 2006; Le Losq et al, 2012). The rhyolitic, Rh, glass was synthesised and hydrated at the Institut of Mineralogy of Hanover (Germany) following the protocol previously described in Le Losq et al. (2012). All chemical compositions are given in Table 3 and water concentrations in Table 4. Raman spectra presented in Fig. 1 were acquired at the Institut de Physique du Globe de Paris on minerals coming from the Galerie de Minéralogie of Paris 6, and are consistent with those reported in previous studies and those listed in the RRUFF database (http://rruff.info/).

3.2 Raman spectrometer

Raman spectra were recorded using a triple spectrometer T64000 Jobin-Yvon® equipped with a confocal system and a 1024 CCD (Charge-Coupled Detector) cooled by liquid nitrogen. Sample observation uses an Olympus® microscope with a 100x lens or a horizontal system equipped with a Mitutoyo® 50x lens. On this latter system, a high temperature furnace can be used (Mysen et Frantz, 1992; Richet et al., 1993). The optimal spatial resolution of this Raman system is 1-2 μm^2. The spectral resolution is 0.7 cm^{-1}. A Coherent® laser 70-C5Ar^+ with a wavelength of 514.532 nm and power of 50 to 250 mW on the sample was used as for excitation. We checked the absolute alignment of our Raman spectrometer using the 521 cm^{-1} Raman peak of pure silicon. All spectra reported in this study are unpolarized.

3.3 Room temperature experiments

Room temperature spectra were acquired with the Olympus® 100 microscope on a freshly exposed surface in order to avoid any effect arising from surface alteration. The analysed volume was adjusted close to the surface in the optimum region, i.e., in the first 10 µm of depth (Behrens et al., 2006; Le Losq et al., 2012). Spectra were recorded in two windows: the first for the low frequency region between 20 and 1500 cm^{-1} and the second for the high frequency region, between 2700 and 4000 cm^{-1}.

3.4 In situ experiments

In situ experiments were made using a platinum string furnace following the protocol of Mysen and Frantz (1992, see also Richet et al. 1993), and Raman spectra acquired using a Mitutoyo® 50x lens. The furnace is composed of a $Pt_{90}Rh_{10}$ rod (1mm diameter) perforated in its centre (diameter of the hole: 200 to 500 µm). The uncertainty in temperature is typically ±10° based upon the melting temperatures of NaCl and $CaSiO_3$ (Richet et al. 1993). After crushing the glass sample in an agate mortar, grains with diameter typically between 10 to 100 µm were loaded into the hole. Sample heating occurs in air, without any confining pressure.

A first spectrum of the sample was collected at room temperature using the Mitutoyo® lens; then heating was started. Raman spectra were acquired in the 15-1500 and 2700-4000 cm^{-1} regions while heating, using an acquisition time of 30 seconds, and making one repetition of the

whole measurement. Experimental durations were from 20 to 220 minutes, depending on observations made during heating (achievement of complete dehydration; onset of crystallization, etc.). The maximum temperature was between 400 and 930°C. At the end of each experiment, the power was turned off, inducing rapid quench in less than 5 seconds. The quench rate was estimated to be equal or higher than 100K/s. Afterward, one or two spectra were acquired on the quenched sample following the room temperature procedure.

Because the experimental set up represents a system open to water, it was mandatory to keep the rate of dehydration low. This was possible by working at temperatures slightly higher than the glass transition temperature T_g (e.g., Richet and Lejeune, 1996). The T_g vs H_2O wt% diagram in Figure 2 gives reference conditions. Optimal temperatures for studying melt dehydration and water speciation are between 500 and 600°C (see Table 5).

3.5 Raman spectra treatment

First, recorded spectra were corrected for temperature and excitation line effects using the Long correction (Long, 1977, Galeener and Sen, 1978, Neuville and Mysen, 1996) in order to have comparable data and to be independent of the working temperature and excitation line effects during experiments.).

Secondly, full spectra were treated using the protocol for water quantification developed by Le Losq et al. (2012). The method is based on an innovative baseline subtraction for the determination of the ratio $R_{w/s}$ between areas of water and silicate envelopes, which in turn allows use of one single calibration line for a large range of glass compositions and water concentrations. After baseline subtraction and spectra normalization, the water band's intensity is directly related to glass or melt's water concentration. Most of spectra were processed without smoothing the original data. However, a few spectra recorded during *in situ* experiments yielded a signal/noise ratio too low for accurate deconvolution (see for instance spectra of rhyolite glass, Fig. 3). In such cases, we applied the Matlab® 'smooth' function to the noisy spectra to allow their treatment. This function smooths data with a moving average filter.

The first step toward spectral deconvolution was the choice of a model to reproduce the spectra. Deconvolutions of spectral signals can be achieved using various functions, such as Gaussians, Pseudo-Voigts or Lorentzians. Previous studies of the OH-stretching band have shown that Gaussian bands yield better results than Lorentzian bands (see Mysen et Virgo, 1986a for

instance). Furthermore, high-temperature spectra were better fitted with Gaussian bands than with Lorentzian bands (Holtz et al., 1996). Thus we used Gaussian bands to fit all the spectra. To determine the parameters of this model, we needed a robust nonlinear minimization method taking into account uncertainties in the model estimations. We then implemented the quasi-Newton algorithm in the Matlab® software, which is based on the least squares nonlinear minimization method (see Tarantola [2005] and reference therein). This algorithm is initialized with the processed spectral data, their errors, and the model. Model parameters uncertainties and data errors are accounted for in the least square minimization criterion by using the step-by-step quasi-Newtonian algorithm. Data errors given in the input are total errors, including instrumental counting errors and those introduced by baseline subtraction and band area normalization. For each peak, the input values of frequency, FWMH and intensity, and related uncertainties, were the same for all spectra. In particular, adopted uncertainties, which have been constrained by *in situ* observations, are -i) 20 cm^{-1} for the wavenumbers; -ii) up to 60 cm^{-1} for FWMH, depending on the band considered and -iii) maximum height of the water band for intensity, in order to have the fewest constraints possible for this parameter.

3.6 Band attribution in glasses and melts

By considering the shapes of the water envelope and peak frequency values from previous studies on minerals and glasses, as well as from our own measurements, we distinguished eight categories of OH-stretching contributions in glasses (Table 2), which we attributed as follows.

In room temperature (R.T.) spectra of glasses, both the shoulder near 3260-3300 cm^{-1} and the change of slope near 3400 cm^{-1} suggest that at least two bands are present near 3260 and 3400 cm^{-1} (Fig. 1, Albite and Basalt glass spectra and Fig. 3). Indeed, previous works distinguished two to three contributions in this wavenumber range (Table 2). The first peak located near 3250-3300 cm^{-1} can be attributed to OH stretching in H_2O_{mol} species (Mysen and Virgo, 1986a; Davis and Tomozawa, 1996). This interpretation is concordant with observations on liquid and solid (polycrystalline and amorphous) water, pointing out the existence of one peak near 3260 cm^{-1} (Warafen and Pugh, 2004; Sivakumar et al., 1977; Kanno et al., 1998). Slight variations in frequency depend on the strength of hydrogen bond within H-**OH**···OH_2 pairs (Novak, 1974; Kanno et al., 1998). The second peak near 3400 cm^{-1} also arises from OH-stretching in H_2O_{mol} with a

strong extent of intermolecular hydrogen bonding, according to Holtz et al. (1996) and to the IR study of Davis and Tomozawa (1996). It is noteworthy that one band is observed in liquid water near 3420 cm^{-1} that could correspond to the OH symmetric stretching ν_{ss} of H_2O molecules (Walrafen and Pugh, 2004) (see footnote 2). Another band near 3510 cm^{-1} is observed in both Raman and IR spectra (Table 2, Walrafen and Samatha, 1978; Mysen and Virgo, 1986a; Davis and Tomozawa, 1996; Holtz et al., 1996; Walrafen and Pugh, 2004; Efimov and Pogareva, 2006), and was attributed to ν_{ss} or ν_{as} modes of H_2O_{mol} species. These first three bands near 3260, 3400 and 3510 cm^{-1} have been observed in many studies (see Table 2). It thus appears that their presence and attribution in both IR and Raman spectra is well established.

The frequency and intensity of the water OH-stretching band maximum, situated near 3600 cm^{-1} for glasses containing more than 1000 ppm of H_2O (Fig. 1), depend on water concentration (Holtz et al., 1996, Mercier et al., 2010; Le Losq et al., 2012). One contribution near 3550 cm^{-1} is notably observed in the Raman spectra of alkali and alkaline-earth silicate glasses of Mysen and Virgo (1986a), while in spectra of pure silica and aluminosilicate glasses containing a significant (>0.5 wt%) concentration of water a contribution near 3590 cm^{-1} is clearly observed (Mysen and Virgo, 1986a,b; McMillan and Remmele, 1986; Holtz et al., 1996). According to McMillan and Remmele (1986), the 3590 cm^{-1} peak is Raman active only and is polarized, thus suggesting a highly symmetric mode. Based on Polarized Raman spectra observations, Holtz et al. (1996) concluded that two bands contribute both to the OH-stretching band maxima near 3590 cm^{-1}. Accordingly, We will distinguish two peaks near 3550 and 3590 cm^{-1}. Their attributions will be discussed later on the basis of experimental results, but it appears that they are respectively related to H_2O_{mol} interacting with metal cations (H-**OH**···OM, with M a metallic cation such as Mg, Ca, Na, K) and T-OH···OX species (with T a network former cation such as Si or Al; and X another cation, which could be Si, Al but also Na, K, Ca, Mg or H).

A peak near 3630 cm^{-1} is present in many compounds, in some cases for all states of matter (gas, liquid water, ice, hydroxides compounds, glass, minerals, see Table 1, Table 2, Fig. 1, and also Walrafen 1975; Luu and Luu, 1982; Mysen and Virgo, 1986a,b; Davis and Tomozawa, 1996; Holtz et al., 1996; Kanno et al., 1998; Walrafen and Pugh, 2004; Efimov and Pogareva,

---

Footnote 2: ν refers to the vibration of OH groups, thus ν_s to stretching modes and ν_b to the bending mode. Therefore, ν_{ss} corresponds to the symmetric stretching and ν_{as} to the asymmetric stretching of OH groups).

2006). Such an occurrence indicates that the OH groups involved are not affected by the nature of chemical bonding (i.e., covalent or ionic). However, slight frequency variations of this band with the type of alkali in hydroxide components (section 2.2) show that these OH groups form very weak hydrogen bonds with metal cations. Furthermore, this band is more pronounced in alkali silicate than in alkaline-earth silicate glasses (Mysen and Virgo, 1986a), and is not clearly visible in pure silica or in aluminosilicate glasses (Mysen and Virgo, 1986a). Thus, we proposed that the 3630 cm^{-1} band in silicate glasses and melts reflects OH groups either complexed very weakly with metal cations (M-**OH** groups) or totally free, i.e. not associated with the glass network.

Peaks near 3670 and 3700 cm^{-1} are clearly visible in glasses containing a few hundred ppm of water (Walrafen and Samantha, 1978). In addition, they are observed during *in situ* high temperature experiments (see section 4.1 below). Their occurrence at frequencies higher than "free" OH vibrations, indicates that these OH groups are -i) unaffected by hydrogen bonding, and -ii) strongly paired to the glass network. We then propose that these bands are related to T-**OH** groups.

The model is thus composed of eight peaks near 3260, 3400, 3510, 3550, 3590, 3630, 3670 and 3700 cm^{-1}, and assumes that changing the glass or melt composition does not affect the peak frequency, but their intensity. Activation or inhibition of some contributions can be observed for specific compositions or experimental conditions. This approach seems coherent with the fact than in minerals, O-O distances and OH-stretching frequencies are weakly correlated for wavenumbers higher that 3400-3500 cm^{-1} (Wall and Horning, 1965; Novak, 1974). Therefore, slight changes of O-O distances around Si or Al atoms in aluminosilicate glasses/melts cannot produce significant wavenumbers shifts. Greater changes of O-O distances occur when changing the cationic environment of OH groups. As a result, it seems that evolution of the water band's shape depending on glass/melt chemistry actually reflects evolution of the partitioning of OH groups into the different T-**OH**, M-**OH**, T-**OH**···OX and H-**OH**···OX environments.

4. RESULTS AND MODEL ASSESSMENT

The evolution of the water envelope shape and its eight contributions was tracked during progressive dehydration during sample heating and quenching. Results of the *in-situ* study, together with room temperature observations, are used to construct the best-constrained model for

336 Raman signal deconvolution and water speciation based on the eight-band assignment presented
337 above. Henceforth, we will denote as OH* all the OH groups linked to the glass network.
338
339 ***4.1 High temperature experiments: in situ observations***
340 Just above the glass transition temperature, we observed slight intensity and area decreases of the
341 Raman water band of melts (Fig. 3,5). In only a few cases we visually observed formation of
342 bubbles, suggesting that slow exsolution generally occurred at grain surfaces, driven by water
343 diffusion out of the sample. Furthermore, with increasing temperature, the relative increase of OH
344 species at the expense of H_2O_{mol} was observed, in agreement with previous FTIR experiments
345 (e.g., Sowerby and Keppler, 1999). Initial and final (after quench) water concentration of glasses
346 are given in Table 5.
347 In the basalt's room temperature Raman spectrum, the maximum of the water band is
348 located at 3584 cm^{-1} (Fig. 3). After heating at 520°C for 24 minutes, the band frequency does not
349 shift, but a shoulder at 3695 cm^{-1} appears. After 35 min, the band frequency shifts to 3573 cm^{-1},
350 and the shoulder located at 3695 cm^{-1} is more pronounced than before. After 57 and 70 min, a
351 peak near 3700 ±10 cm^{-1} becomes visible. At this moment, the summit of the water envelope is
352 quite flat, indicating similar intensities for the several contributions between 3550 and 3700 cm^{-1}
353 (Fig. 3). After quenching the sample (77 min), we observe that the whole envelope becomes very
354 broad, the 3700 ±10 cm^{-1} feature disappears and two shoulders appear and increase at
355 approximately 3350 and 3450 cm^{-1}. This indicates a readjustment of H_2O_{mol} and OH* proportions
356 during the quench. Similar observations have been made at 570°C, with a distinct peak still visible
357 near 3700 ±10 cm^{-1} after 1 hour of heating (Fig. 4). However, this peak disappears during the
358 quench (Fig. 4).
359 In the case of the rhyolite glass, the Raman water band at room temperature is at 3554
360 cm^{-1}; two shoulders at 3250 and 3630 cm^{-1} are also visible (Fig. 3). By heating the glass up to
361 570°C for 2 min, contributions before 3400 cm^{-1} disappear first, and one sharp band increases near
362 3640 cm^{-1}. At this time, the maximum of the whole envelope is located near 3570 cm^{-1}. After
363 heating 45 min, a small shoulder near 3332 cm^{-1} appears, the band shifts to 3585 cm^{-1}, and the
364 initial sharp peak near 3640 cm^{-1} has disappeared; a shoulder near 3655 cm^{-1} becomes visible. The
365 3640 cm^{-1} sharp peak reappears after 1h of heating, now shifted to 3650 cm^{-1}. After quenching the

366 melt, we observe, as seen for the basaltic glass, an increase of the 3300-3550 cm^{-1} region of the
367 Raman water band, and the definite disappearance of the sharp peak at 3650 cm^{-1}.
368 The albite glass was heated for more than 3h at different temperature steps. Raman
369 spectrum of this glass displays an asymmetric broad band located at 3554 cm^{-1}, a frequency
370 similar to the corresponding one observed for rhyolite (Fig. 5). After heating the albite glass at 490
371 °C for 30 min, the band maximum shifts to 3571 ±2 cm^{-1}, and the intensity of the 3000 - 3400 cm^{-1}
372 region decreases, indicating a lowering of H-O···H contributions. After 1 h 58 min of heating, at a
373 temperature of 510 °C, no contributions at wavenumbers lower than 3400 cm^{-1} were visible. The
374 maximum is at 3570 cm^{-1} but a new peak appears at 3633 cm^{-1}, and another peak becomes visible
375 near 3684 cm^{-1}. After 2 h 30 min at 510 °C the maximum moves to 3581 cm^{-1}, a shoulder appears
376 near 3650 cm^{-1}, and the shape change occurring near 3680 cm^{-1} indicates the presence of an
377 additional contribution at higher frequency (between 3680 and 3740 cm^{-1}) (Fig. 5). The final
378 heating step was made at 570 °C. During this step, the envelope area and relative intensity
379 decreased, and its maximum shifted to 3589 cm^{-1}. A peak also becomes visible at 3691 cm^{-1} (Fig.
380 5). During quench, equilibration of water species appears to have occurred in the albite glass (Fig.
381 5). Peaks disappear for wavenumbers higher than 3640 cm^{-1}, but shoulders near 3134 and 3332
382 cm^{-1} grow, and more generally the intensity of the 3000-3400 cm^{-1} spectral portion increases. The
383 water envelope of the quenched glass is characterized by a flat region between 3534 and 3616 cm^{-1}
384, that builds the summit of the band. At wavenumbers higher than 3620 cm^{-1}, a strong intensity
385 decrease is observed, determining the asymmetric shape of the envelope.
386 From these observations, a general pattern that is the result of heating can be inferred:
387 - a general decrease of the normalized intensity of the water envelope is observed, indicating a
388 decrease of water concentration in the melt and thus slow water loss;
389 - a relative decrease of the 3000-3550 cm^{-1} region's intensity with respect to the 3550-3800 cm^{-1}
390 one, which indicates a decrease of H_2O_{mol} contributions compared to OH* contributions, and thus a
391 decrease of the H_2O_{mol} concentration;
392 - a small wavenumber shift of the water envelope maximum toward high wavenumbers, correlated
393 with the decrease of H_2O_{mol} contributions;
394 - the appearance of peaks or shoulders at wavenumbers higher than 3600 cm^{-1}, depending on
395 glass composition.

However, quenching of melts tends to obliterate contributions at wavenumbers higher than 3630 cm^{-1} and enhances the 3000-3550 cm^{-1} region with respect to the 3550-3800 one. This indicates that, despite adoption of a fast quenching rate, water species readjust on rapid cooling, independent of the glass composition.

Spectra acquired on quenched products allow quantification of the residual water concentration of glasses following the Le Losq et al. (2012) protocol (Table 5). During high temperature experiments, rhyolite and albite melts lost 15.93 ±0.87 mol% and 8.92 ±0.87 mol% of H_2O respectively (Table 5). Basalt melt lost 6.33 and 2.12 ±0.87 mol% of H_2O at 570 and 520 °C.

4.2 Spectra deconvolution

The 8 peaks model (Fig. 6) allows fitting precisely peaks and shoulders observed during the *in situ* experiments (Fig. 6). In particular, *in situ* spectra reveal that water is essentially present in its OH form at high temperature, as also demonstrated by the appearance of features near 3660 and/or 3690-3700 cm^{-1}. Therefore, a strong decrease of the 3000-3550 cm^{-1} part is observed, because of decreasing H_2O_{mol} contributions. OH-related bands are sharp, typically with a FWMH between 30 to 50 cm^{-1}. On the contrary, the FMWH of H_2O_{mol}-related bands are broader, with values ranging from 70 up to 170 cm^{-1}. These last values are close to those reported for the deconvolution of liquid water (Luu and Luu, 1982).

Deconvolution of 53 Raman spectra made at room temperature on the 13 different hydrous glasses (all band parameters are provided in an electronic supplementary material) by means of the eight-band model provides high reproducibility, within data uncertainties (examples from albite and basalt glasses are given in Fig. 7). When the water content increases, peaks near 3260, 3420 and 3510 cm^{-1} become prominent, as for example in the case of albite glass containing 32.5 mol% H_2O (Fig. 7). For all studied glasses, the 3260, 3420, 3510, 3550, 3590 and 3630 cm^{-1} peaks contribute mainly to the water envelope (Fig. 7). Raman shifts of all peaks are constant, varying in a ±10 cm^{-1} range, with the exception of the 3260 cm^{-1} peaks that shows fluctuations of ±20 cm^{-1} at water concentrations lower than 10 mol% (Fig. 8). Peaks are situated respectively at 3268 ±18, 3423 ±13, 3506 ±12, 3550 ±8, 3590 ±5, 3630 ±5, 3661 ±5 and 3690 ±6 cm^{-1}.

Band intensities are directly related to water concentration (Fig. 8). Intensities of the 3510 and 3550 cm^{-1} peaks increase linearly and strongly depending on the water concentration (Fig. 8). Intensities of the 3300 and 3423 cm^{-1} peaks increase more gently for mol% H_2O< 10%, but at

higher concentrations increase strongly, leading to a non-linear relationship between intensity and H_2O concentration for these two bands (Fig. 8). It is interesting to note that all OH-related bands display a different behaviour. They firstly increase with added water, but when the water concentrations reach 15 mol% the intensity increase vanishes. This is particularly visible for the 3670 and 3700 cm^{-1} bands (Fig. 8).

The *FWMHs* of H_2O_{mol}-related peaks increase slightly and reach constant values, within error bars, for water concentrations greater than 15 mol%. The FWMH of OH-related peaks are constant, regardless of the water concentration. The FWMH of the 3590 and 3630 cm^{-1} peaks are both equal to approximately 50 cm^{-1}, while the FWMH of the 3670 and 3700 cm^{-1} peaks have lower values close to 30-40 cm^{-1} (Fig. 8). The low FWMHs of the 3670 and 3700 cm^{-1} are in agreement with high temperature experiments showing narrow contributions at those frequencies. Parameter estimations can be done using equations given in Table 6, therefore allowing calculation of the Raman spectra of hydrous glasses depending on their water concentration.

5. DISCUSSION AND IMPLICATIONS

5.1 Are eight peaks really needed and justifiable?

The eight-peak model reproduces accurately all glass spectra at room and high temperatures. Coherent variations of bands parameters as a function of water concentration validate the proposed model (Fig. 8). On the other hand, adoption of 4 to 5 peaks, as done previously in the literature (see section 2), would reach a comparable precision only by allowing the Gaussian peaks to be displaced ± 50-60 cm^{-1}, or more, with respect to their average central position, without yielding accurate relationships with glasses' water concentration (Table 2). Such variations are not supported by the frequency at the maximum of the broad water band, which remains around 3570-3590 cm^{-1} for glasses containing more than ~1 mol% H_2O, whatever their composition.

5.1.1 H_2O_{mol} bands

The Intensity vs water concentration relationship, as well as their frequency, of the four first peaks indicates that they are undoubtedly related to H_2O_{mol} (see section 3.6). The peaks at 3268, 3420 and 3506 cm^{-1} are generated in glasses and melts by the same stretching modes as in liquid

457 water: they result of the stretching of OH-groups in water molecules interacting through hydrogen
458 bonds (H-**OH**···OH complexes). According to the studies of Davis and Tomozawa (1996) and
459 Walrafen and Pugh (2004), it appears also that the 3420 cm^{-1} peak can arise from the OH
460 symmetric stretching of H_2O_{mol} while the 3506 cm^{-1} band comes from the OH asymmetric
461 stretching. The peak at 3550 cm^{-1} controls most of the intensity and frequency variations of the
462 water envelope maximum, depending on water concentration. Its higher frequency with respect to
463 the previous three peaks testifies for decreasing hydrogen bonding. This peak falls close to the field
464 of OH-related peaks and is influenced by the presence of network modifier cations (Mysen and
465 Virgo, 1986a). As a result, it appears to arise from stretching of H_2O_{mol} entities mainly interacting
466 with network modifiers in H-**OH**···OM complexes.
467
468 *5.1.2 OH*-related bands*
469 The OH-related 3590, 3630, 3660 and 3690 cm^{-1} peaks clearly emerge at high temperatures
470 (Fig. 3,4,5,8) because they represent the strongest OH-bonding to the glass network (Sowerby and
471 Keppler, 1999). The 3590 cm^{-1} peak appears in glasses containing more than ~2 mol% of water.
472 Its intensity strongly depends on water concentration, but finally reaches a saturation value for
473 water concentrations higher than 20 mol% (Fig. 8). This behaviour implies that OH groups
474 producing this peak are involved in hydrogen bonding interactions. Therefore, from these results
475 and previous studies, we propose that the 3590 cm^{-1} peak arise from T-**OH**···OX units.
476 The 3630 cm^{-1} peak is particularly enhanced at high temperature in all melts (Fig. 6). In
477 glasses at room temperature, its intensity weakly depends on water concentration (Fig. 8).
478 Therefore, observations are coherent with the proposed model, which ascribes this band to "free"
479 OH groups or to OH groups weakly interacting with M cations.
480 The observation of the 3660 and 3690 cm^{-1} peaks in spectra of melts at high temperature
481 and in spectra of glasses containing a few hundred ppm of water indicates that those contributions
482 arise from OH groups strongly connected to the glass/melt cationic network (Fig. 3,4,5,8, Walrafen,
483 1975; Walrafen and Samantha, 1978; McMillan and Remmele, 1986). Their high frequencies also
484 indicate that these OH groups do not interact through hydrogen bonds with their environment, and
485 that their O-H distances are shorter than other OH species (Novak, 1974), indicating field strength
486 effects of network cations on H atoms. The relative intensities of these bands vary with glass
487 chemistry, thus displaying structural control of the glass network, related to polymerization (Mysen

and Richet, 2005). The first of these two bands (3661 cm^{-1}) corresponds to the 3665 cm^{-1} one used by Walrafen and Samantha (1978) to deconvolute SiO_2 glass Raman spectra, as well as the band-pairs at 3661 and 3672 cm^{-1} adopted by Davis and Tomozawa (1996) to represent two modes of Si-**OH**···HOSi vibrations. As the 3660 cm^{-1} band is present in pure silica containing a few hundred ppm of water, and is present in melts' spectra at high temperature (Fig. 6), it appears to be generated by stretching of Si-**OH** species. The contribution near 3690 cm^{-1} is also generated by OH stretching in T-**OH** units. It is well known that the presence of Al^{3+} ions in tetrahedral coordination requires electrical compensation in order to respect the global electro-neutrality of matter. With this in mind, we propose that Al-**OH** pairing is more efficient than Si-**OH** pairing because of the electronic demand of the aluminium ion due to charge balance. Therefore, H^+ ions will play a charge-compensing role, and be strongly linked to AlO_4 tetrahedra, as predicted in early water solubility models (Burnham, 1975). This will produce a shortening of the O-H distance, and thus an increase of the OH stretching frequency. Furthermore, it appears that the intensity of the 3661 cm^{-1} peak is more affected by water concentration than that of the 3690 cm^{-1} peak (Fig. 8). This is consistent with formation of more Si-OH groups than Al-OH groups, simply because of the high Si/Al ratio of studied glasses. As a result, we propose that the 3661 cm^{-1} and 3690 cm^{-1} bands arise from Si-**OH** and Al-**OH** entities respectively. However, our explanation for these two bands relies mostly on collected high temperature spectra, in which the low water content remaining in the glass upon heating favoured their appearance. A more detailed study of hydrous glasses with various Si/Al ratios and containing few hundreds ppm of water would give more information about their origin.

5.2 Chemical mechanisms of water dissolution

Previous observations indicate that a Raman-based parameterization of water speciation in glasses and melts should account for the following dissolved species: H_2O, Si(OH), Al(OH), M(OH), where M is a generic metal acting as a network modifier. Therefore, the following reactions can be considered:

$$\text{Si-O-Si} + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2\ \text{Si-OH}\ , \qquad (1)$$

$$\text{Si-O-Al} + H_2O_{mol} \Leftrightarrow \text{Si-OH} + \text{Al-OH}\ , \qquad (2)$$

$$\text{Al-O-Al} + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2\text{Al-OH}\ , \qquad (3)$$

$$\text{M-O-M} + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2\text{M-OH}\ , \qquad (4)$$

519 $Si\text{-}O\text{-}M + H_2O_{mol} \Leftrightarrow Si\text{-}OH + M\text{-}OH$, (5)

520 $Al\text{-}O\text{-}M + H_2O_{mol} \Leftrightarrow Al\text{-}OH + M\text{-}OH$. (6)

521 In some systems reaction (3) can be dismissed because the "Al avoidance" principle applies
522 (e.g., $NaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ systems; Loewenstein, 1954; Malfait, 2009), however it is here
523 considered for the sake of the completeness. One may note that reactions 5 and 6 imply no
524 changes of melt connectivity (i.e., depolymerization) accompanying the conversion between water
525 species, in agreement with the highly debated NMR findings of Kohn et al. (1989; 1998). These
526 reactions account for the simultaneous occurrence of different OH-groups and H_2O_{mol}. The "free"
527 OH peak is related to reactions 4 to 6, which promote the formation of OH-groups not associated
528 with the silicate network. The occurrence of this reaction was already suggested on the basis of
529 previous NMR (Xue and Kanzaki, 2004; 2008) and water diffusion (Behrens et al., 2004) studies,
530 as well as early water solubility (chapter 14 of Mysen and Richet, 2005 and refs. therein) and
531 Raman studies (Mysen and Virgo, 1986a,b). Reactions 4 to 6 imply that part of the water dissolving
532 in melts and glasses does not contribute to melt depolymerisation, as occurs in reactions 1-3.
533 Furthermore, formation of "free" OH groups not associated with the silicate network limits the
534 network modifying behaviour of metal cations by complexing them.

535 It must be noted that equations 1 to 6 apparently do not involve ionic species: it is in fact
536 assumed that involved entities have all charges saturated by bonding with the surrounding
537 network. In this way, the adopted notation is made consistent with the well-established occurrence
538 of Si and Al within the oxygen-based tetrahedral units making up the aluminosilicate network.
539 However, reactions above implicitly assume the dissociation of water in its ionic products (Moretti,
540 2005; Moretti et al., 2012)

541 $H_2O \Leftrightarrow H^+ + 2OH^-$, (7)

542 and thus the amphoteric behaviour of water**.** It turns out that the actual chemical mechanisms of
543 water dissolution involve breaking of T-O-T bounds with formation of highly reactive non-bridging
544 oxygens, whose saturation occurs by H^+ association:

545 $Si\text{-}O^- + H^+ \Leftrightarrow Si\text{-}OH$, (8)

546 $Al\text{-}O^- + H^+ \Leftrightarrow Al\text{-}OH$, (9)

547 thus producing the T-**OH** groups responsible for the Raman peaks near 3660 and 3690 cm^{-1},
548 whereas "free" OH groups may bond to metal cations

549 $M^+ + OH^- \Leftrightarrow M\text{-}OH$, (10)

yielding the 3630 cm^{-1} peak. Furthermore, hydrogen bonding of Si-OH or Al-OH with other M-, T- or H- bearing entities generates the 3590 cm^{-1} peak (T-**OH**···OX groups, section 3.6). The above scheme is still not complete when looking at the Raman model. Indeed, the case of the 3550 cm^{-1} Raman peak, attributed to H**OH**···OM vibrations, is ambiguous. Do these OH groups have to be considered as pure H_2O following equation 7, or do they contribute to the equilibrium implied by equation 10? The other H_2O_{mol}-related bands mainly interact through hydrogen bonding, as their frequencies are similar to the peaks in the OH-stretching band of liquid water. As a result, if the 3550 cm^{-1} peak represents H**OH**···OM complexes, this peak records reactions 7 and 10. Consequently, for bulk H_2O_{mol}/OH^* speciation in quenched glasses, such a peak can be considered as due to pure H_2O_{mol}. On the other hand, in melts it must be considered as arising from coupling of equations 7 and 10.

The influence of hydrogen bonding on vibrational modes does not alter the physico-chemical scenario of water dissolution depicted by the above reactions. These, in turn, clearly highlight that water has an amphoteric behaviour (Fraser, 1977; Xue and Kanzaki, 2004; Moretti, 2005; Xue and Kanzaki, 2008; Moretti et al., 2012) and show the pivotal role played by the ionic products of water dissociation (eqn. 7) in determining water speciation. Moving further with respect to the above reaction scheme, we suggest that Raman spectroscopy can be used to quantify the acid-base exchanges involved in water dissolution in silicate melts and associated reactions (Fraser, 1977; Moretti and Ottonello, 2003; Moretti, 2005; Baker and Moretti, 2011; Moretti et al., 2012).

5.3 Determination of the Raman H_2O/OH ratio and the consequences of heating and quenching on water speciation

From the ratio of the area sum of H_2O_{mol}-related bands versus that of OH-related bands, i.e., $(A_{3268}+A_{3420}+A_{3510}+A_{3550})/(A_{3590}+A_{3630}+A_{3660}+A_{3690})$, or AH_2O_{mol}/AOH^*, we provide an estimate of the Raman speciation ratio H_2O_{mol}/OH^*. Note that in this ratio, the 3550 cm^{-1} band is considered as arising from H_2O_{mol} species, as previously discussed. Figure 9 shows the variation of this ratio as a function of glasses' water concentration. Raman H_2O_{mol}/OH^* values do not display any dependence on glass chemistry, as also observed for the FTIR H_2O_{mol}/OH^* data (Fig. 9).

Both infrared and Raman spectroscopy observations show that H_2O_{mol} concentration is higher than that of OH* groups for glasses containing more than 13-14 mol% of water (Fig. 9), in agreement with previous findings (see for instance Stolper, 1982). However, the Raman H_2O_{mol}/OH

ratio is higher than the FTIR one at low water concentration (Fig. 9). Therefore, Raman analysis seems to overestimate the H_2O_{mol} proportion at low water concentration, whereas both spectroscopies (FTIR and Raman) give results converging toward the same value at high water concentration. Figure 8 shows that the intensity dependence of H_2O_{mol}-related Raman bands to the water concentration is stronger than that of OH* Raman bands, even at low water (<13mol%) concentrations. As a result, it appears that the H_2O_{mol} Raman cross-section is higher than the OH* one in the water envelope, explaining the differences between the FTIR and Raman results observed in Figure 9. It is worth remembering that FTIR water speciation is computed by using the intensities of combination modes at 4500 and 5200 cm^{-1} (Stolper, 1982), rather than the area of the 2800-3900 cm^{-1} region. Only at high water contents (> 20 mol%) do FTIR- and Raman- based ratios converge, mainly because the Raman OH-stretching region is dominated by H_2O_{mol}-related bands and so H_2O_{mol} vs OH Raman cross section effects become negligible.

In situ observations showed that Raman bands of OH species bonded to network formers and modifiers do not have the same frequencies and intensities. Consequently, AH_2O_{mol}/AOH^* ratios calculated from *in situ* spectra depends on the melt's chemistry (Fig. 10). Near Tg or at high temperature in the melt, the Raman water band is much less influenced by H_2O_{mol} and hydrogen bonding, and reflects the role of the bulk chemistry as expressed in equations 1 to 6 and 8 to 10.

The β glass has an AH_2O_{mol}/AOH^* ratio of 2.15 (Fig. 10). When the heating starts, the ratio decreases slowly to reach ~1 after 50 minutes. It varies depending on time following similar and overlapping trends at both 520 and 570 °C. After quench, both experiments show an increase of the AH_2O_{mol}/AOH^* ratio of ~0.5. The rhyolite glass show a similar behavior, but its AH_2O_{mol}/AOH^* ratio decreases more rapidly in the first 10 minutes of heating, then is quite constant up to quench, when it increases to ~0.8 (Fig. 10). During the initial ten minutes of heating, the AH_2O_{mol}/AOH^* ratio of albite glass shows similar behavior, decreasing from ~3.1 down to ~1.6 after 4 min at 490°C (Fig. 10). Afterward, the ratio becomes stable, at ~1.5. Changing the temperature after 100 min to 510°C results in a slow decrease of the AH_2O_{mol}/AOH^* ratio, which attains ~1 after 175 min of heating. Increasing temperature up to 530 °C and 570 °C, after 175 min and 190 minutes, respectively, produces a minimum of the AH_2O_{mol}/AOH^* ratio at a value around 0.6 and then a rapid increase up to ~1.7. After a final step at 590 °C, for which no good spectra were collected, the glass was quenched (t=226 min). The AH_2O_{mol}/AOH^* ratio increased to 4.10, indicating a predominance of H_2O_{mol} species in the quenched glass. We suggest that the AH_2O_{mol}/AOH^* minimum

612 at 175 min was produced by ongoing depolymerisation due to temperature increase, with minor
613 water loss. On the other hand, the subsequent increasing value could indicate that exsolution of
614 water was particularly enhanced at T > 530 °C, leading Raman spectroscopy to detect molecular
615 H_2O species.

616 In all cases quenching resulted in a rapid increase of the AH_2O_{mol}/AOH^* ratio that records values
617 larger than those estimated during heating (Fig. 10) and indicates that OH groups have been
618 dissociated from the aluminosilicate network to form H_2O_{mol} in the quenched glass. This
619 phenomenon was particularly strong in the Raman spectra of the β basalt glass (Fig. 4). Therefore,
620 we can conclude that quench favours the formation of H_2O_{mol} entities (Figs. 4,9,10). Reactions 7 to
621 10 shift to the left during the quench. This statement is coherent with the study of Nowak and
622 Behrens (1995), which observed by *in situ* FTIR spectroscopy the change of the water speciation
623 during the heating and the cooling of a haplogranitic glass. Ihinger et al. (1999) also observed re-
624 equilibration of water species during the rapid quench of hydrous rhyolitic melts. Therefore, the
625 proposed deconvolution points to a diffusion mechanism for H_2O based essentially on the diffusion
626 of its ionic products near or below the *Tg* (Behrens et al., 2002; Haider and Roberts, 1970). In
627 particular, the highly reactive, diffusing proton is rapidly transferred from one anion to another, like
628 in aqueous solutions (de Grotthuss, 1806; Cukierman, 2006), yielding timescales of diffusion and
629 recombination of H_2O_{mol} that are faster than adopted quenching rates. We suggest also that
630 formation of H_2O_{mol} from its ionic products via proton exchange during quench may not affect glass
631 polymerisation (reactions 6 and 7).

632 In melts it appears that the higher the temperature, the less hydrogen interactions take place
633 and the larger the relative proportion of "free" OH species, resulting in the apparent shift to higher
634 wavenumbers of OH stretching bands (Frantz et al., 1993; Mysen, 2010). For example, reaction 7
635 shifts to the right when increasing *T* (Moretti et al., 2012).

636 The above arguments prove that interconversion of water species occurs while heating up
637 hydrous glasses. After quench, samples do not display the same H_2O_{mol}/OH^* ratios as before the
638 heating stage, but these ratios are not far from the initial ones (Figure 10). Because our study was
639 conducted 1) in open-system, and 2) by heating around Tg, it cannot be considered conclusive
640 concerning the coupling of network and water relaxation on cooling from magmatic temperatures
641 (Dingwell and Webb, 1990; Behrens and Nowak, 2003). However, it provides evidence that
642 quenched natural samples that have experienced re-heating should be considered very carefully for

643 geo-thermo-barometric applications. In case of melt inclusions (Putirka and Tepley III, 2008), their
644 fidelity as major records of magmatic degassing could be undermined. This is one more reason why
645 fresh samples and crystals, thermally undisturbed after their emplacement, should be preferred.
646
647 ***5.4 On bubble genesis***
648 Bubble formation in a magma depends on the melt's viscosity, water concentration and water
649 diffusion coefficient (see for example Proussevitch and Sahagian, 1998; Liu and Zhang, 2000). It
650 implies the concentration of several H_2O molecules at the nanoscale, and their segregation from
651 the glass network. The structure of the melt can play a determining role in bubble formation by
652 providing void space and thus promoting the concentration of several water molecules in particular
653 nano-regions. Two different mechanisms can be proposed: -i) a random distribution of atoms in the
654 melt, thus a random formation of bubble nuclei; -ii) a non-random distribution of bubble nucleus
655 because of structural arrangements in melts.
656 In the Greaves' Modified Random Network (Greaves et al., 1981; Greaves, 1985, 1989;
657 Greaves and Ngai, 1995; Greaves and Sen, 2007), diffusion of alkali elements can take place along
658 network structural channels. Inelastic neutron scattering, molecular dynamics and atomic force
659 microscopy, have demonstrated the existence of sodium percolation channels in alkali silicate
660 glasses and melts (Frischat et al., 2004; Meyer et al., 2004; Kargl and Meyer, 2008). These
661 channels are dynamic features in melts, as shown by simulations (Meyer et al., 2004), and frozen
662 structures in glasses related to the particular arrangement of the tetrahedral network around alkali
663 cations. We propose that the diffusion of H^+ and OH^- species, because of their small size and high
664 reactivity, takes place into such percolation channels. In the following discussion, we propose a
665 physico-chemical process of exsolution of water and formation of bubbles in a melt, related to
666 channels.
667 Degassing, i.e. the process leading to bubble nucleation, growth and exsolution, occurs when
668 the ratio of the bubble confining pressure over the internal bubble pressure becomes less than
669 unity and when the temperature is sufficiently high to allow network deformation via viscous flow.
670 The exsolution process of a volatile specie can be ideally divided in three stages, which correspond
671 to three distinct energetic contributions (Colominas et al., 1999): 1) generation of a cavity (i.e.,
672 expanding solution); 2) filling of the cavity, with rupture of the charge distribution of the solute
673 within the filled cavity; 3) separation of the "uncharged" solute. In reality, at saturation pressure

and at constant temperature, OH^- groups can diffuse in the melt in percolation channels, applying a partial pressure on their walls equal to the confining pressure. If this last goes down, the stress exerted by OH groups will exceed the activation energy of viscous flow of the glass network. The latter will flow and deform, creating a cavity in which the accumulating OH groups highly interact via proton exchange to form H_2O_{mol} (see reaction 7 and Moretti et al., 2012). At this point, a phase separation occurs and the "cavity" represents the first step toward bubble nucleation.

Raman peaks at 3660 and 3690 cm^{-1}, which are stable on heating, suggest that OH strongly linked to the silicate network contribute little to bubble formation. Therefore, the residual melt will retain a very low proportion of OH groups strongly linked to Si and Al network formers, as is observed in low water-concentration silica glasses (Walrafen, 1975; Walrafen and Samantha, 1978, McMillan and Remmele, 1986). The predominance of the T**OH**···OX peak in the OH-related contributions in melt spectra confirms the mechanism depicted by reactions (5) and (6), with metal cations (essentially alkalies or alkaline-earths) saturating network radicals at channel walls while the faster diffusion of water ionic species takes place along the same channel, yielding H_2O_{mol}. From diffusion experiments, it also appears that presence of H_2O in melts favours diffusion of oxygen species as well as trace elements (Doremus, 2004, Behrens et al., 2007, Behrens and Hahn, 2008). Channelization of these elements in presence of water could explain those observations, implying that H_2O enhances channel formation. Also the larger solubility of water at low temperature with respect to high temperature (Mysen, 1977; Holtz et al., 1992, McMillan and Holloway, 1987; Holloway and Blank, 1994, and refs. therein) could be explained by the capacity of network channels to accommodate OH groups: the more the stable percolation channels (i.e., low T), the larger the solubility, at least until conditions for bubble exolution are achieved. A last remark also points to the channelization of water. The presence of channels in polymerized rhyolitic melts implies the existence of silica-rich, highly viscous, regions at the middle range order. Deformation of such regions implies a high internal stress from OH groups. Degassing will thus be delayed and achieved at a lower pressure than the equilibrium one, as observed in rhyolitic melts (Mangan and Sisson, 2000).

6. CONCLUSIONS

In this study, we have proposed a parameterization of the Raman signal in the OH-stretching region (between 3000 and 4000 cm^{-1}) of hydrous aluminosilicate glasses and melts, based on room temperature spectra, and *in situ* observations at temperature close to *Tg* for hydrous albite, rhyolite and basalt melt/glass compositions. Our deconvolution protocol is based on eight bands (four for H_2O_{mol} and four for OH-related species), situated at 3268 ±18, 3423 ±13, 3506 ±12, 3590 ±8, 3630 ±5, 3661 ±5 and 3690 ±6 cm^{-1}. They are determined, respectively, by: 1) water molecular stretching with strong hydrogen bonds, 2) symmetric stretching of OH in H_2O_{mol}, 3) asymmetric stretching of OH in H_2O_{mol}, 4) OH stretching in H_2O_{mol} entities interacting with the network modifiers: H-**OH**···MO (with M: Ca, Mg, Na K…), 5) stretching of OH in T-**OH**···XO entities (with T:Si,Al and X:Si,Al,Ca,Mg,Na,K,H…), 6) stretching of "free" OH, i.e., not associated with the silicate network and either completely free, or complexed by metal cations (M**OH**), and 7-8) the two last to the stretching of OH only bonded to network formers (T-**OH** stretching, with T=Si,Al) and not interacting through hydrogen bonds with other surrounding cations.

The proposed parameterization is based on a detailed survey of previous data on simple substances, minerals and glasses, and largely benefited of Raman spectra acquired during high temperature experiments on the three melts. Spectra that were collected *in situ* revealed in fact that features near 3660 and 3690 cm^{-1} emerge particularly during sample dehydration, essentially driven by H_2O_{mol} loss, and determine the asymmetric shape of spectra observed at HT. Despite band features do not vary with glass composition at RT, their combination in different proportions depends on glass composition.

Chemical mechanisms for water dissolution are inferred and point to the amphoteric behaviour of water in melts. This implies that water dissolution in melts/glasses can also work against depolymerisation, because occurrence of free OH groups tends to make complexes with metal cations especially in depolymerised compositions, thus limiting their network-modifying role.

Despite the fact that Raman-based H_2O_{mol}/OH^* ratio overestimates the same ratio determined by FTIR, mainly because of cross-section effects, its pattern agrees with well-established FTIR findings. In quenched glasses, such a ratio depends only on water content in glasses, and does not show any other compositional dependence. In terms of relative proportions, at high temperature OH species are largely dominant over H_2O_{mol}, and their distribution depends on the glass chemistry. Among OH-related bands, high wavenumbers (> 3600 cm^{-1}) are favoured, because of their relationship to non-hydrogen bonded hydroxyls, either "free" or strongly bounded to the

735 aluminosilicate network. However, quenching has a dramatic effect on water speciation, creating a
736 significant increase of the final H_2O_{mol}/OH^* ratio. We explain the H_2O_{mol} enrichment during quench
737 as due to fast diffusing H^+ and OH entities (particularly "free" OH) that dissociate from the silicate
738 network and recombine in H_2O_{mol} through percolation channels. This implies that water speciation
739 is strongly temperature dependent, and not very sensitive to composition at least near or below
740 *Tg*.

741 We speculate that OH movements in percolation channels are the main diffusional path of H_2O
742 molecules. This is coherent with the high intensity of the T-OH···OX Raman peak in both glasses and
743 melts, indicating the high interaction of OH groups with T and M species. When the ration in those
744 channels between the confining pressure and the water pressure is 1, solubility of water is
745 achieved. Decreasing this ratio leads to the deformation of channel walls and to the segregation of
746 OH groups. Formation of this cavity, progressively filled with H_2O_{mol} forming by rapid exchange of
747 protons among moving OH groups, is the first step of phase separation and bubble nucleation.
748
749 ***Acknowledgements -*** We warmly thank Don Baker (McGill, Montréal, CA) for the interesting and
750 very useful discussion. His corrections and suggestions greatly improved the manuscript. We also
751 wish to thank F. Holtz and H. Behrens, from the Institut für Mineralogie, Leibniz Universität
752 Hannover (Germany), for sample hydration. We thank JC Bouillard, curator of the Galerie de
753 Minéralogie of Paris 6 University, for providing us the studied minerals, and Grant Henderson for
754 useful discussion about the nature water band. RM acknowledges funding via PRIN 2009 (Italian
755 Ministry of University and Research) and thanks IPGP for visiting partnership.
756
757

758 **References**

759 Baker D.R. and Moretti, R., 2011. Modeling the solubility of sulfur in magmas: a 50-year old
760 geochemical challenge. Reviews in Mineralogy and Geochemistry **58**, 167-213.

761 Behrens, H., 1995. Determination of water solubilities in high viscosity melts: an experimental
762 study on $NaAlSi_3O_8$ and $KAlSi_3O_8$ melts. *European Journal of Mineralogy* **7**, 905–920.

763 Behrens, H., Kappes, R. and Heitjans, P., 2002. Proton conduction in glass - an impedance and
764 infrared spectroscopic study on hydrous $BaSi_2O_5$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*
765 **306**, 271-281.

766 Behrens H. and Nowak M., 2003. Quantification of H_2O speciation in silicate glasses and melts by
767 IR spectroscopy - In situ versus quench techniques. Phase Transitions **76**, 45-61.

768 Behrens, H., Zhang, Y. and Xu Z.G., 2004. H_2O diffusion in dacitic and andesitic melts. Geochimica
769 et Cosmochimica Acta **68**, 5139-5150.

770 Behrens, H., Roux, J., Neuville, D., and Siemann, M., 2006. Quantification of dissolved H_2O in
771 silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. *Chemical Geology* **229**, 96-112.

772 Behrens, H., Zhang, Y., Leschik, M., Wiedenbeck, M., Heide, G., and Frischat, G., 2007. Molecular
773 H_2O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth and Planetary Science*
774 *Letters* **254**, 69-76.

775 Berndt J., Koepke J., Holtz F., 2005. An experimental investigation of the influence of water and
776 oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *Journal of Petrology* **46**, 135–167.

777 Burnham, C. W., 1975. Water and magmas - Mixing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**,
778 1077-1084.

779 Chabiron, A., Pironon, J., and Massare, D., 2004. Characterization of water in synthetic rhyolitic
780 glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy*
781 *and Petrology* **146**, 485-492.

782 Colominas, C., Luque F.J., Teixidò J. and Orozco M., 1999. Cavitation contribution to the free
783 energy of solvation. Comparison of different formalisms in the context of MST calculations.
784 Chemical Physics **240**, 253-264.

785 Cukierman, S., 2006. Et tu, Grotthuss! and other unfinished stories. *Biochimica et Biophysica Acta*
786 **1757**, 876-885.

787 de Grotthuss, C.J.T., 1806. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à
788 l'aide de l'électricité galvanique. *Ann. Chim.* **58**, 54–73.

789 Davis, K. M. and Tomozawa, M., 1996. An infrared spectroscopic study of water-related species in
790 silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **201**, 177-198.
791 Dawson, P., 1972. The Raman spectra of $Ca(OH)_2$ and $Ca(OD)_2$. *Solid State Communications* **10**,
792 41-43.
793 Dingwell, D. B. and Webb, S. L., 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*
794 **2**, 427-449.
795 Dingwell, D. B., Romano, C., and Hess, K. U., 1996. The effect of water on the viscosity of a
796 haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. *Contributions to*
797 *Mineralogy and Petrology* **124**, 19-28.
798 Doremus, R., 2004. Transport of oxygen in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**,
799 242-247.
800 Efimov, A. and Pogareva, V., 2006. IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The
801 nature of bands in the 1300 to 5000 cm^{-1} region. *Chemical Geology* **229**, 198-217.
802 Frantz, J. D., Dubessy, J., and Mysen, B. O., 1993. An optical cell for Raman spectroscopic studies
803 of supercritical fluids and its application to the study of water to 500°C and 2000 bar
804 *Chemical Geology* **106**, 9-26.
805 Fraser D.G., 1977. Thermodynamic properties of silicate melts. In: Thermodynamics in Geology
806 (Fraser, D.G., ed.), 301-325. D. Reidel Publishing Company.
807 Frischat, G. H., Poggemann, J. F., and Heide, G., 2004. Nanostructure and atomic structure of
808 glass seen by atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **345-346**, 197-
809 202.
810 Galeener, F. L., Barrio, R. A., Martinez, E., and Elliott, R. J., 1984. Vibrational Decoupling of Rings
811 in Amourphous Solids. *Physical Review Letters* **53**, 2429-2432.
812 Greaves, G. N., 1985. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **71**, 203-
813 217.
814 Greaves, G. N., 1989. EXAFS, glass structure and diffusion. *Philosophical Magazine Part B* **60**, 793-
815 800.
816 Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., and Gurman, S. J., 1981. Local structure of
817 silicate glasses. *Nature* **293**, 611-616.
818 Greaves, G. N. and Ngai, K. L., 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure
819 in oxide glasses. *Physical Review B* **52, No 9**, 6358-6380.

820 Greaves, G. N. and Sen, S., 2007. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids.
821 *Advances in Physics* **56**, 1-166.
822 Haider, Z. and Roberts, G. J., 1970. The diffusion of water into some simple silicate and
823 aluminosilicate glasses at temperatures near the transformation range. *Glass Technology*
824 **11**, 158-163.
825 Holloway, J. R. and Blank, J. G., 1994. Application of experimental results to C-O-H species in
826 natural melts. *In: Ribbe, P. H. (Ed.),Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of*
827 *America.*
828 Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D. B., and Taylor, R. P., 1992. Water solubility in aluminosilicate
829 melts of haplogranite composition at 2 kbar. *Chemical Geology* **96**, 289-302.
830 Holtz, F., Bény, J. M., Mysen, B. O., and Pichavant, M., 1996. High-temperature Raman
831 spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses: Implications for water
832 speciation. *Chemical Geology* **128**, 25-39.
833 Ihinger, P. D., Zhang, Y., and Stolper, E., 1999. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt.
834 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3567-3578.
835 Kalampounias, A. G., Yannopoulos, S. N., and Papatheodorou, G. N., 2006. Temperature-induced
836 structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. *The Journal*
837 *of Chemical Physics* **124**, 014504.
838 Kanno, H. and Hiraishi, J., 1979. Raman spectra of glassy aqueous solutions. *Chemical Physics*
839 *Letters* **62**, 82-85.
840 Kanno, H., Tomikawa, K., and Mishima, O., 1998. Raman spectra of low- and high-density
841 amorphous ices. *Chemical Physics Letters* **293**, 412-416.
842 Kargl, F. and Meyer, A., 2008. Na-relaxation and intermediate range structure in sodium–
843 potassium silicate melts. *Chemical Geology* **256**, 278-285.
844 Keppler, H. and Bagdassarov, N. S., 1993. High-temperature FTIR spectra of H_2O in rhyolite melt
845 to 1300 °C. *American Mineralogist* **78**, 1324-1327.
846 Kohn, S. C., Dupree, R., and Smith, M. E., 1989. A multinuclear magnetic resonance study of the
847 structure of hydrous albite glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2925-2935.
848 Kohn, S. C., Smith, M. E., Dirken, P. J., van Eck, E. R. H., Kentgens, A. P. M., and Dupree, R.,
849 1998. Sodium environment in dry and hydrous albite glasses: Improved ^{23}Na solid state
850 NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochimica et*

851 *Cosmochimica Acta* **62**, 79-87.
852 Le Losq, C. and Neuville, D. R., 2012. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology
853 of tectosilicate silica-rich melts. *Chemical Geology* **In Press**.
854 Le Losq, C., Neuville, D. R., Moretti, R., and Roux, J., 2012. Determination of water content in
855 silicate glasses using Raman spectrometry: implications for the study of explosive
856 volcanism. *American Mineralogist* **97**, 779-790.
857 Liu, Y. and Zhang, Y., 2000. Bubble growth in rhyolitic melt. *Earth and Planetary Science Letters*
858 **181**, 251-264.
859 Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates.
860 *American Mineralogist* **39**, 92-97.
861 Long, D. A., 1977. *Raman spectroscopy*, New York.
862 Lutz, H. D. and Henning, J., 1986. Hydrogen bonds and dynamic disorder in solid hydroxides,
863 Infrared and Raman studies on polymorphic RbOH and CsOH*. *Journal of Molecular*
864 *Structure* ***145***, 277-285.
865 Lutz, H. D., Eckers, W., Schneider, G., Haeuseler, H., 1981. Raman and infrared spectra of barium
866 and strontium hydroxides and hydroxide hydrates. *Spectrochimica Acta* ***37A(7)***, 561-567.
867 Luu, C. and Luu, D. V., 1982. Etude par effet Raman de la perturbation structurale de l'eau liquide
868 par une substance étrangère - Partie I. Modele d'association de l'eau liquide. *Journal of*
869 *Molecular Structure* **81**, 1-10.
870 Malfait, W. J., 2009. The 4500 cm^{-1} infrared absorption band in hydrous aluminosilicate glasses is a
871 combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations. *American Mineralogist*
872 **94**, 849-852.
873 Malfait, W. J. and Xue, X., 2010. The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses:
874 Quantifying Si–OH and Al–OH abundances along the SiO_2–$NaAlSiO_4$ join by ^{1}H, ^{27}Al–^{1}H and
875 ^{29}Si–^{1}H NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 719-737.
876 Mangan, M. and Sisson, T., 2000. Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma:
877 decompression experiments and implications for explosive volcanism. *Earth and Planetary*
878 *Science Letters* **183**, 441-455.
879 McMillan, P., Jakobsson, S., Holloway, J. R., and Silver, L. A., 1983. A note on the Raman spectra
880 of water-bearing albite glasses. *Gechimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1937-1943.
881 McMillan, P. and Remmele, R. L. J., 1986. Hydroxylsites in SiO_2 glass: A note on infrared and

Raman spectra. *American Mineralogist* **71**, 772-778.

McMillan, P. F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts - Applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **69**, 622-644.

McMillan, P. F. and Holloway, J. R., 1987. Water solubility in aluminosilicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **97**, 320-332.

McMillan, P. F., Wolf, G. H., and Poe, B. T., 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology* **96**, 351-366.

Mercier, M., Muro, A. D., Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O., and Mandeville, C. W., 2010. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5641-5656.

Meyer, A., Horbach, J., Kob, W., Kargl, F., and Schober, H., 2004. Channel Formation and Intermediate Range Order in Sodium Silicate Melts and Glasses. *Physical Review Letters* **93**.

Moretti, R., 2005. Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts. *Annals of Geophysics* **48**, 583-608.

Moretti, R. and Ottonello, G., 2003. Polymerization and disproportionation of iron and sulfur in silicate melts: insights from an optical basicity-based approach. Journal of Non-Crystalline Solids **323**, 111-119.

Moretti, R., Le Losq C., and Neuville, D. R., 2012. The amphoteric behavior of water in silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution. **Submitted to Chemical Geology**.

Mysen, B. O., 1977. The Solubility of H_2O and CO_2 under predicated magma genesis conditions and some petrological and geophysical implications. *Reviews of Geophysics and space physics* **15**, 351-361.

Mysen, B. O., 1995. Experimental, in situ, high-temperature studies of properties and structure of silicate melts relevant to magmatic processes. *European Journal of Mineralogy* **7**, 745-766.

Mysen, B. O., 1998a. Interaction between Aqueous Fluid and Silicate Melt in the Pressure and Temperatures Regime of the Earth's Crust and Upper Mantle. *NEUES JAHRBUCH FUR MINERALOGIE-ABHANDLUNGEN* **172**, 227-244.

Mysen, B. O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 95-112.

913 Mysen, B. O., 2003. Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of*
914 *Mineralogy* **15**, 781-802.
915 Mysen, B. O., 2010. Structure of H_2O-saturated peralkaline aluminosilicate melt and coexisting
916 aluminosilicate-saturated aqueous fluid determined in-situ to 800°C and ~800MPa.
917 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4123-4139.
918 Mysen, B. O. and Cody, G., 2005. Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts.
919 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5557-5566.
920 Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., and Seifert, F. A., 1982. Curve-fitting of Raman spectra of
921 silicate glasses. *American Mineralogist* **67**, 686-695.
922 Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1992. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic
923 temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature
924 range 25-1475°C. *Chemical Geology* **96**, 321-332.
925 Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1993. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic
926 temperatures. *European Journal of Mineralogy* **5**, 393.
927 Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1994. Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure
928 determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing
929 behavior of structural units. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **117**, 1-14.
930 Mysen, B. O., Kumamoto, K., Cody, G. D., and Fogel, M. L., 2011. Solubility and solution
931 mechanisms of C–O–H volatiles in silicate melt with variable redox conditions and melt
932 composition at upper mantle temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica*
933 *Acta* **75**, 6183-6199.
934 Mysen, B. O., Lucier, A., and Cody, G. D., 2003. The structural behavior of Al^{3+} in peralkaline melts
935 and glasses in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist* **88**, 1668-1678.
936 Mysen, B. O. and Richet, P., 2005. *Silicate glasses and melts - Properties and structure*. Elsevier
937 B.V., Amsterdam.
938 Mysen, B. O. and Virgo, D., 1986a. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature 1.
939 Interaction between OH groups and Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+} and H^{+}. *Chemical Geology* **57**,
940 303-331.
941 Mysen, B. O. and Virgo, D., 1986b. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature 2.
942 Water in melts alon the join $NaAlO_2$-SiO_2 and a comparison of solubility mechanisms of
943 water and fluorine. *Chemical Geology* **57**, 333-358.

944 Mysen, B. O., Virgo, D., Harrison, W. J., and Scarfe, C. M., 1980a. Solubility mechanisms of H_2O in
945 silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopy study. *American*
946 *Mineralogist* **65**, 900-914.
947 Mysen, B. O., Virgo, D., and Scarfe, C. M., 1980b. Relations between the anionic structure and
948 viscosity of silicate melts - A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist* **65**, 690-
949 710.
950 Nakamoto, K., Margoshes, M., and Rundle, R. E., 1955. Stretching frequencies as a function of
951 distances in hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society* **77**, 6480-6486.
952 Neuville, D. R. and Mysen, B. O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-
953 temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAlO_2$. *Geochimica et*
954 *Cosmochimica Acta* **60**, 1727-1737.
955 Novak, A., 1974. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic
956 data. *Structure and Bonding* **18**, 177-216.
957 Nowak, M. and Behrens, H., 1995. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts
958 determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**,
959 3445-3450.
960 Ohlhorst, S., Behrens, H., Holtz, F., and Schmidt, B.C., 2000. Water speciation in aluminosilicate
961 glasses and melts. In D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R.B. Heimann, and H.
962 Pentinghaus, Eds., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology and Culture.
963 *Proceedings of the 6th International Congress ICAM 2000* volume **1**, Balkema, Rotterdam,
964 193–196.
965 Ohlhorst S., Behrens H., and Holtz F., 2001. Compositional dependence of molar absorptivities of
966 near-infrared OH^- and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chemical Geology* **174**, 5-
967 20.
968 Proussevitch, A. A. and Sahagian, D. L., 1998. Dynamics and energetics of bubble growth in
969 magmas: Analytical formulation and numerical modeling. *Journal of Geophysical Research*
970 **103**, 18,223-18,251.
971 Putirka, K. D. and Tepley III, F. J., 2008. Minerals, inclusions and volcanic processes. In: Rosso, J.
972 J. (Ed.),*Reviews in mineralogy & geochemistry*.
973 Richet, P., Gillet, P., Pierre, A., Bouhifd, M. A., Daniel, I., and Fiquet, G., 1993. Raman
974 spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile

heating cell for measurements up to 3600 K (or 2700 K in air). *Journal of Applied Physics* **74**, 5451-5456.

Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., and Roux, J., 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chemical Geology* **128**, 185-197.

Sivakumar, T. C., Schuh, D., Sceats, M. G., and Rice, S. A., 1977. The 2500-4000 cm^{-1} Raman and Infrared spectra of low density amorphous solid water and of polycrystalline ice I. *Chemical Physics Letters* **48**, 212-218.

Sowerby, J. R. and Keppler, H., 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy. *American Mineralogist* **84**, 1843-1849.

Stolper, E., 1982. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **81**, 1-17.

Tarantola, A., 2005. *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia.

Tyutyunnik, V. I., 2000. Lithium hydroxide monohydrate single crystals: infrared reflectivity and Raman study. *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, 559-563.

Wall, T. T. and Hornig, F. D., 1965. Raman intensities of HDO and structure in liquid water. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 2079-2087.

Walrafen, G. E., 1975. Raman spectra from Si-OH groups in solid optical fibers. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 297-298.

Walrafen, G. E. and Pugh, E., 2004. Raman combinations and stretching overtones from water, heavy water, and NaCl in water at shifts to ca. 7000 cm^{-1}. *Journal of Solution Chemistry* **33**, 81-97.

Walrafen, G. E. and Samantha, S. R., 1978. Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica. *Journal of Chemical Physics* **69**, 493-495.

Whittington, A., Richet, P., Behrens, H., Holtz, F., and Scaillet, B., 2004. Experimental temperature -X(H2O)-viscosity relationship for leucogranites and comparison with synthetic silicic liquids. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* **95**, 59–71.

Xue, X., 2009. Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^{29}Si-^{1}H and ^{27}Al-^{1}H double-resonance NMR. *American Mineralogist* **94**, 395-398.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from H and Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta **68**, 5027-5057.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2006. Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^{1}H-^{27}Al heteronuclear correlation NMR. *American Mineralogist* **91**, 1922-1926.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2007. Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: Direct evidence from high-resolution heteronuclear ^{1}H–^{27}Al correlation NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **31**, 10-27.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2008. Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join: A comprehensive one- and two-dimensional ^{1}H and ^{27}Al NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2331-2348.

Zajacz, Z., Halter, W., Malfait, W. J., Bachmann, O., Bodnar, R. J., Hirschmann, M. M., Mandeville, C. W., Morizet, Y., Müntener, O., Ulmer, P., and Webster, J. D., 2005. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**, 631-642.

Table 1: Raman shifts of OH-stretching Raman bands of hydroxile components at room temperature. $Mg(OH)_2$, KOH, NaOH : this study ; RbOH and CsOH : Lutz and Henning (1986); LiOH : Tyutyunnik (2000); $Ca(OH)_2$: Dawson (1972). Only Raman spectra of products presenting one band near 3600-3650 cm^{-1} were considered, thus excluding the $Sr(OH)_2$ and $Ba(OH)_2$ products which present two bands reflecting two OH environments (Lutz et al., 1981).

Component	Raman shift (cm^{-1})
$Mg(OH)_2$	3630
$Ca(OH)_2$	3610
LiOH	3664
NaOH	3630
KOH	3609
RbOH	3605
CsOH	3586

Table 2: Review of previous band attributions in silicate glasses. Stretching modes of OH into molecular H_2O species are attributed up to 3550 cm^{-1}. For practical purposes, we distinguished several frequency ranges. T: network formers such as Si,Al; X: all glass network ions such as Si,Al,Ca,Mg,Na,K,H…; M: network modifiers alkali or alkaline earth elements such as Ca, Mg, Na, K…

Frequency range	ν	Glass	C(H2O) wt%	Attribution	Authors
	3208	SiO_2	~0.1	1st overtone of H_2O bending (IR)	DT96
	3269	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_s OH in H_2O_{mol}**	**LLMN**
3200-3350	3310	SiO_2-$Ca(OH)_2$	7.5	ν_{ss} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3315	SiO2	7.5	ν_{ss} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3347	SiO_2	4	ν_{ss} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3398	SiO_2	2.8	ν_{ss} OH in H_2O_{mol}	H96
3350-3450	**3420**	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_{ss} OH in H_2O_{mol}**	**LLMN**
	3426	SiO_2	~0.1	ν_{as} and ν_{ss} of OH in H_2O (IR)	DT96
	3471	SiO_2-Na(OH)	2.5	ν_{ss} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3486	SiO_2	~0.1	ν_{ss} OH in H_2O_{mol} (IR)	EP06
	3493	SiO_2-Al(OH)	7.5	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3506	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_{as} OH in H_2O_{mol}**	**LLMN**
3450-3550	3510	SiO_2	~0.1	ν_s OH in asymmetric bidentale units, Si**OH**···OHSi	WS78
	3515	SiO_2	7.5	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3516	SiO_2-$Ca(OH)_2$	7.5	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3518	SiO_2	2.8	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	H96
	3540	SiO_2	4	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3550	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_s OH in H_2O_{mol} interacting with glass network: H-OH···OM**	**LLMN**
	3551	SiO_2	~0.1	ν_s OH in Si**OH**···OHSi mode (IR)	DT96
	3562	SiO_2-$Ca(OH)_2$	7.5	ν_{ss} OH in Si**OH** units	MV86a
3550-3600	3571	SiO_2	~0.1	1st component of Si**OH**···OHSi mode (IR)	EP06
	3575	SiO_2-Na(OH)	2.5	ν_{as} OH in H_2O_{mol}	MV86a
	3590	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_s OH in T-OH···OHX units**	**LLMN**
	3595	SiO_2	4	ν_{ss} OH in Si**OH** units	MV86a

	3596	SiO_2	7.5	ν_{ss} OH in Si**OH** units	MV86a
	3597	SiO_2	2.8	ν_{ss} OH in Si**OH** units	H96
	3597	SiO_2-Al(OH)	7.5	ν_{ss} OH in Si**OH** units	MV86a
	3598	SiO_2	6.3	OH symmetric stretching mode, not attributed	MMR86
	3606	SiO_2	2.8	ν_{ss} OH in Si**OH** units	H96
	3612	SiO_2	~0.1	ν_s OH in symmetric bidentate unit Si**OH**···OH_2 mode (IR)	DT96
	3615	SiO_2	~0.1	Out-of-phase OH stretching in Si**OH**···OHSi symmetric bidentate unit	WS78
3600-3650	**3630**	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_s of non-hydrogen bonded OH, "free" OH**	**LLMN**
	3632	SiO_2-Na(OH)	2.5	ν_{ss} OH in Si**OH** units	MV86a
	3635	SiO_2	~0.1	2nd component of Si**OH**···OHSi mode (IR)	EP06
	3635	SiO_2	~0.1	ν_s OH in Si**OH** units not affected by hydrogen bonding	W75
	3637	SiO_2-$Ca(OH)_2$	7.5	ν_{as} OH in Si**OH** units	MV86a
	3658	SiO_2	7.5	ν_{as} OH in Si**OH**	MV86a
	3661	SiO_2	4	ν_{as} OH in Si**OH**	MV86a
	3661	SiO_2	~0.1	ν_s OH in symmetric bidentate unit Si**OH**···OHSi mode (IR)	DT96
	3661	**Table 3**	**0.1-13**	**ν_s OH from non-hydrogen bonded T-OH group**	**LLMN**
	3662	SiO_2-Al(OH)	7.5	ν_{as} OH in Si**OH**	MV86a
3650-3680	3665	SiO_2	6.3	ν_s in Si**OH** groups which are involved in HB	MMR86
	3665	SiO_2	~0.1	In-phase OH stretching in Si**OH**···OHSi symmetric bidentate unit	WS78
	3671	SiO_2	2.8	ν_{as} OH in Si**OH** groups	H96
	3672	SiO_2	~0.1	ν_s OH in Si**OH**···O units, with a contribution from ν_{as} OH in H_2O_{mol} (IR)	DT96
	3675	SiO_2	~0.1	Si**OH** mode unaffected by HB	EP06
	3680	SiO_2-Na(OH)	2.5	ν_{as} OH in Si**OH** groups	MV86a
3680-3710	3685	SiO_2	~0.1	ν_s of "gaslike" OH	W75
	3690	SiO_2	0.12	ν_s OH in Si**OH** groups which are not involved in HB	MMR86

3690	SiO2	~0.1	v_s OH from the non-hydrogen bonded Si**OH** group of asymmetric bidentale units	WS78
3690	**Table 3**	**0.1-13**	**v_s OH from non-hydrogen bonded TOH group**	**LLMN**
3691	SiO_2		v_s OH from the non-hydrogen bonded Si**OH** group of asymmetric bidentale units (IR)	DT96

Notes:

LLMN, in bold: this study; W75: Walrafen, 1975; WS78: Walrafen and Samantha, 1978; MMR86: McMillan and Remmele, 1986; MV86a: Mysen and Virgo, 1986a; DT96: Davis and Tomozawa, 1996; H96: Holtz et al., 1996; EP06: Efimov and Pogareva, 2006.

Table 3: Microprobe analysis of glasses, given in weight percent. DG, NAK8 and 0: Le Losq et al., (2012); AOQ: Haplogranite, Nowak and Behrens (1995); Abt and Ab: Albite (Ab from Behrens, 1995); DC: Dacite and PU: Andesite, Ohlhorst et al. (2001); BI: Basalt, Berndt et al. (2005); β: Basalt; To: Tonalite, Ohlhorst et al. (2000); DK89: Haplogranite, Whittington et al. (2004). M_{ANH} is the molecular weight of the anhydrous glass calculated on the one formula unit basis. Glasses used for *in situ* experiments are marked in bold italic characters.

	DG	**NAK8**	**NAK0**	**AOQ**	**Ab**	***Abt***	**DC**	**PU**	**BI**	***β***	**To**	***Rh***	**DK89**
SiO_2	67.77	75.04	78.16	76.14	69.19	***68.71***	65.50	56.73	49.17	***49.74***	70.24	***69.66***	73.61
TiO_2	0.00	0.00	0.00	n.a.	n.a.	***0.00***	0.66	0.83	0.86	***1.45***	n.a.	***0.28***	0.17
Al_2O_3	19.33	13.17	13.93	13.53	18.83	***19.49***	15.36	17.35	15.91	***6.53***	18.92	***16.74***	15.45
Fe_2O_3	-	-	-	0.00	0.00	**-**	5.22	8.34	9.49	**-**	0.00	**-**	-
FeO	0.00	0.00	0.00	-	-	***0.00***	-	-	-	***0.00***		***0.04***	0.89
MgO	5.99	0.00	0.00	n.a.	n.a.	***0.00***	2.13	4.23	9.68	***24.58***	n.a.	***0.63***	0.19
CaO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	***0.00***	4.87	7.53	12.32	***14.15***	6.71	***6.37***	0.84
Na_2O	6.76	0.11	7.12	4.65	11.96	***11.80***	3.66	3.28	2.26	***3.00***	4.13	***3.71***	3.93
K_2O	0.02	11.57	0.05	5.68	0.02	***0.00***	2.54	1.59	0.08	***0.55***	0.00	***1.52***	4.93
Total	99.9	99.9	99.3	100	100	***100***	99.94	99.88	99.92	***100***	100	***98.95***	99.1
M_{ANH}	63.38	66.47	63.92	65.13	65.38	***65.56***	66.29	67.21	64.70	***54.94***	65.13	***67.93***	66.22

Table 4: Water concentrations of analysed glasses measured by Karl-Fisher titration, in weight percent. (a): Behrens et al. (2006); (b): Whittington et al. (2004). Raman measurements were performed following the Le Losq et al. (2012) protocol.

Glass	Karl-Fischer	FTIR	Raman	
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(mol%)
DG	1.30 ±0.10	-	1.43 ±0.20	4.86 ±0.87
NAK8	3.04 ±0.10	-	3.41 ±0.20	11.31 ±0.87
NAK0	1.79 ±0.10	-	1.75 ±0.20	5.93 ±0.87
AOQ (a)			1.55 ±0.20	5.27 ±0.87
	1.11 ±0.10	1.38 ±0.05	4.67 ±0.20	15.18 ±0.87
	-	4.49 ±0.08		20.18 ±0.87
	-	6.33 ±0.11	6.40 ±0.20	23.13 ±0.87
	7.05 ±0.15	7.27 ±0.12		
			7.50 ±0.20	
Ab (a)	4.23 ±0.10	4.47 ±0.09	4.44 ±0.20	14.48 ±0.87
	11.71 ±0.10	10.91 ±0.22	11.55 ±0.20	32.07 ±0.87
Abt	0.00 ±0.10		0.02 ±0.20	0.07 ±0.87
	1.87 ±0.10	-	1.92 ±0.20	6.51 ±0.87
	3.80 ±0.20		3.62 ±0.20	11.96 ±0.87
DC (a)	0.82 ±0.10	0.79 ±0.10	0.74 ±0.20	2.47 ±0.87
	1.44 ±0.10	1.47 ±0.11	1.10 ±0.20	3.75 ±0.87
	2.82 ±0.10	3.06 ±0.13	2.70 ±0.20	9.04 ±0.87
	3.06 ±0.09	3.36 ±0.13	2.98 ±0.20	9.93 ±0.87
	5.82 ±0.15	6.20 ±0.17	6.15 ±0.20	19.47 ±0.87
PU (a)	1.82 ±0.10	1.97 ±0.14	1.66 ±0.20	5.64 ±0.87
	1.97 ±0.10	2.19 ±0.16	2.01 ±0.20	6.81 ±0.87
	3.34 ±0.15	3.74 ±0.18	3.04 ±0.20	10.13 ±0.87
	3.67 ±0.10	3.93 ±0.17	3.55 ±0.20	11.74 ±0.87
	3.71 ±0.15	4.04 ± 0.18	3.65 ±0.20	12.05 ±0.87

BI (a)	0.55 ±0.05	0.51 ±0.15	0.99 ±0.20	3.39 ±0.87
	1.21 ±0.05	1.32 ±0.18	1.62 ±0.20	5.51 ±0.87
	1.27 ±0.09	1.17 ±0.17	1.25 ±0.20	4.26 ±0.87
	1.60 ±0.03	1.53 ±0.19	1.55 ±0.20	5.28 ±0.87
	2.24 ±0.04	2.26 ±0.22	2.20 ±0.20	7.42 ±0.87
	2.30 ±0.04	2.04 ±0.19	2.45 ±0.20	8.25 ±0.87
	4.28 ±0.07	5.38 ±0.28	4.58 ±0.20	14.90 ±0.87
	4.70 ±0.10	5.07 ±0.29	4.36 ±0.20	14.24 ±0.87
β	2.98 ±0.10	-	2.72 ±0.20	9.39 ±0.87
	2.36 ±0.10		2.26 ±0.20	7.62 ±0.87
	0,32 ±0.10		0.24 ±0.20	0.84 ±0.87
	0,77 ±0.15		0.27 ±0.20	0.95 ±0.87
	1,36 ±0.10		1.16 ±0.20	3.97 ±0.87
To (a)	1.82 ±0.06	1.99 ±0.06	2.41 ±0.20	8.09 ±0.87
Rh	5.26 ±0.15	-	7.42 ± 0.20	22.92 ±0.87
DK89 (b)	2.83 ±0.30	-	2.64 ±0.20	8.84 ±0.87
	3.41 ±0.30		4.02 ±0.20	13.19 ±0.87

Table 5: Initial water concentration of glasses used during *in situ* experiments, and the water concentration of the glass after the melt quench at the end of experiments.

Glass	Initial water content	Final water content
Rh	22.92 ± 0.87 mol%	570°C: 6.99 ± 0.87 mol%
Abt	11.96 ± 0.87 mol%	590°C: 3.04 ± 0.87 mol%
β	9.39 ± 0.87 mol%	570°C: 3.06 ± 0.87 mol% 520°C: 7.27 ± 0.87 mol%

1048 **Table 6**: Frequency, Intensity and FWMH model of Raman bands depending on the water
1049 concentration (C_{H_2O}, mol%). 1σ uncertainties are given in brackets.

Frequency	FWMH	Intensity
3268(18)	166.7011(17.6991) +0.6941(1.6443) x C_{H_2O}	0.0134(0.0023) x C_{H_2O} + 0.0007(0.0001) x $C_{H_2O}^2$
3420(13)	153.1220(9.5988) + 1.0668(0.8918) x C_{H_2O}	0.0283(0.0046) x C_{H_2O} + 0.0024(0.0002) x $C_{H_2O}^2$
3506(12)	106.3499(5.8950) + 0.7711(0.5477) x C_{H_2O}	0.0836(0.0026) x C_{H_2O}
3549(8)	61.5249(5.1946) + 0.8610(0.4826) x C_{H_2O}	0.0700(0.0042) x C_{H_2O}
3590(4)	57.7987(4.3030) + 0.2675(0.3998) x C_{H_2O}	0.0980(0;0099) x C_{H_2O} - 0.0011(0.0005) x $C_{H_2O}^2$
3630(5)	54.5960(5.6871) + 0.1966(0.5284) x C_{H_2O}	0.0856(0.0066) x C_{H_2O} - 0.0012(0.0003) x $C_{H_2O}^2$
3661(5)	37.1715(6.7861) - 0.5438(0.6305) x C_{H_2O}	0.0228(0.0047) x C_{H_2O} - 0.0007(0.0002) x $C_{H_2O}^2$
3690(6)	42.4802(7.2355) + 0.0246(0.6722) x C_{H_2O}	0.0166(0.0028) x C_{H_2O} - 0.0004(0.0001) x $C_{H_2O}^2$

1050

1051

Figure Captions

Figure 1: OH stretching Raman band of various products. Minerals show distinct peaks, corresponding to specific vibrations of OH groups depending to the crystallographic arrangement and particularly to O-O distances. Disordered matter such as liquid water and glasses show one broad peak. Frequency differences of peak maxima between liquid water and glasses are due to the presence of OH groups linked to the network in glasses.

Figure 2: Glass transition temperatures versus water concentration of basalt β, rhyolite Rh (Table 3,4), haplogranitic HPG (Dingwell et al., 1996) and andesitic (Richet et al., 1996) glasses. Viscosity decreases is more drastic for polymerized (Rh, HPG) glasses than for depolymerised compositions (β, Andesite).

Figure 3: Raman spectra of basalt β and rhyolite Rh glasses: R.T. at the top, *in situ* at the bottom. A peak rises near 3670 cm^{-1} in both melts. This peak shifts to higher wavenumbers when the heating time increases, therefore showing the loss of H_2O_{mol} species and the presence of distinct OH-related bands at high temperature.

Figure 4: Raman spectra of the basalt melt water band after 1 hour at 570°C (in red, initial water content: 9.39 mol%, table 5), and of the corresponding one in the glass (in blue, quench made just after the red spectra acquisition). Equilibration of the 3600-3700 cm^{-1} part occurs during the quenching.

Figure 5: Raman spectra of an albite glass heated up to 570 °C. Initial glass water concentration was 11.96 mol%. The first contributions near 3200-3400 cm^{-1} are lost at the beginning of the heating cycle. Two to three bands situated at 3630, 3666 and 3695 cm^{-1} appear during the heating and the exsolution of water. At the end, glass water concentration is 3.04 mol%.

Figure 6: Deconvolution in 8 peaks of high temperature spectra. See text for details.

Figure 7: Deconvolution of room temperature spectra of albite and basalt glasses. See Fig. 6 and text for attribution and comments.

Figure 8: Raman shift, Intensities and Full Weight at Middle Height (FWMH) of peaks used to perform deconvolution of the R.T.

Figure 9: Raman area ratio of H_2O_{mol} over OH bands, versus the ratio of water over glass content (%mol). For comparison, we also report the FTIR-determined H_2O_{mol}/OH concentration ratios determined by Behrens et al. (2006). A linear increase of H_2O_{mol} compared to OH occurs for increasing the water content value. C_{H_2O}(mol%) values come from Raman measurements of Le Losq et al. (2012), whereas those used to report FTIR H_2O/OH ratio are from Behrens et al. (2006). Note that linear trends cannot be observed when the data are reported directly as a function of the water concentration only (see Stolper, 1982 for instance). Linear trends arise when plotting two ratios (here H_2O/OH and C_{H2O}/C_{glass}), thus avoiding ditrotions due to analytical closures.

Figure 10: Raman area ratio of H_2O_{mol} versus OH groups bands, reported as a function of the time. Just after the beginning of heating, samples lose molecular water (as it is observed in spectra, see Fig. 4) and the ratio H_2O_{mol} /OH decreases greatly. After that, a continuous decrease is observed. During quenching, a rearrangement is observed and the ratio increases. Initial and final water concentrations are given in table 5.

Figure 1

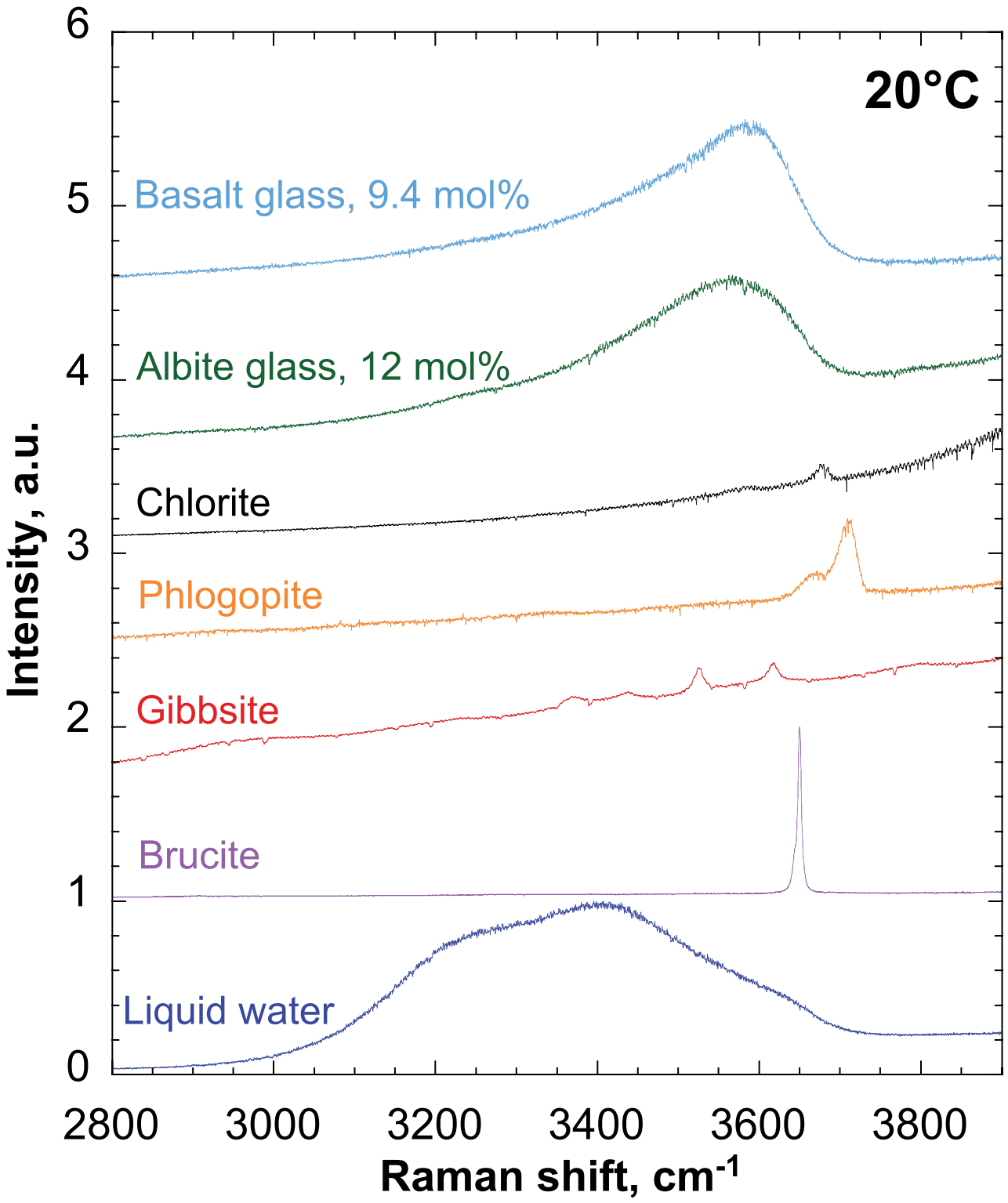

20°C
Basalt glass, 9.4 mol%
Albite glass, 12 mol%
Chlorite
Phlogopite
Gibbsite
Brucite
Liquid water
Intensity, a.u.
Raman shift, cm-1
0
1
2
3
4
5
6
2800
3000
3200
3400
3600
3800

Figure 2

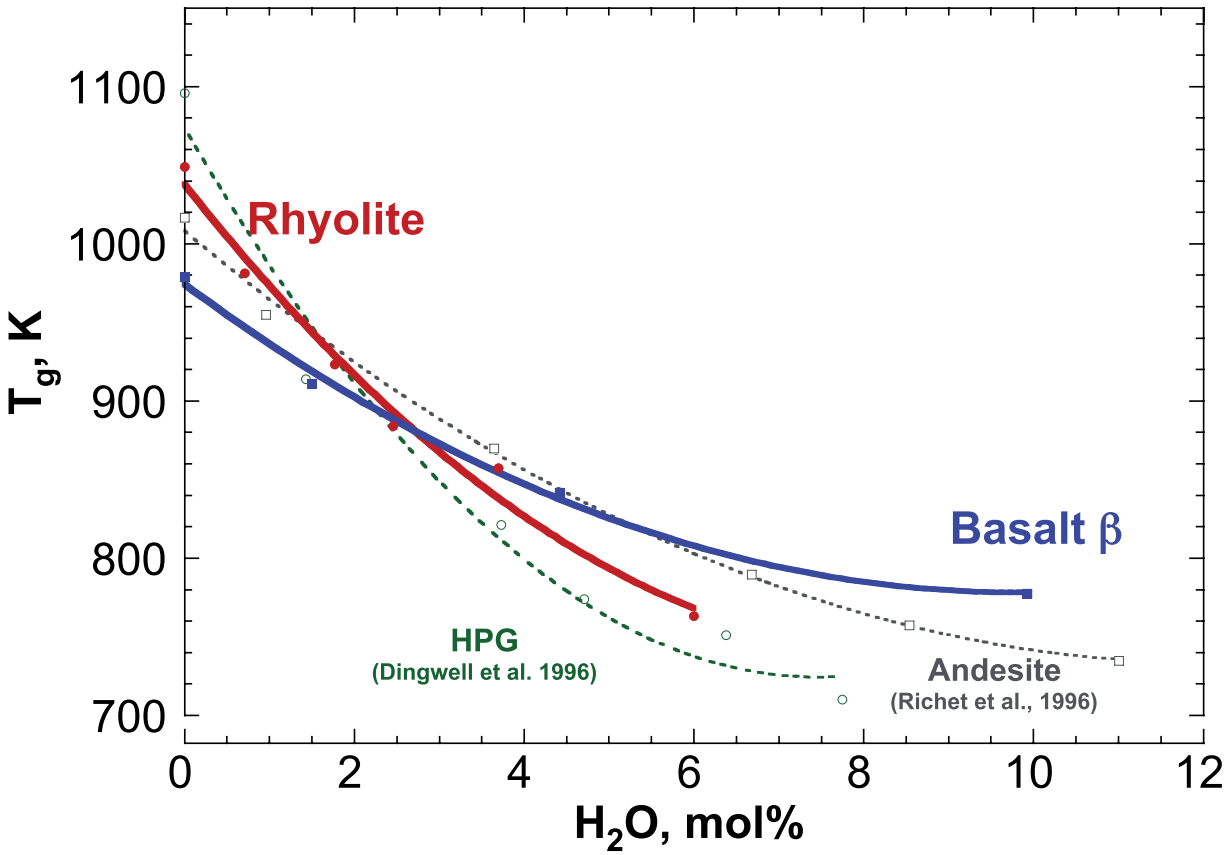

1100
1000
900
800
700
0
2
4
6
8
10
12
T_g, K
H_2O, mol%
Rhyolite
Basalt β
HPG
(Dingwell et al. 1996)
Andesite
(Richet et al., 1996)

Figure 3

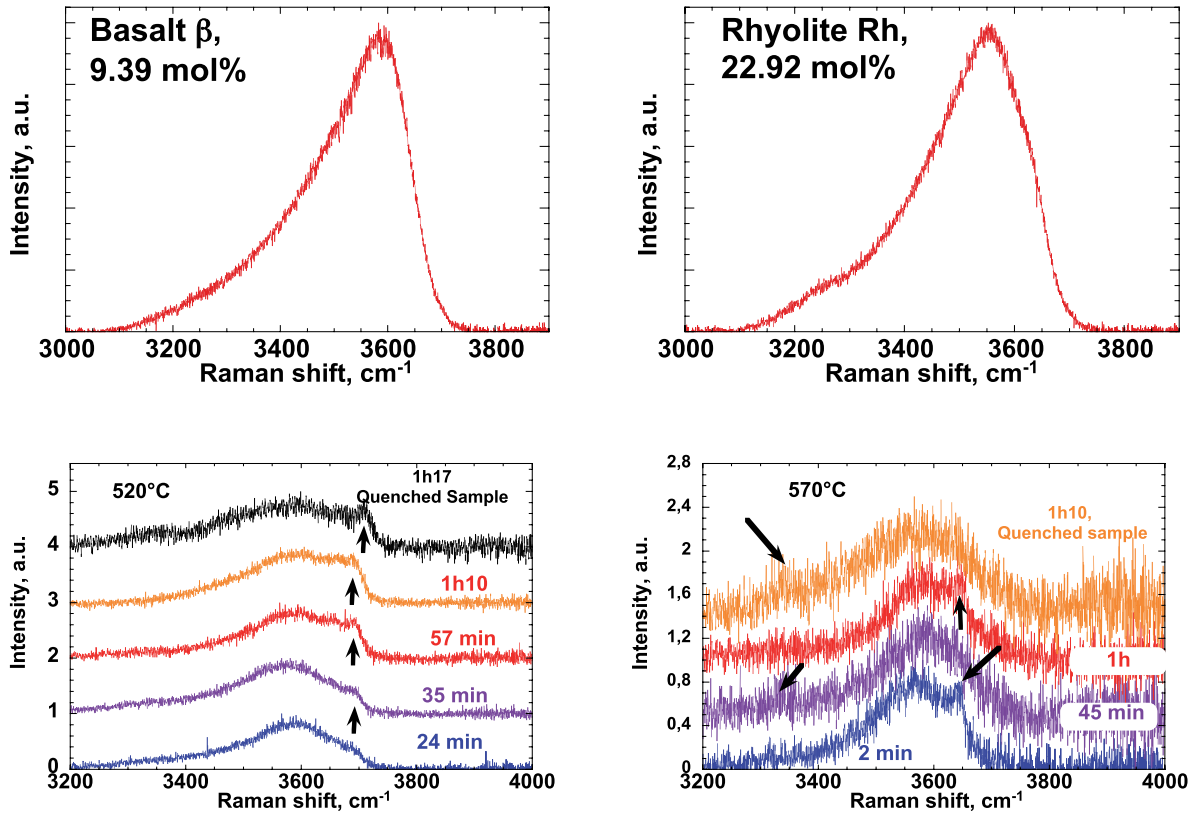

Basalt β,
9.39 mol%
Intensity, a.u.
3000
3200
3400
3600
3800
Raman shift, cm-1
Rhyolite Rh,
22.92 mol%
Intensity, a.u.
3000
3200
3400
3600
3800
Raman shift, cm-1
520°C
1h17
Quenched Sample
1h10
57 min
35 min
24 min
Intensity, a.u.
0
1
2
3
4
5
3200
3400
3600
3800
4000
Raman shift, cm-1
570°C
1h10,
Quenched sample
1h
45 min
2 min
Intensity, a.u.
0
0,4
0,8
1,2
1,6
2
2,4
2,8
3200
3400
3600
3800
4000
Raman shift, cm-1

Figure 4

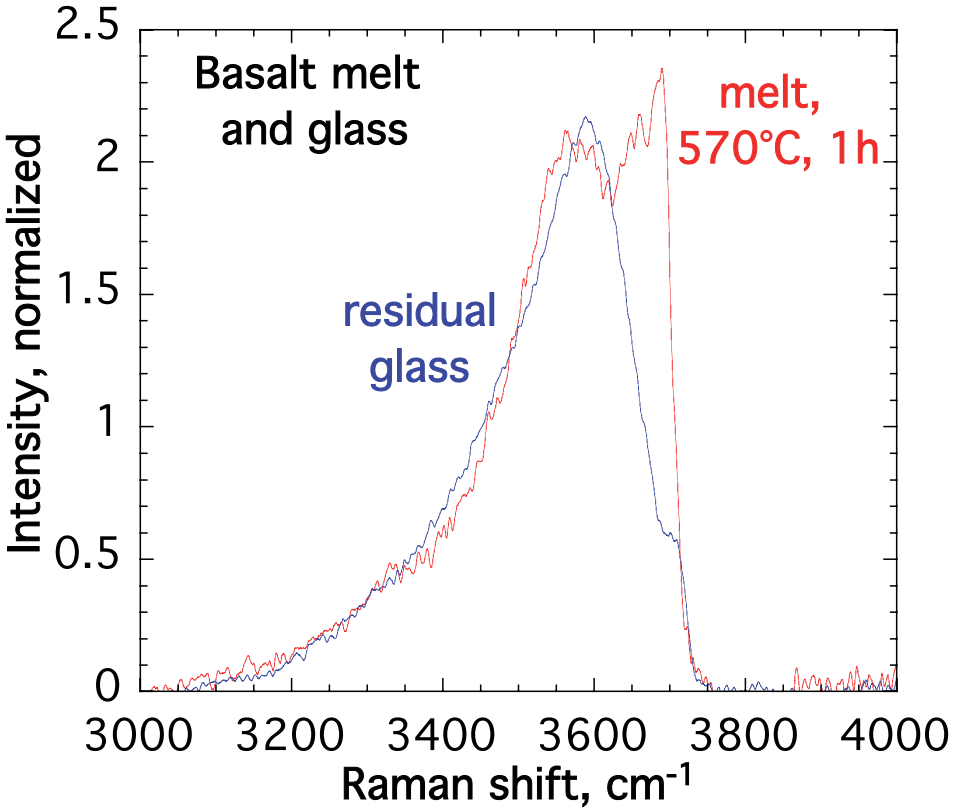

Basalt melt
and glass
melt,
570°C, 1h
residual
glass
Intensity, normalized
2.5
2
1.5
1
0.5
0
3000
3200
3400
3600
3800
4000
Raman shift, cm-1

Figure 5

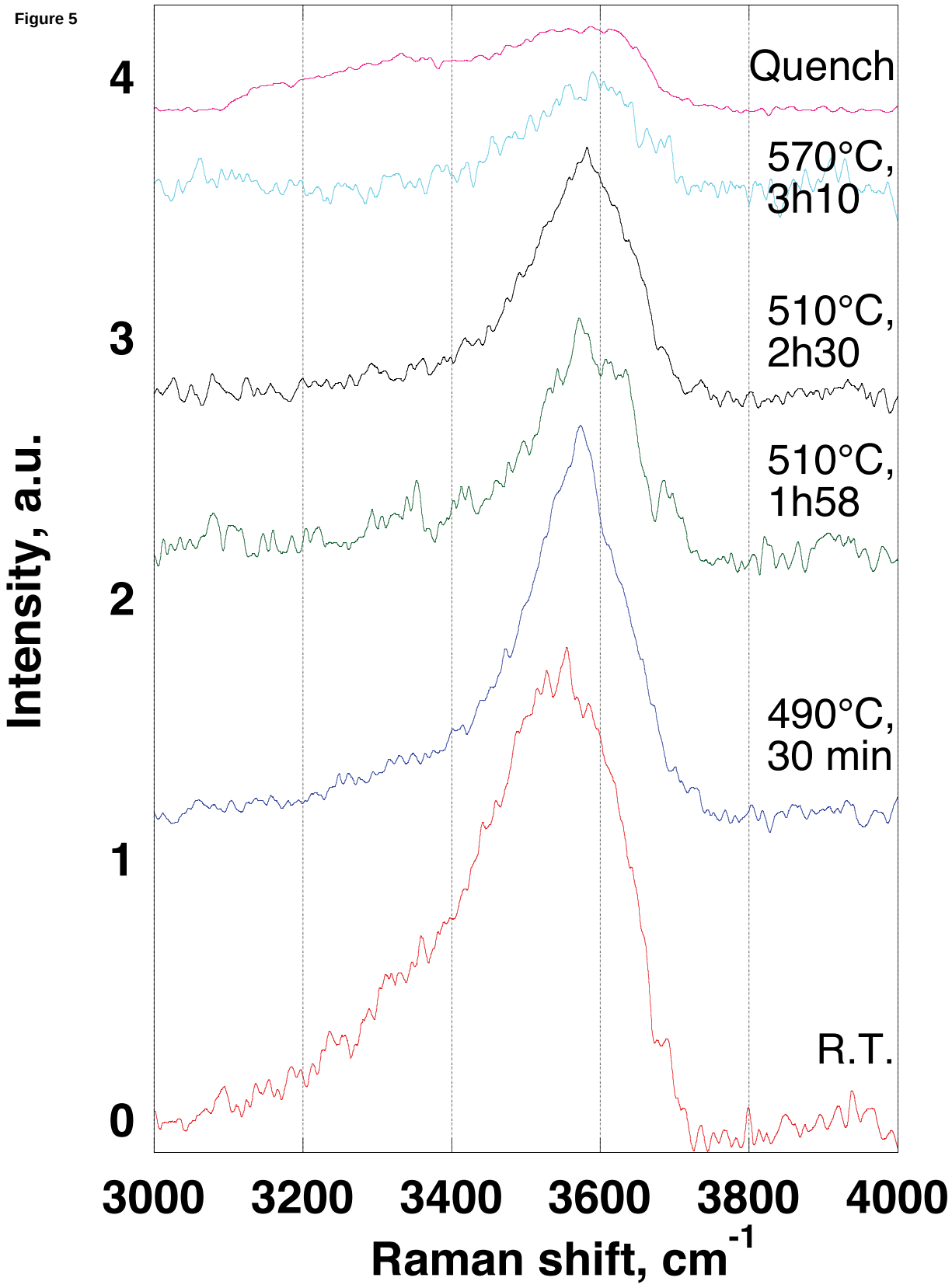

Quench
570°C,
3h10
510°C,
2h30
510°C,
1h58
490°C,
30 min
R.T.
4
3
2
1
0
Intensity, a.u.
3000
3200
3400
3600
3800
4000
Raman shift, cm-1

Figure 6

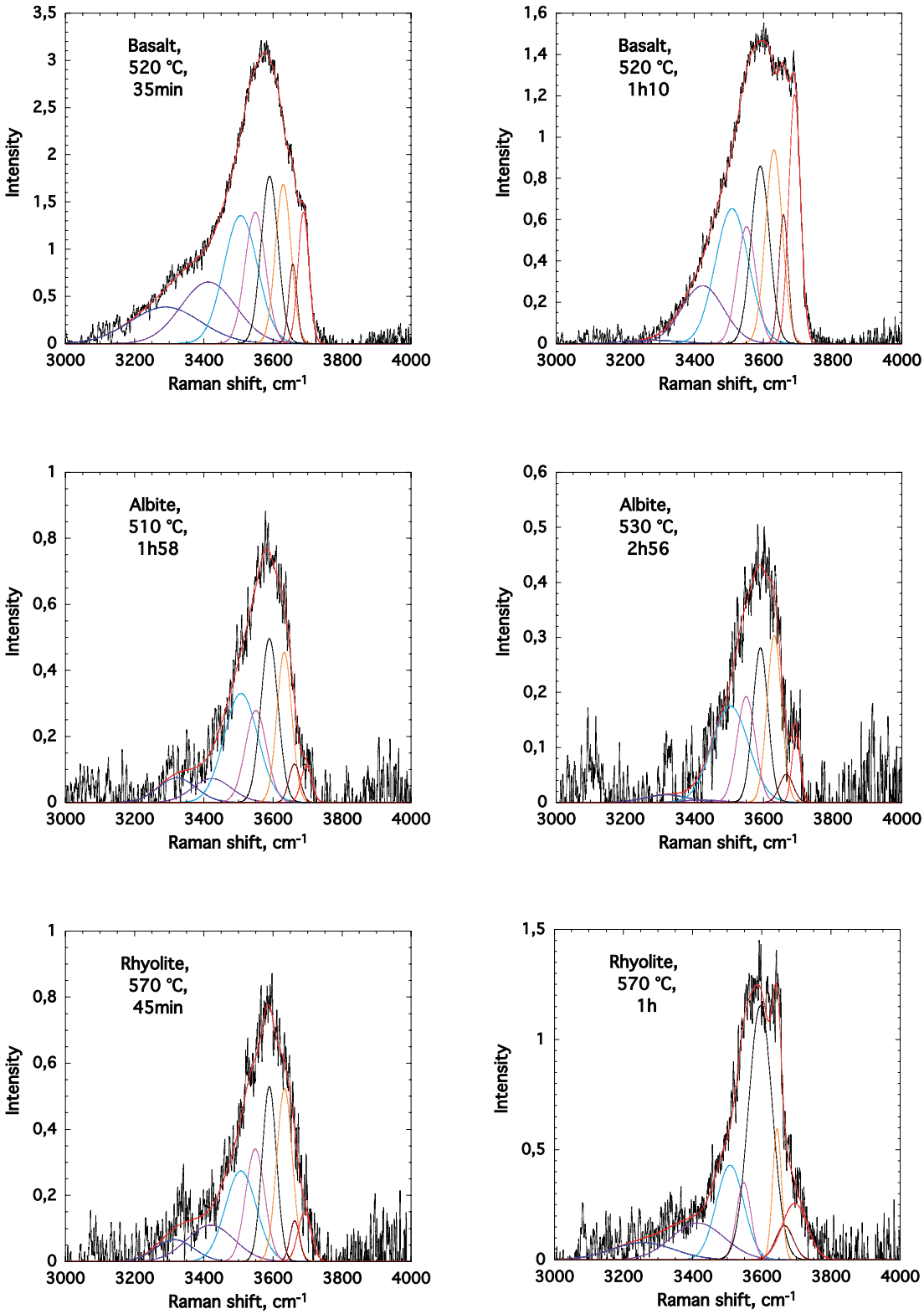

Basalt,
520 °C,
35min
Basalt,
520 °C,
1h10
Albite,
510 °C,
1h58
Albite,
530 °C,
2h56
Rhyolite,
570 °C,
45min
Rhyolite,
570 °C,
1h
Intensity
Raman shift, cm-1

Figure 7

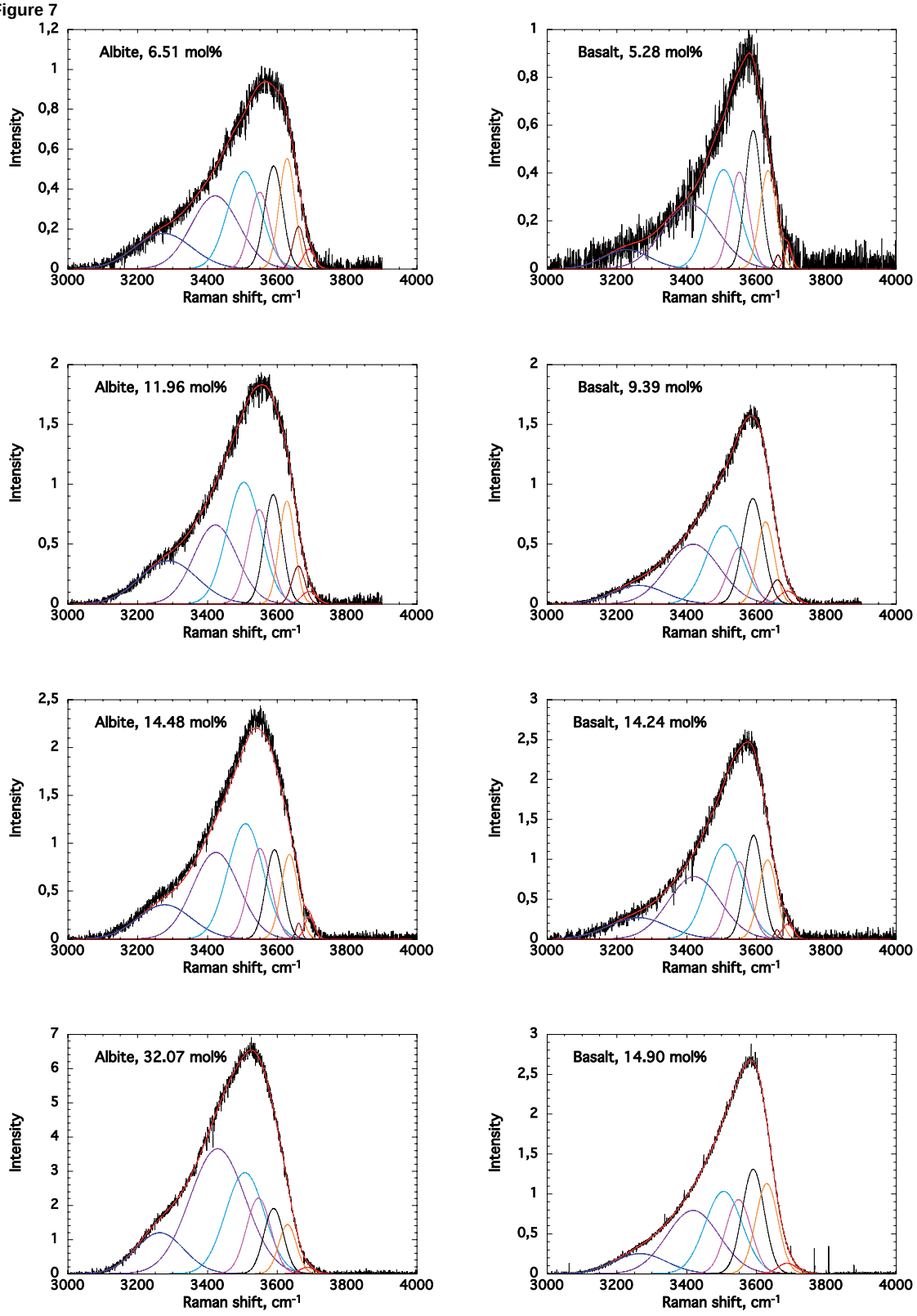

Albite, 6.51 mol%
Basalt, 5.28 mol%
Albite, 11.96 mol%
Basalt, 9.39 mol%
Albite, 14.48 mol%
Basalt, 14.24 mol%
Albite, 32.07 mol%
Basalt, 14.90 mol%
Intensity
Raman shift, cm-1

Figure 8

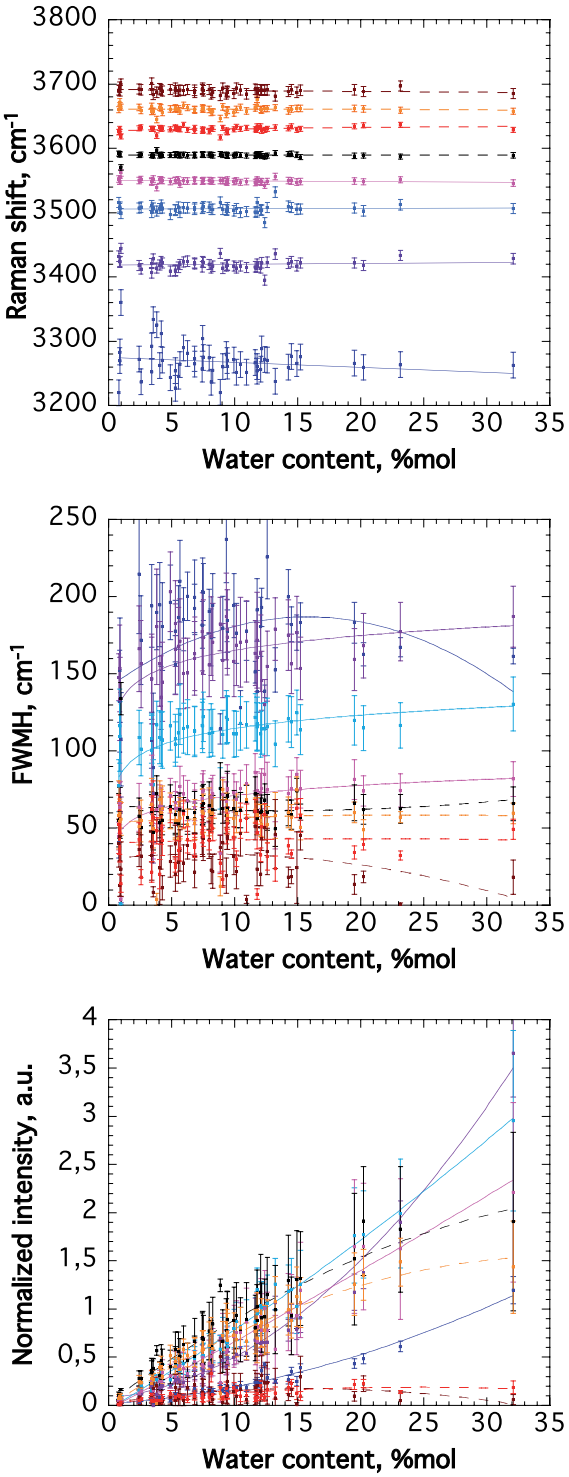

Raman shift, cm-1
3800
3700
3600
3500
3400
3300
3200
0 5 10 15 20 25 30 35
Water content, %mol
FWMH, cm-1
250
200
150
100
50
0
0 5 10 15 20 25 30 35
Water content, %mol
Normalized intensity, a.u.
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0 5 10 15 20 25 30 35
Water content, %mol

Figure 9

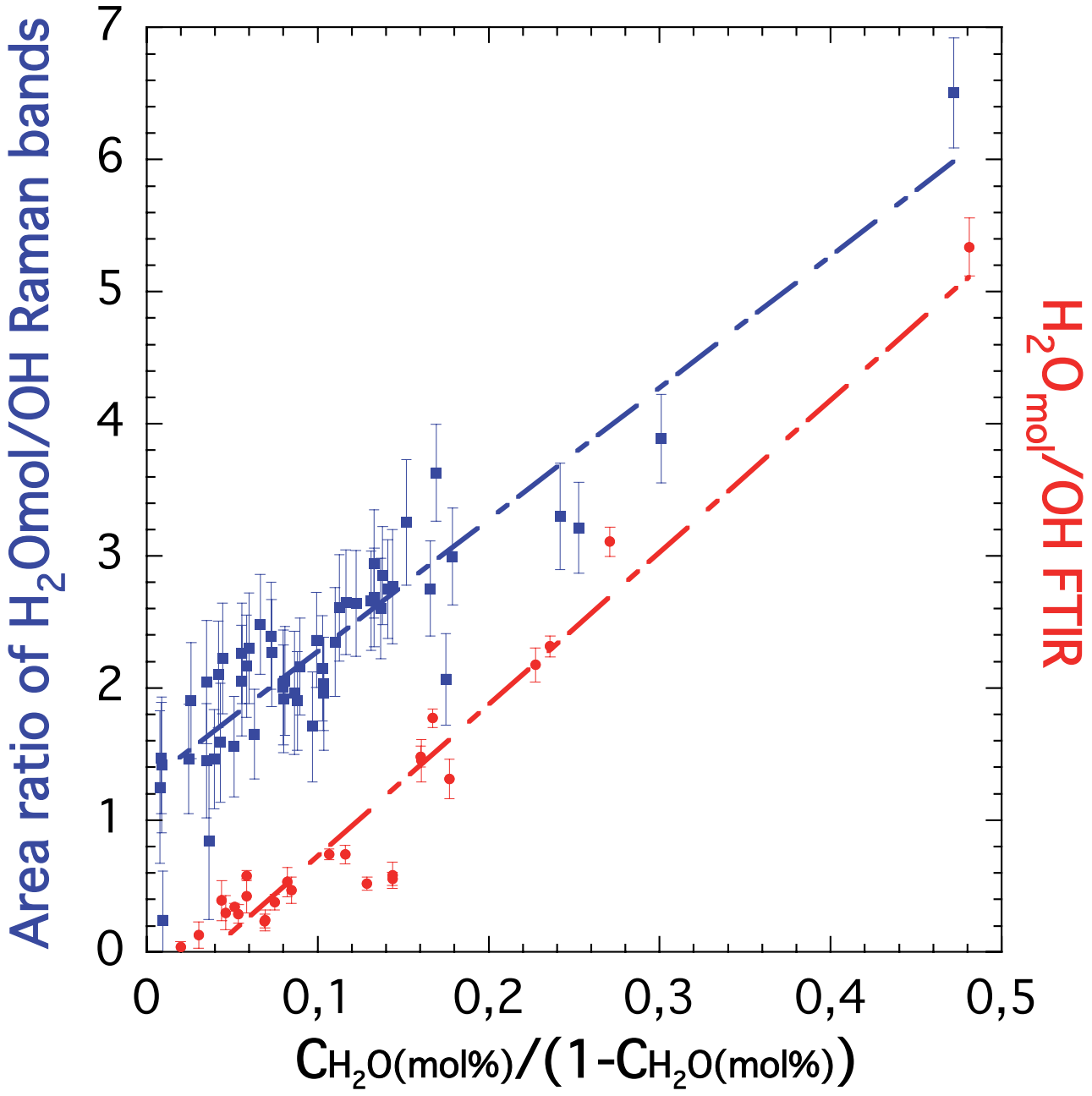
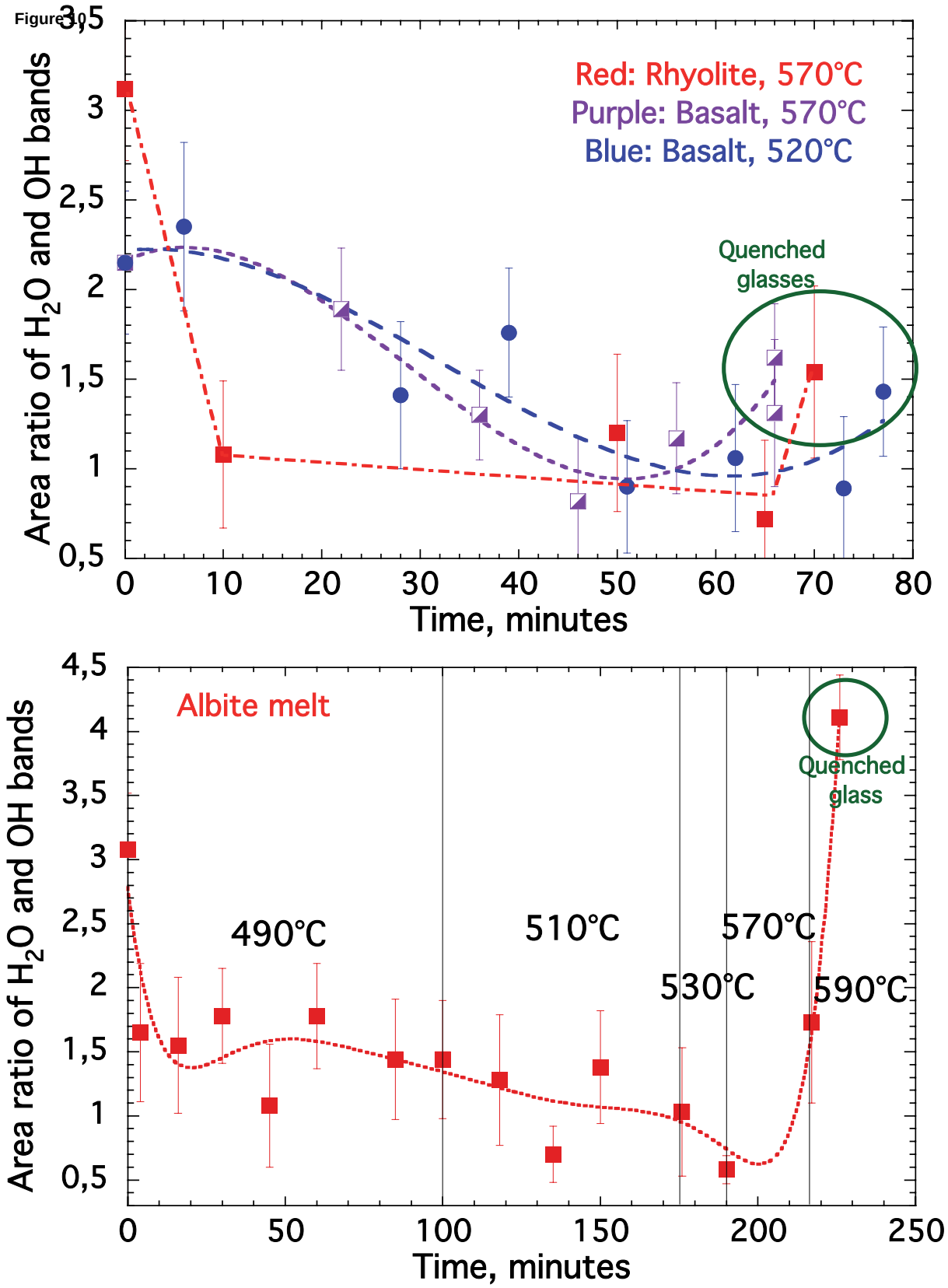

Area ratio of H2Omol/OH Raman bands
H2Omol/OH FTIR
CH2O(mol%)/(1-CH2O(mol%))
0
1
2
3
4
5
6
7
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5

Figure 10


Red: Rhyolite, 570°C
Purple: Basalt, 570°C
Blue: Basalt, 520°C
Quenched glasses
Area ratio of H2O and OH bands
Time, minutes
Albite melt
Quenched glass
490°C
510°C
530°C
570°C
590°C
Area ratio of H2O and OH bands
Time, minutes

8.2.2 Le caractère amphotère de l'eau dans les magmas

Les résultats obtenus par la spectroscopie Raman nous ont permis de différencier différents types de liaisons OH, ainsi que l'évolution de leurs proportions en fonction de la température et de la composition chimique. Nous avons établi un certain nombre de réaction pouvant se produire dans un aluminosilicate fondu hydraté. Dans l'article, nous avons considéré que les réactions suivantes pouvaient se produire dans un silicate fondu :

$$Si - O - Si + H_2O_{mol} \iff 2Si - OH\ , \tag{8.8}$$
$$Si - O - Al + H_2O_{mol} \iff Si - OH + Al - OH\ , \tag{8.9}$$
$$Al - O - Al + H_2O_{mol} \iff 2Al - OH\ , \tag{8.10}$$
$$M - O - M + H_2O_{mol} \iff 2M - OH\ , \tag{8.11}$$
$$Si - O - M + H_2O_{mol} \iff Si - OH + M - OH\ , \tag{8.12}$$
$$Al - O - M + H_2O_{mol} \iff Al - OH + M - OH\ , \tag{8.13}$$

Toutes ces réactions semblent pouvoir se produire dans un aluminosilicate fondu et hydraté. Leurs avancements vont principalement dépendre de la température, et dans une moindre mesure de la composition chimique du liquide. Nous avons vu que nous pouvons alors considérer les réactions suivantes pour décrire l'état du système :

$$H_2O \iff H^+ + OH^-\ , \tag{8.14}$$
$$Si - O^- + H^+ \iff Si - OH\ , \tag{8.15}$$
$$Al - O^- + H^+ \iff Al - OH\ , \tag{8.16}$$
$$M^+ - OH^- \iff M - OH\ . \tag{8.17}$$

Chacune de ces réactions forme des espèces que nous détectons à l'aide de la spectroscopie Raman. Dans la bande Raman de vibration d'étirement des liaisons OH des silicates vitreux, entre 3000 et 4000 cm^{-1}, nous avons attribué les pics vers 3590, 3661 et 3690 cm^{-1} comme provenant des espèces Si-**OH** et Al-**OH** ([2]) (voir sous-section 8.2.1). Le pic vers 3630 cm^{-1} semble, quant à lui, provenir de groupements OH relativement « libres », *id est* ne formant que de très faibles liaisons hydrogènes avec leurs environnements. Les trois premières bandes vers 3260, 3420 et 3505 cm^{-1} proviennent des vibrations OH dans les espèces H_2O_{mol}. Nous avons indiqué dans la sous-section 8.2.1 que, pour calculer la spéciation de l'eau, nous avons inclu la bande à 3550 cm^{-1} avec les autres bandes reliées aux vibrations des H_2O_{mol}. Cette bande semble résulter d'interaction H-**OH**$\cdots$OM. Elle marque en réalité l'évolution de la réaction 8.14 vers la réaction 8.17.

À partir du modèle acido-basique et de ses extensions récentes (Ottonello, 2001a; Moretti, 2005 et références citées), il est possible de recalculer les proportions d'ions H^+ (espèces T-OH) et OH^-

2. Dans la suite et pour garder la consistance avec l'article, le groupement OH impliqué dans la vibration décrite sera en gras dans le texte, - représente une liaison ionocovalente et $\cdots$ représente une liaison faible, de type hydrogène.

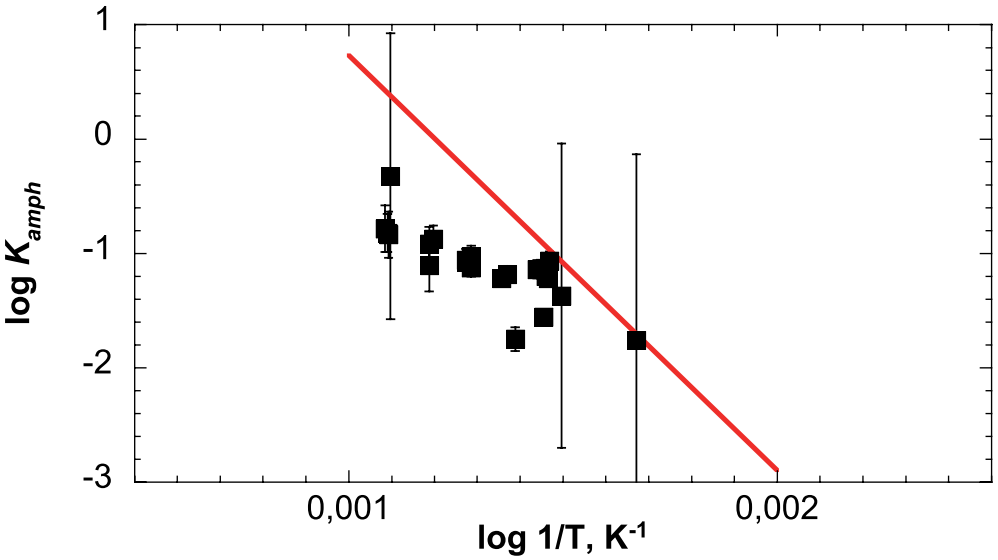


FIGURE 8.3: K_{amph} en fonction de la température (K^{-1}). Trait rouge : modèle de Moretti et al. (2012), basé sur la spectroscopie FTIR ; carrés noirs : valeurs déterminées à l'aide de l'équation 8.20.

(hydroxiles libres, espèces M-OH) à partir des données de spectroscopie infrarouge (voir l'article de Moretti et al. [2012] en annexe). On peut ainsi calculer la constante d'équilibre de la réaction 8.14 comme étant égale à :

$$\log K_{amph} = 4.359 - 3629.59/T \,, \tag{8.18}$$

avec T la température en Kelvin. Je rappelle au lecteur que cette constante a été déterminée à partir d'un jeu de données de spectroscopie FTIR obtenu sur des verres. Les données Raman permettent de distinguer les différentes liaisons T-**OH**, M-**OH** et H-**OH** présentent dans les verres, et donc les ions H^+ (pics à 3590, 3661 et 3690 cm^{-1}), OH^- (pics à 3550 et 3630 cm^{-1}) et les molécules H_2O_{mol} (pics à 3260, 3420 et 3505 cm^{-1}). Nous pouvons alors directement calculer K_{amph} d'après :

$$K_{amph} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O_{mol}]} \,, \tag{8.19}$$

$$= \frac{(A_{3590} + A_{3670} + A_{3700}) \times (A_{3550} + A_{3630})}{(A_{3260} + A_{3410} + A_{3510})} \,, \tag{8.20}$$

avec A_{3xxx} les aires des différents pics Raman présents dans la bande de l'eau (voir sous-section 8.2.1). Dans l'équation 8.20, on remarquera que nous avons considéré la bande à 3550 cm^{-1} comme marquant la présence de groupements OH^-. Cette bande est sensible à l'interaction entre les molécules H_2O et les espèces métalliques, et donc à l'évolution de la réaction 8.17. Il semble donc ici plus approprié de la considérer comme enregistrant le signal de groupements OH « libres », bien que dans le verre ce signal soit fortement influencé par H_2O_{mol}.

En connaissant la température de transition vitreuse des verres, nous pouvons reporter les constantes d'équilibres K_{amph} mesurées par la spectroscopie Raman en fonction de 1/T. Nous connaîtrons ainsi

la variation de K_{amph} en fonction de la température. Les Tg des verres de basalte β hydratés sont présentées dans la figure 1 de l'article de la sous-section 8.2.1. Nous avons aussi mesuré la viscosité du verre DG (voir sections précédentes), nous connaissons donc sa Tg. Nous avons déterminé celles des verres d'albite hydraté à partir des mesures de Whittington et al. (2009). À ces données, nous pouvons rajouter celles des deux verres DK89, dont les Tg sont données dans Whittington et al. (2004). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 8.3. On remarque que les constantes K_{amph} mesurées par la spectroscopie Raman sont inférieures à celles prédites par le modèle à une température donnée. Nous avons vu dans la sous-section 8.2.1 que la spectroscopie Raman surestime le rapport H_2O_{mol}/OH^* (avec OH* la somme de tous les groupes OH) par rapport à la spectroscopie FTIR. Le modèle de Moretti et al. (2012) étant basé sur la spectroscopie FTIR, ceci peut expliquer le décalage observé sur la figure 8.3. L'accord entre les données Raman et le modèle est donc relativement bon, compte tenu des erreurs affectant les deux.

Les résultats présentés confirment donc le très fort contrôle de la température sur la constante d'équilibre de la réaction 8.14. Ceci explique la relation unique entre H_2O_{mol}/OH^* et $\%H_2O$ (mol ou wt), indépendante de la composition chimique. Cette dernière joue un rôle plus important à haute température, et surtout sur la répartition des ions H^+ et des molécules OH^- entre les différents ions formateurs et modificateurs de réseau.

Ces résultats ont été présentés dans un article soumis à l'European Journal of Mineralogy, Le Losq C., Moretti R., Neuville D. R., 2012 (Voir annexes).

8.3 Conclusion

Les travaux effectués au cours de cette thèse montrent l'intérêt et la puissance de la spectroscopie Raman pour l'étude de l'eau dissoute dans les silicates fondus et vitreux. Cette spectroscopie permet d'effectuer des analyses non destructives et de quantifier la teneur en eau de verres volcaniques ou industriels. L'absence de préparation des échantillons permet d'effectuer des analyses de manière relativement rapide. Sa grande précision spatiale est, de plus, un autre atout pour l'étude d'inclusions vitreuses. Les derniers développements que nous avons effectué nous permettent maintenant de calculer la spéciation de l'eau au sein des silicates vitreux et fondus. Les résultats obtenus montrent que l'eau est liée différemment au réseau aluminosilicaté, en fonction de la composition chimique de ce dernier. De plus, la déconvolution des spectres Raman permet de recalculer la constante d'équilibre de la réaction amphotère de l'eau au sein des silicates fondus. Nous pouvons maintenant voir qu'en mesurant la spéciation de l'eau dans une inclusion vitreuse par exemple, il serait possible théoriquement de recalculer sa température de trempe, à partir des données présentées dans la figure 8.3. Les erreurs affectant ces dernières sont cependant encore assez importantes. Afin d'obtenir des estimations plus précises, il serait nécessaire d'agrandir le jeu de données de verres hydratés dont nous connaîssons la température de transition vitreuse.

La température contrôle fortement les processus de réactions entre l'eau et le réseau aluminosilicaté fondu d'un magma. D'après le modèle que nous avons proposé, la diffusion de l'eau serait favorisée par la présence de chenaux. Ceci permettrait d'expliquer certains résultats, comme par exemple les observations effectuées sur l'albite $NaAlSi_3O_8$ vitreuse. En effet, les résultats des études RMN de Kohn

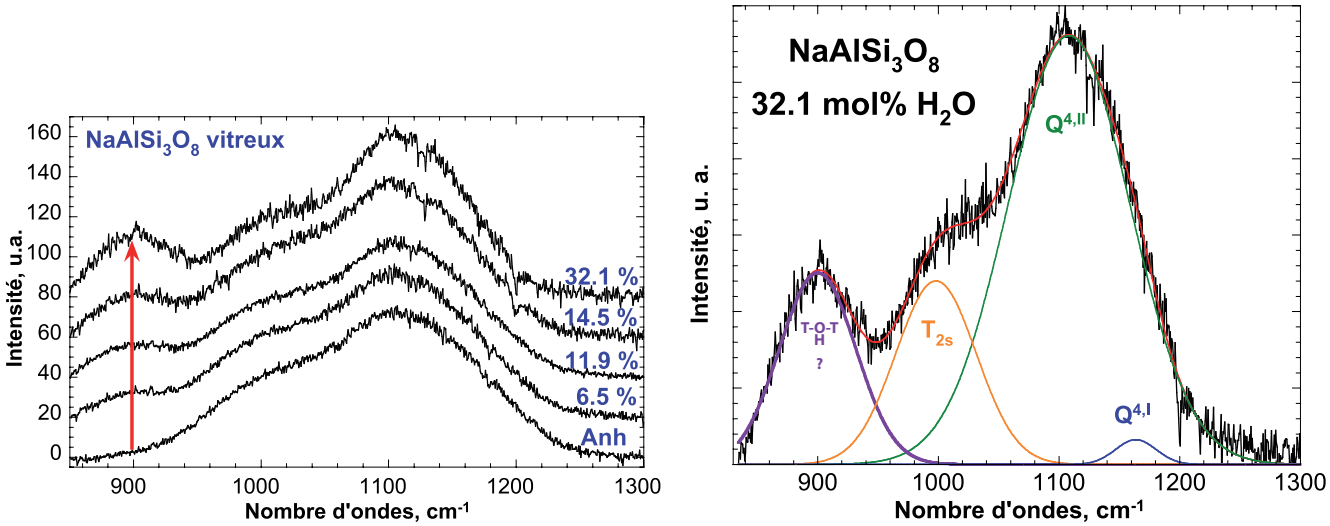


FIGURE 8.4: a) Bande T-O des spectres Raman des verres d'albite hydratés (spectres traités avec le processus décrit dans la sous-section 8.1.2). La teneur en eau est indiquée sur la droite en mol%. La flèche rouge marque la présence d'une bande vers 900 cm^{-1} dans les verres hydratés. b) déconvolution de la bande T-O : seule une quatrième bande est nécessaire (voir chapitre 4 par exemple pour une discussion à propos des attributions des bandes T_{2s}, $Q^{4,II}$ et $Q^{4,I}$)

et al. (1989; 1992; 1998) montrent que l'eau affecte très peu le réseau aluminosilicaté, et interagit principalement avec les cations Na^+. Cette observation est relativement inattendue, étant donné le degré de polymérisation très élevé de ce verre (Seifert *et al.* , 1982; Sharma *et al.* , 1985; Neuville & Mysen, 1996; Toplis *et al.* , 1997b), qui impliquerait idéalement un fort impact de l'eau sur son réseau d'après la réaction 8.15. Nos analyses Raman semblent confirmer les résultats RMN. La bande de vibration T-O vers 1100 cm^{-1} n'est en effet que très peu affectée par la présence d'eau (Fig. 8.4). On remarque en revanche qu'un pic vers 900 cm^{-1} grandit fortement lorsque la teneur en eau du verre d'albite $NaAlSi_3O_8$ augmente. La présence de ce pic est confirmé par la déconvolution des spectres, qui, de plus, montre qu'aucun signal d'espèces Q^2 et Q^3 est présent, et ce même à des concentrations en eau élevées (Fig. 8.4b).

Nous avons effectué les mêmes observations à haute température : la forme de la bande T-O, et en général de la partie silicaté, du spectre Raman de l'albite fondue reste relativement semblable entre produits hydratés et anhydres, à l'exception de la présence du signal vers 900 cm^{-1}. Ce pic pourrait provenir à priori soit des vibrations de liaisons T-O-H, ou bien de vibrations T-NBO. D'après Mysen et Virgo (1986b), la première hypothèse n'est pas probable, car la substitution de H par D ne déplace pas la fréquence de cette bande. De plus, la bande Si-OH est située à une fréquence de 970 cm^{-1} dans la silice pure (voir Mysen & Virgo, 1986a,b et références citées). L'attribution de cette bande à des vibrations T-NBO a été proposée par Mysen et al. (1980a). Ceci expliquerait la sensibité de cette bande à la teneur en eau et au rapport Si/Al (Mysen *et al.* , 1980a). Toutefois, cette hypothèse implique l'apparition de NBOs dans le réseau, non couplés avec les H^+, lorsque l'on augmente la teneur en eau. Cette interprétation est quelque peu discutable, si l'on assume que la formation des NBOs est

assurée par les équilibres 8.15 et 8.16. De plus, la fréquence de vibration de ces T-NBO, apparemment non affectée par l'H^+, ne correspond pas aux fréquences des Q^2 ou Q^3 usuellement observées ($\sim$ 950 et 1100 cm^{-1} à ces teneurs en SiO_2, voir par exemple Mysen *et al.* , 1982). Une autre hypothèse a été proposée par Kohn et al. (1992). D'après eux, cette bande pourrait provenir de liaisons $Si - \underset{H}{O} - Al$, où l'$H^+$ protonise la liaison T-O-T. Ceci expliquerait à la fois la sensibité de cette bande à la teneur en eau et au rapport Si/Al, mais aussi le fait que le reste de la partie silicaté des spectres Raman du verre d'albite évolue peu en fonction de la teneur en eau.

Dans tous les cas, l'apparition d'une bande précise, impliquant un environnement défini des molécules formées lors de l'ajout d'eau, semble renforcer l'hypothèse de la présence de l'eau dans des chenaux proche de la Tg, que nous avons proposé dans l'article de la sous-section 8.2.1. Le cas de l'albite est cependant très particulier, puisque dans ce verre (ou liquide), tous les Na^+ jouent un rôle de compensateur de charge. Un autre mécanisme de dissolution de l'eau peut alors être proposé pour le tectosilicate $NaAlSi_3O_8$. Si l'on note - - une interaction entre les compensateurs de charge et les tétraèdres $[AlO_4]^-$, on peut donc écrire l'équilibre de dissolution de l'eau dans l'albite vitreuse et fondue d'après :

$$Si\text{–}O\text{–}Al - -Na + H_2O = Si\text{–}\underset{H}{O}\text{–}Al + NaOH. \tag{8.21}$$

L'avancement de cette réaction implique la dissolution de H_2O en ses produits ioniques H^+ et OH^-, et donc est contrôlé par la réaction amphotère de l'eau. D'après Kohn et al. (1992), les différences entre les forces de champ ionique de l'H^+ et du Na^+, jouant un rôle très fort sur les propriétés rhéologiques des aluminosilicates (voir discussion du chapitre 6), pourraient alors expliquer la forte influence de l'eau sur la viscosité dans le cas de l'albite fondue. L'occurence de cette réaction n'est néanmoins pas soutenue par les travaux de Xue et Kanzaki (2006) et Xue (2009) par exemple, qui ont bien montré, grâce des expériences de RMN 1D de l'^1H et 2D de ^{27}Al-^1H et ^{29}Si-^1H, l'existence de liaisons Si-OH et Al-OH, avec le Si ou l'Al en espèces Q^3, dans des tectosilicates de Na, K ou Ca.

Sur la figure 8.3, où la relation $K_{amph} = f(T)$ est représentée, les données de l'albite vitreuse et des basaltes peralcalins vitreux ne forment qu'une seule tendance. Les résultats obtenus confirment donc que le caratère amphotère de l'eau est en premier lieu très fortement dépendant de la température, et contrôle la proportion H_2O_{mol}/OH dans les silicates fondus et vitreux. La composition chimique des silicates fondus ne va jouer qu'après la dissociation de l'eau en ses produits ioniques H^+ et OH^-.

La réaction 8.21 pourrait potentiellement s'ajouter à celles que nous avons écrites dans la section 8.2, pour décrire la réaction de H_2O avec un cation compensateur de charge. Nous rappelons toutefois que l'albite vitreuse est un cas très particulier, et il est nécessaire de vérifier si la réaction 8.21 joue un rôle important dans les compositions peralcalines, plus représentatives des compositions naturelles, où les cations métalliques sont compensateurs de charge et modificateurs de réseau.

Les réactions proposés au cours de ce chapitre entre l'eau et les silicates fondus et vitreux peuvent rendre compte des processus de diffusion, de solubilité et d'exsolution de l'eau, ainsi que de son effet dépolymérisant. Par exemple, à basse température, proche de la Tg, plus la teneur en silice est élevée et plus la diffusivité de l'eau est élevée (voir figure 7 de Behrens & Zhang, 2009 par exemple ; Baker *et al.* , 2005). L'eau diffuse principalement sous la forme H_2O_{mol} dans les silicates vitreux et fondus

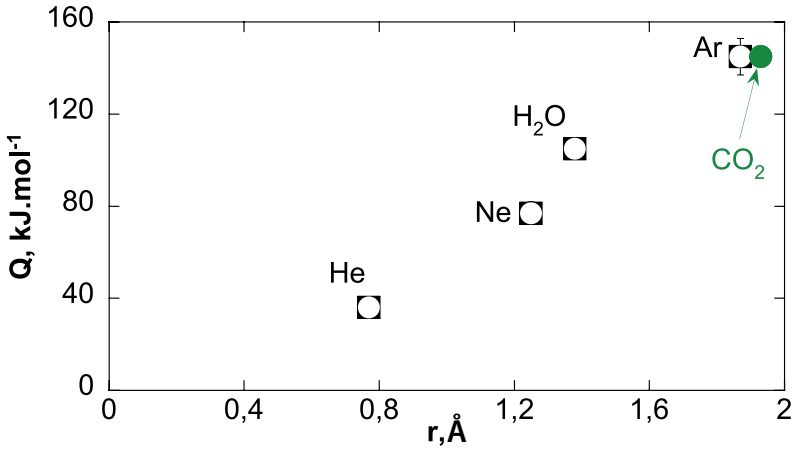


FIGURE 8.5: Diagramme illustrant la corrélation entre le rayon atomique ou moléculaire des gaz rares, de l'eau et du CO_2, et les énergies d'activations de leurs diffusions dans un verre rhyolitique. Figure refaite d'après Watson (1994).

(Behrens *et al.* , 2007). Dans un basalte, où il y a une forte proportion de cations alcalins et/ou alcalino-terreux modificateurs de réseau, les molécules d'eau vont diffuser « lentement » du fait du faible volume libre disponible pour leur diffusion [3], et les ions H^+ et OH^- vont potentiellement interagir fortement avec les cations metallique par le biais de la réaction 8.17. Dans les verres riches en silice, où peu de cations metalliques sont présents, la diffusion de l'eau H_2O_{mol} va être favorisée par le volume libre alors plus élevé. Les ions H^+ et OH^-, formés par la réaction amphotérique de l'eau, vont interagir avec les liaisons Si-O-Si et les casser d'après la réaction 8.15. Cette vision des relations entre eau et structure expliquerait l'effet moins fort de l'eau sur la viscosité des basaltes que sur celle des rhyolites (figure 2 de l'article de la sous-section 8.2.1).

La présence potentielle de chenaux d'alcalins dans les aluminosilicates fondus très polymérisés pourrait influencer la diffusion de l'eau H_2O_{mol}. En effet, dans les verres rhyolitiques, les molécules H_2O_{mol} semblent diffuser à la manière d'un gaz rare, comme le suggère la figure 8.5. On observe une relation linéaire entre les énergies d'activation de la diffusion des gaz He, Ne et Ar et de l'eau H_2O_{mol} et les rayons des différentes molécules (Fig. 8.5 ; Watson, 1994 et références citées).

Or, la diffusion de l'Ar est plus rapide dans l'orthose ($KAlSi_3O_8$) vitreuse que dans l'albite ($NaAlSi_3O_8$) vitreuse (Carroll, 1991). D'après nos données, le K^+ semble présent dans des chenaux dans l'orthose vitreuse (voir chapitre 5). La diffusivité plus rapide de l'Ar peut alors s'expliquer par le fait que ce gaz, qui possède un rayon moléculaire légèrement supérieur à celui du du K^+ (Watson, 1994), emprunte ces chenaux pour diffuser. Comme les molécules H_2O_{mol} semblent se comporter comme un gaz rare, la présence de chenaux augmenterait alors potentiellement leur vitesse de diffusion. Il serait intéressant d'effectuer une étude de la diffusion de l'eau dans les verres $KAlSiO_4$ et $NaAlSiO_4$ à basses températures et proche de la Tg pour confirmer ceci.

Le rapport K/(K+Na), en influençant la structure du réseau, va dans tous les cas avoir une influence sur la diffusivité des gaz rares et de l'eau. La solubilité de l'eau est également dépendante de ce rapport

3. On pourra voir par exemple l'effet du volume libre sur la diffusion des gaz rares dans l'étude de Guillot & Sator (2012).

d'après la revue de McMillan & Holloway (1987) : elle est plus faible dans l'orthose vitreuse que dans l'albite vitreuse par exemple. Les changements structuraux lors des variations du rapport K/(K+Na) dans les magmas alcalins peuvent donc induire, en plus d'un changement de la rhéologie du liquide, des variations de la solubilité et de la diffusivité des éléments volatils comme l'eau et les gaz rares. Ces phénomènes sont potentiellement à considérer lors de l'étude des magmas alcalins.

À retenir :

- La spectroscopie Raman permet de quantifier la teneur en eau, et sa spéciation, d'un aluminosilicate vitreux ou fondus, à l'aide d'une calibration indépendante de la composition chimique du produit étudié. Les applications de cette technique sont très intéressantes pour l'étude des inclusions vitreuses et des verres volcaniques.
- Les proportions d'H_2O et d'OH dissous dans un silicate fondu dépendent de la constante d'équilibre de la réaction amphotère de l'eau, $H_2O \longleftrightarrow OH^- + H^+$, qui est controlée principalement par la température.
- La spectroscopie Raman permet de discriminer les différentes liaisons Si-OH, Al-OH, M-OH (avec M un cation métallique) et de calculer la constante d'équilibre de la réaction amphotère de l'eau.
- La présence d'eau dans les chenaux nanométriques des magmas alcalins riches en silice pourrait expliquer une partie des données expérimentales de diffusivité et de solubilité de l'eau.

9 De l'aluminosilicate fondu « simple » aux magmas naturels

Les premiers chapitres nous ont donné des connaissances sur la structure et les propriétés rhéologiques des aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux. Ces nouvelles données ont un impact particulier sur la compréhension des magmas rhyolitiques alcalins, très différenciés, pouvant presque être assimilés à des systèmes simples en premier lieu. Nous verrons dans une première partie un tel exemple, par le biais de l'étude des laves de l'éruption de 3.1 Ma du Mont-Dore. Nous parlerons ensuite de l'éruption de 79 AD du Vésuve. Nous établirons un modèle de viscosité du magma, apportant ainsi des contraintes sur sa rhéologie au moment de l'éruption. En prenant en compte les mesures par spectrométrie Raman de la concentration et de la spéciation de l'eau dans les ponces, nous discuterons du mécanisme ayant mené à la fragmentation de la phonolite du Vésuve. Nous terminerons ensuite ce chapitre en regardant les données obtenus sur l'Erebus. Nous discuterons alors les liens entre le dégazage, la mobilité du magma et la possibilité de sa convection entre le lac de lave et le réservoir magmatique.

9.1 Le Mont-Dore

L'éruption de 3.1 Ma du Mont-Dore, MD (France) a produit environ 5 à 7 km^3 d'équivalent roche dense de matériel ignimbritique (volume du matériel pyroclastique $\geq$ 11 km^3 ; Pastre & Cantagrel, 2001), soit un volume légèrement inférieur par exemple à celui produit par l'éruption de 1991 du Pinatubo (Indonésie).

FIGURE 9.1: Photo de l'affleurement de ponces visible à la sortie de Rochefort-Montagne. L'arbre en haut à gauche, haut d'environ 5 mètres, donne l'échelle. La végétation repoussant au pied de l'affleurement en cache une bonne partie sur cette photo.

Cette éruption a vidangé le réservoir magmatique et a provoqué un effondrement de son toit, créant ainsi la caldeira de la Haute Dordogne. C'est une vaste dépression de 250 mètres de profondeur et de 5 Km de diamètre. Elle a ensuite été remplie par les produits des phases éruptives plus récentes. On peut voir au niveau de La Bourboule (France) une des failles ayant jouée lors de l'effondrement. Les dépôts cendro-ponceux de la Grande Nappe forment une couche d'une dizaine de mètres de puissance, très claire et très friable, riche en fragments de ponces aphyriques centimétriques (Figs. 9.1 et 9.3a). Plusieurs sites d'affleurement de la Grande Nappe existent. Les échantillons que nous avons récupéré proviennent des localités de Farges, Gratade et Rochefort-Montagne (Fig. 9.2). Nous avons prêté particulièrement attention à prélever des ponces non friables, très bien préservées.

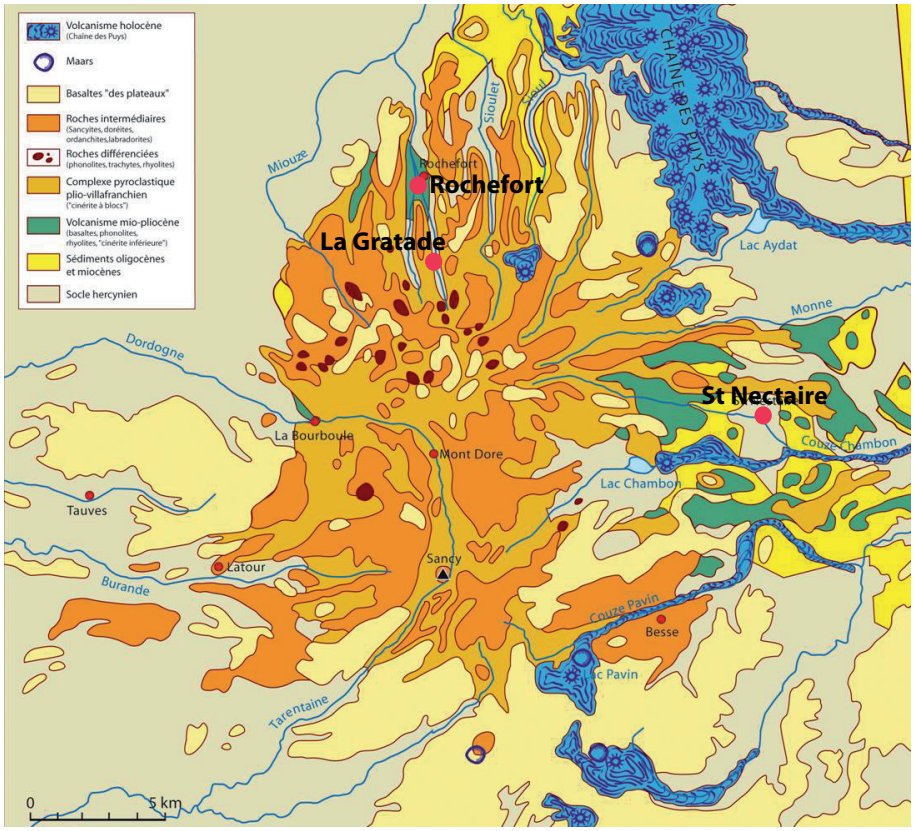
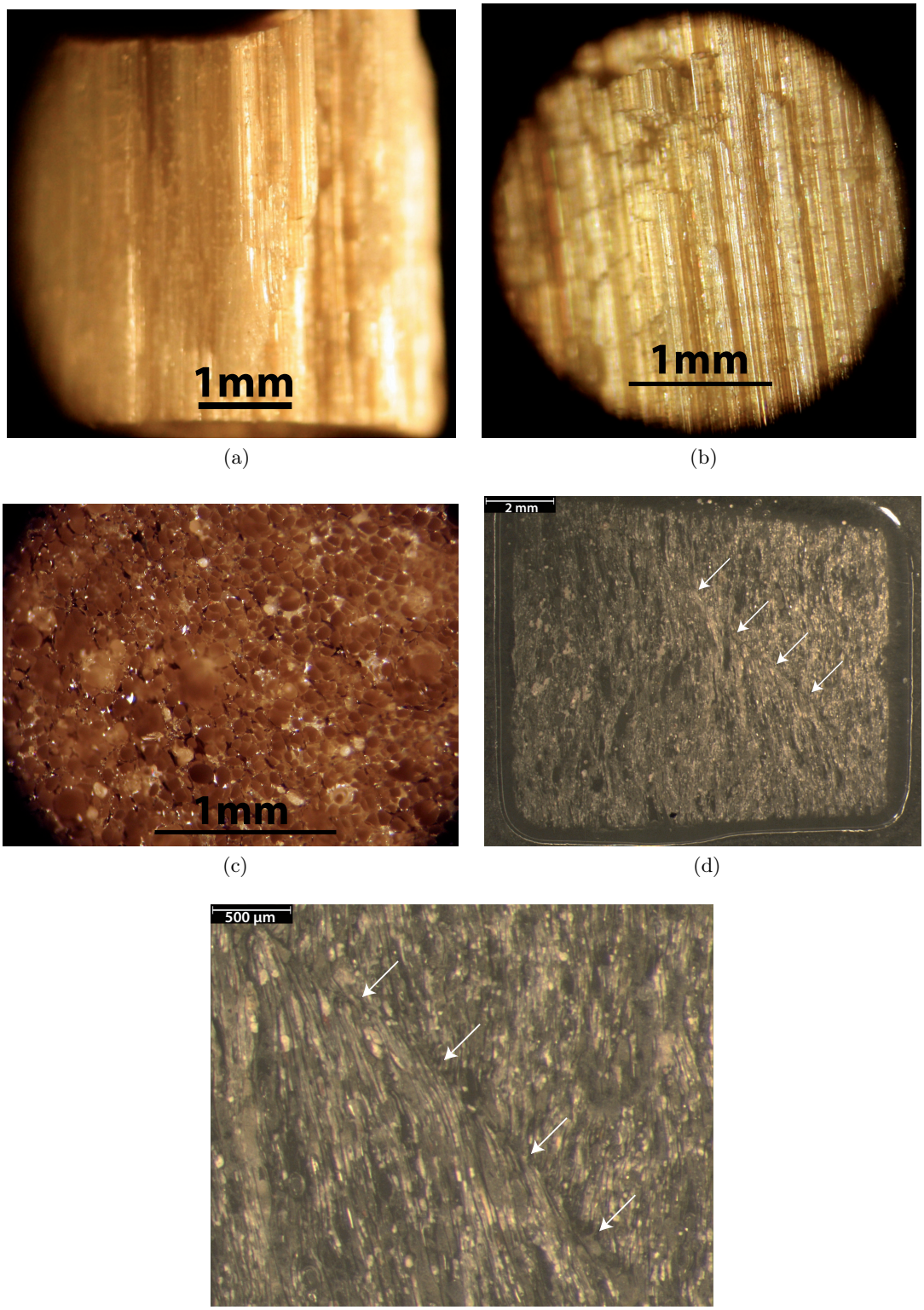


FIGURE 9.2: Carte géologique simplifiée du massif du Mont-Dore. Les sites d'échantillonnage des ponces de la Grande Nappe de Rochefort (sortie de Rochefort-Montagne), La Gratade (sur la D80 au sud de Rochefort) et Farges (à proximité de St Nectaire) sont indiqués sur la carte par les gros ronds rouges. Modifié d'après Richet (2003).

Les ponces du Mont Dore contiennent entre 30 et 60 vol% de bulles, et la porosité est en majorité ouverte (Tableau 9.1). Elles sont composées en majorité de verres, la fraction cristalline observée étant de quelques pour-cents tout au plus. Le verre de ces ponces a une composition rhyolitique riche en éléments alcalins (voir 3.2, chapitre 3). Les bulles sont extrèmement allongées, formant des fibres creuses, striées sur leur longueur (Fig. 9.3b). En coupe (perpendiculairement à l'élongation des bulles), les ponces ont une structure « en nid d'abeille » (Fig. 9.3c). On voit ainsi que les tubes ont un diamètre homogène, de quelques dizaines de μm à une centaine de μm environ (Figs. 9.3b et 9.3c).

Nous avons observé des plans de cisaillement dans les ponces du Mont Dore, faisant un angle d'environ



(a) (b) (c) (d) (e)

FIGURE 9.3: Photographies des ponces de la Grande Nappe, prises à l'aide d'une loupe binoculaire. Les flèches blanches sur les figures c) et d) marquent la présence d'un plan de cisaillement dans les ponces.

45° avec la direction d'élongation des bulles (Figs. 9.3d et 9.3e). D'après Marti et al. (1999), de tels plans de cisaillement observés dans des ponces en tube (« tube pumices » en anglais) sont des marqueurs des contraintes ayant affectées le magma avant et pendant sa fragmentation. D'après Marti et al. (1999), l'étirement des bulles et la formation de plans de cisaillement s'effectuent en régime ductile. Selon ces auteurs, l'apparition des plans de cisaillement indique une réponse viscoélastique du magma à la déformation, *id est* la vitesse de déformation devient trop importante par rapport au temps de relaxation du magma qui commence alors à se comporter en partie comme un solide. Le comportement viscoélastique est favorisé par la présence et la forme des bulles dans le silicate fondu, induisant un comportement non-newtonien de la viscosité de ce dernier (Marti *et al.* , 1999).

Ech	$\%H_2O_{bulk}$, pds%	$\%H_2O_{raman}$, pds% [mol%]	H_2O_{mol}/OH, Raman	Tg (K), eq. 9.2	vol% bulles [ouverte]
G		3.06 ±0.20 [10.2]	1.42±0.32	702±5	
G	3.32±0.16	3.25±0.20 [10.8]	3.35±0.43	696±5	33.6±3.2 [30]
G		4.26±0.30 [13.9]	2.01±0.31	670±5	
F	3.20±0.18 *	3.34±0.2 [11.1]	1.41±0.19	694±5	59.2±2.0 [59]
R	3.56±0.16	4.09±0.3 [13.4]	2.34±0.24	674±5	57.1±2.9 [53]

TABLE 9.1: Teneurs en eau et en bulles des ponces et températures de transition vitreuse du silicate fondu interstitiel. $\%H_2O_{bulk}$: teneurs en eau totale mesurés par manométrie d'hydrogène (sauf * : perte au feu ; les concentrations en mol% sont indiquées entre crochets) ; $\%H_2O_{raman}$: teneurs en eau ponctuelles mesurés par spectroscopie Raman selon le protocole décrit dans le chapitre 8 (entre crochet : valeurs en mol%) ; H_2O_{mol}/OH : rapport d'aires des bandes Raman liées à l'eau moléculaire et aux groupements OH ; Tg : températures de transition vitreuse calculés avec l'équation 9.2 en K ; vol% bulles : proportions de bulles par rapport à la matrice solide, exprimées en vol% et déterminées à partir des mesures de densité au toluène (moyenne des mesures sur 5 ponces différentes pour chaque site ; entre crochets : fraction de porosité ouverte en vol%). G : site de Gratade ; F : site de Farges ; R : site de Rochefort-Montagne. Ces trois sites sont trois affleurements différentes de la Grande Nappe de ponces.

La teneur en eau globale des ponces est quelque peu variable suivant le site d'échantillonnage et les échantillons considérés, mais elle est toujours proche de 3 à 3.5 pds% (voir colonne $\%H_2O_{bulk}$ dans le tableau 9.1). En plus des mesures par perte au feu et manométrie d'hydrogène, nous avons effectué des mesures pontuelles Raman sur les ponces avec le protocole décrit dans l'article Le Losq et al. (2012) (voir sous-section 8.1.2). Comme indiqué dans l'article, seuls quelques spectres ont pu être traités, car les autres étaient affectés par une fluorescence élevée du verre des ponces lors des analyses Raman, menant à de fortes incertitudes sur les teneurs en eau estimées. Les résultats obtenus confirment les mesures par perte au feu ou manométrie d'hydrogène.

Les bandes de l'eau sur les spectres Raman traités ont aussi été déconvoluées (Fig. 9.4). Dans la bande Raman de vibration d'étirement des liaisons OH des silicates vitreux, entre 3000 et 4000 cm^{-1}, nous avons attribué les pics vers 3590, 3661 et 3690 cm^{-1} comme provenant des espèces Si-**OH** et Al-**OH** (voir sous-section 8.2.1). Le pic vers 3630 cm^{-1} semble quant à lui provenir de groupements OH relativement « libres », *id est* ne formant que de très faibles liaisons hydrogènes avec leurs environnements. Les quatre premières bandes vers 3260, 3420, 3505 et 3550 cm^{-1} proviennent des vibrations

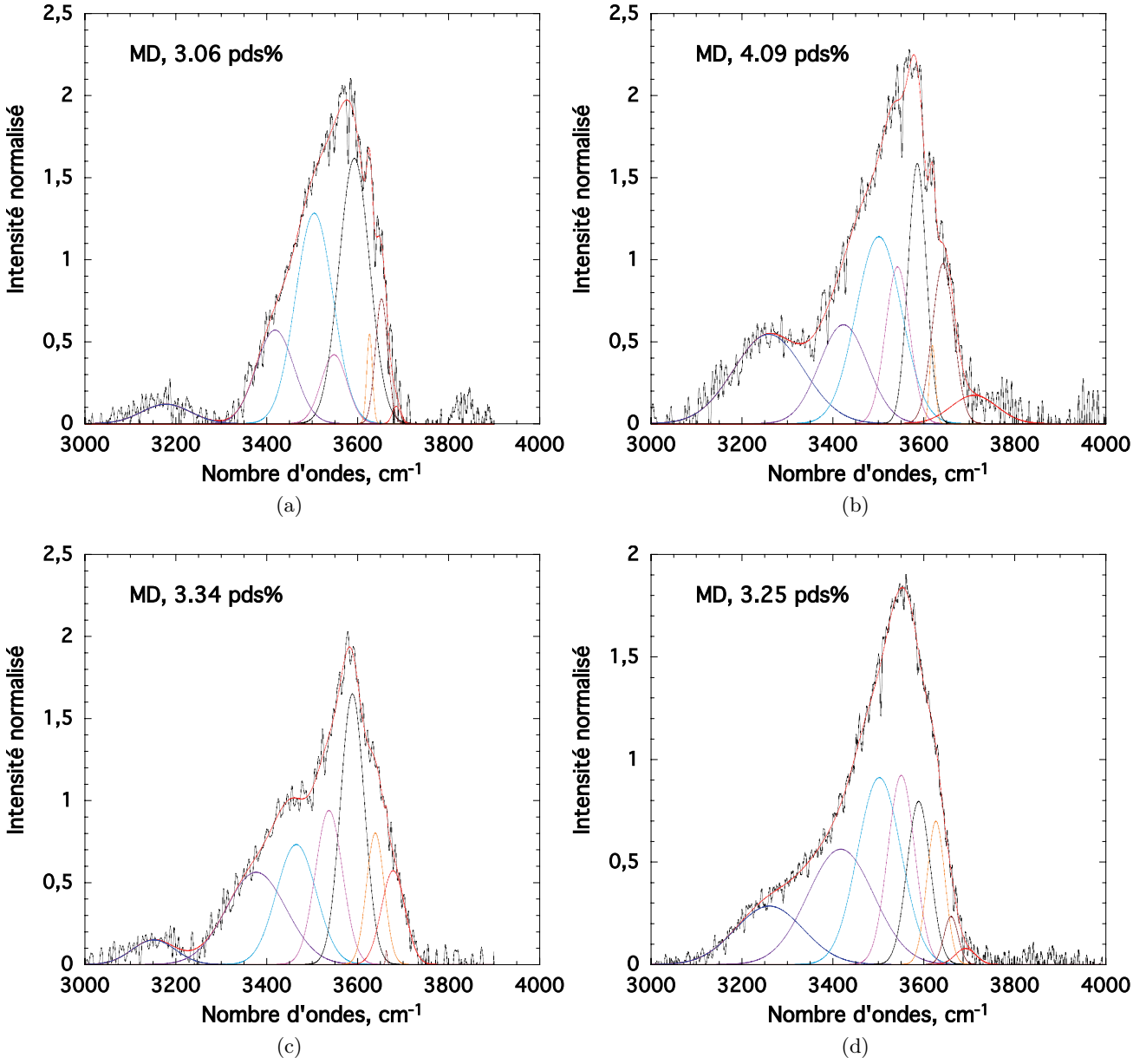


FIGURE 9.4: Partie haute fréquence (3000-4000 cm^{-1}) des spectres des ponces du Mont Dore, déconvoluée selon le protocole décrit dans le chapitre 8 (voir sous-section 8.2.1).

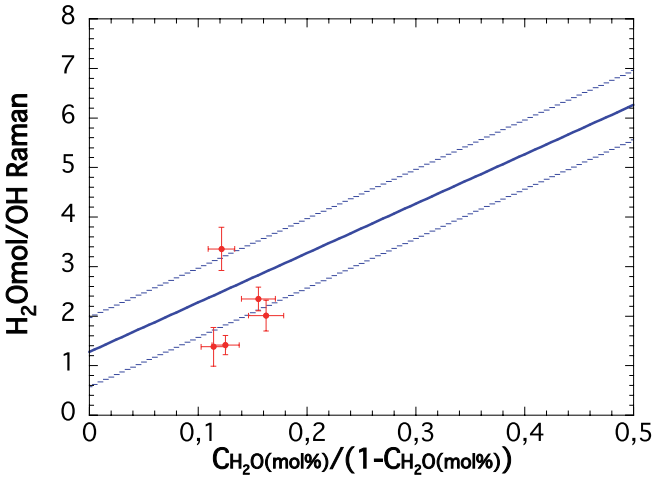


FIGURE 9.5: Rapport des aires des bandes H_2O_{mol} sur les bandes OH reporté en fonction du rapport de la concentration en eau sur la concentration en verre. Points rouges : valeurs pour les ponces du Mont Dore ; courbe bleue : calibration mise en place sur des verres synthétiques (voir sous-section 8.2.1 ; les pointillés sont l'erreur 2σ). On prendra garde au fait que la spectroscopie Raman surestime la teneur en H_2O_{mol} par rapport aux mesures FTIR (voir sous-section 8.2.1) et donc que le rapport présenté ici n'est pas une mesure absolue.

OH dans les espèces H_2O_{mol}. On remarquera que le modèle à huit bandes reproduit très bien tous les épaulements (vers 3260 et 3420 cm^{-1} par exemple) et pics observés. Les épaulements observés vers 3260 cm^{-1} sur le spectre des figures 9.4b et 9.4d, vers 3420 cm^{-1} sur le spectre de la figure 9.4c, et le maximum d'intensité très fin sur le spectre de la figure 9.4c semblent valider les attributions effectuées dans la bandes de l'eau et donc le modèle à huit bandes.

Ces déconvolutions montrent que les contributions des bandes associées aux vibrations des groupements OH sont très fortes. L'intensité des pics liés aux espèces H_2O_{mol} est faible. En reportant le rapport H_2O_{mol}/OH, rapport des aires des bandes Raman H_2O_{mol} et OH, en fonction du rapport C_{H_2O}/(1-C_{H_2O}) et en le comparant aux données Raman étudiés dans l'article présenté dans la sous-section 8.2.1, on remarque que les points déterminés sur les ponces du Mont Dore possèdent des rapports H_2O_{mol}/OH légèrement plus faibles que les échantillons synthétiques, à l'exception d'une donnée (Fig. 9.5). Les observations sur les figures 9.4 et 9.5 semblent donc indiquer que la trempe des ponces n'a pas laissé le temps aux espèces H_2O_{mol} et OH de se rééquilibrer, et a donc été très rapide. Dans cette hypothèse, elle aurait été initialement supérieure à $\sim$ 120 à 200 K/min, valeurs correspondant environ aux vitesses de refroidissement des verres hydratés synthétiques étudiés au chapitre 8 lors de leur trempe dans les enceintes IHPV (Internal Heated Pressure Vessel, voir par exemple Behrens et al. [1996] et références citées).

Nous avons mesuré la viscosité du verre refondu MD à partir du matériel ponceux initial (Fig. 9.6) . La Tg (soit la viscosité de 10^{12} Pa.s) de ce verre est de 1105.3 K. Nous avons comparé sa viscosité à celles des verres NAK83.8.0 et NAK83.8.8. Elle est légèrement inférieure à celle du verre sodique NAK83.8.0. Si l'on regarde les données à la température de 1175 K, soit la température pré-éruptive de la rhyolite dans la chambre magmatique estimée par Brousse & Lefèvre (1966) à partir de l'étude minéralogique des ponces, la viscosité du verre MD est aussi inférieure de $\sim$0.44 log Pa.s à

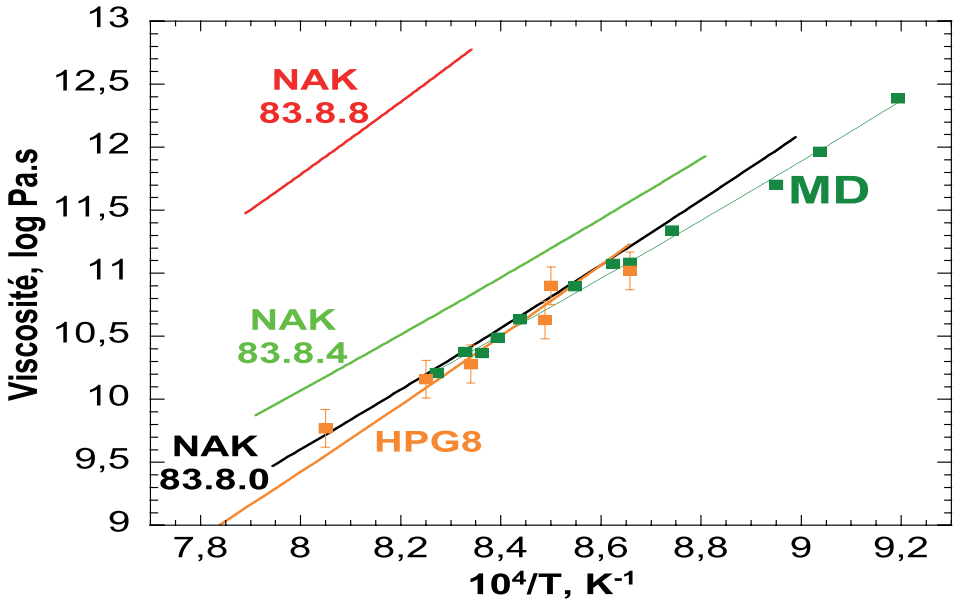


FIGURE 9.6: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température réciproque (K^{-1}) du silicate fondu (ponce refondue) de l'éruption de 3.1 Ma du Mont Dore (MD, carrés vert foncé) et des produits NAK83.8.0 (trait noir), NAK83.8.4 (vert clair), NAK83.8.8 (rouge) et HPG8 (orange, Hess *et al.* , 1995). Si non visible les erreurs sont plus petites que les symboles. La viscosité du HPG8 a été mesurée par micropénétration, une méthode donnant une erreur de 0.1-0.15 log Pa.s, d'où la présence de barres d'erreurs sur les données du HPG8.

la viscosité du NAK83.8.4, son analogue synthétique. Dans ce sens, on notera que Brousse & Lefèvre (1966) ont indiqué que la rhyolite s'est enrichie en potassium lors des derniers stades de différenciation magmatique avant l'éruption. Le rapport K/(K+Na) a augmenté de ∼20 pds% jsuqu'à ∼60 pds% environ. Cette augmentation du rapport K/(K+Na) pourrait augmenter la viscosité de ∼ 0.4 à 1.4 log Pa.s d'après les données expérimentales sur les verres NAK83.8.2 [K/(K+Na) = 18 pds%/25 mol%], NAK83.8.4 [K/(K+Na) = 40 pds%/50 mol%] et NAK83.8.6 [K/(K+Na) = 66 pds%/75 mol%] (voir section 5.2). Cette augmentation n'est de plus pas linéaire. L'enrichissement en potassium de la rhyolite a induit d'après nos données une augmentation de sa viscosité avant l'éruption. Lors de la remontée du magma, ceci aurait pû potentiellement précipiter la fragmentation de la colonne magmatique, de par l'augmentation de la Tg de la rhyolite fondue induisant un franchissement plus rapide du critère de fragilité du magma lors de sa remontée (Papale, 1999).

Nous devons cependant prendre d'autres effets en compte. En effet, les ponces sont partiellement dégazées et très riches en eau. Pour prendre en compte l'effet de cette eau sur les propriétés rhéologiques du magma, nous pouvons regarder les données disponibles dans la littérature sur les haplogranites (Dingwell *et al.* , 1996; Hess & Dingwell, 1996; Schulze *et al.* , 1996; Whittington *et al.* , 2004). Si l'on regarde les données de Whittington et al. (2004) obtenues sur un haplogranite (DK89) contenant différentes quantités d'eau, on observe une forte diminution de la viscosité lors de l'ajout d'eau (Fig. 9.7a). On observe pour cette composition un relativement bon accord avec le modèle général de viscosité de Giordano et al. (2008), sauf pour le liquide anhydre. D'autres compositions similaires à celle de la rhyolite MD existent, comme les haplogranites AOQ et HPG8 (Dingwell *et al.* , 1992; Hess *et al.* ,

1995; Dingwell *et al.* , 1996; Hess & Dingwell, 1996; Schulze *et al.* , 1996). Les compositions chimiques des différentes rhyolites sont :

- DK89 : 73.61 pds% SiO_2 ; 15.45 pds% Al_2O_3 ; 3.93 pds% Na_2O et 4.93 pds% K_2O ; K/(K+Na) (pds%) = 0.55 (et 2.08 pds% de FeO, CaO, MgO...) ;
- AOQ : 76.12 pds% SiO_2 ; 13.53 pds% Al_2O_3 ; 4.65 pds% Na_2O et 5.68 pds% K_2O ; K/(K+Na) (pds%) = 0.55 ;
- HPG8 : 78.60 pds% SiO_2 ; 12.50 pds%Al_2O_3 ; 4.60 pds% Na_2O et 4.20 pds% K_2O ; K/(K+Na) (pds%) = 0.47 ;
- rappel : MD : 76.74 pds% SiO_2 ; 13.03 pds%Al_2O_3 ; 3.43 pds% Na_2O et 5.36 pds% K_2O ; K/(K+Na) (pds%) = 0.60 (et moins de 1.5 pds% de FeO, CaO, MgO..., voir tableau 3.2).

Ces compositions sont très proches. Leurs rapports K/(K+Na) varient de 47 à 60 % (en base pds%). D'après les données acquises sur les verres NAK83.8.x, ceci induit une variation de 0.1 log Pa.s de la viscosité (voir figure 7 de l'article Le Losq et Neuville [2012], section 5.2). Cette variation correspond à la barre d'erreurs des mesures par micropénétration (Dingwell *et al.* , 1992) ou par chute de sphère à haute température (Schuessler *et al.* , 2008). Ceci explique pourquoi les viscosités des compositions HPG8 et MD sont comparables à basse température [1] (Fig. 9.6). À haute température, les viscosités anhydres des verres AOQ et HPG8 sont aussi comparables comme les montrent les mesures de Schulze et al. (1996) et de Dingwell et al. (1992 ; voir aussi Hess *et al.* , 1995). Étant indépendantes de la pression, les viscosités mesurées sur les AOQ hydratés à haute température et haute pression par Schulze et al. (1996) sont de bonnes estimations de celles des compositions HPG8 et MD. Avec les données des haplogranites DK89, HPG8 et AOQ, nous disposons donc d'un jeu de données de viscosité à haute et basse température à différentes teneurs en eau.

Nous avons comparé les mesures sur les compositions hydratés aux valeurs de viscosité données par le modèle de Giordano et al. (2008). L'écart type entre valeurs mesurées et calculées avec le modèle est de plus de 0.6 log Pa.s pour les compositions hydratées. De plus, le modèle reproduit moins bien les données anhydres à ces teneurs en silice, comme déjà observé pour l'haplogranite DK89 (Fig. 9.7a). Il sous-estime d'une centaine de degrés les Tg des compositions HPG8 et MD. Nous avons ensuite essayé d'utiliser l'équation données par Hess & Dingwell (1996), développée pour calculer les viscosités des haplogranites hydratés :

$$\eta = (-3.545 + 0.833 \ln[\%H_2O]) + \frac{9601 - 2368 \ln[\%H_2O]}{T - (195.7 + 32.25 \ln[pds\%H_2O])} , \tag{9.1}$$

avec $[\%H_2O]$ la teneur en eau en pds%. Cette équation n'est applicable qu'aux compositions hydratées. Elle donne une erreur σ de 0.25 log Pa.s entre les données mesurées et les valeurs estimées des viscosités des compositions HPG8, DK89 et AOQ. L'estimation de la viscosité n'est donc pas mauvaise. Cette équation est basée sur une paramétrisation *ad hoc* de l'équation TVF. Ceci permet d'obtenir des modèles de viscosité *ad hoc*, applicables pour une gamme très restreinte de composition chimique (voir par exemple Hess & Dingwell, 1996; Romano *et al.* , 2003; Giordano *et al.* , 2004a,b). Dans l'état actuel des connaissances à propos de l'effet de l'eau et vis-à-vis de l'incertitude des modèles globaux,

1. Le rapport K/(K+Na) du verre MD plus élevé que celui du verre HPG8 pourrait expliquer pourquoi les viscosités de ces deux produits sont comparables, alors que le verre MD contient aussi 1.5 pds% de FeO, de CaO et de MgO et légèrement moins de SiO_2.

ils semblent être la meilleure solution pour reproduire les variations de viscosité induites par la présence d'eau dans les silicates fondus. Dans leur étude, Hess & Dingwell (1996) ont utilisé une gamme de compositions haplogranitiques assez restreintes, avec toutefois des variations dans les proportions d'alcalins, du rapport K/(K+Na) et de la teneur en silice. Pour affiner les estimations données par l'équation 9.1 en minimisant au maximum les légers effets de déviation de compositions chimiques, je l'ai réajusté aux données disponibles sur les compositions HPG8, DK89 et AOQ uniquement. Les données du DK89, non disponibles lorsque Hess et Dingwell (1996) avaient implémenté leur modèle en 1996, devrait notamment permettre d'affiner la modélisation des viscosités des haplogranites hydratés à basses températures, car les mesures effectuées sur le DK89 entre 2 et 4 pds% d'eau sont plus nombreuses que celles disponibles sur le verre HPG8. L'inversion des mesures de viscosités a permit de raffiner les différents coefficients de l'équation 9.1, et nous permet d'écrire η en fonction de T et $[\%pdsH_2O]$:

$$\eta = (-2.214 - 0.1913\ln[\%H_2O]) + (\frac{8406.1 - 1394.2 \times \ln[\%H_2O]}{(T - (222.843 + 4.7901 \times \ln[\%H_2O])}\,. \tag{9.2}$$

Cette équation permet de reproduire les données des verres AOQ, HPG8 et DK89 avec une déviation standard de 0.19 log Pa.s (Fig. 9.7b), soit meilleure que celle donnée par le modèle globale de Giordano et al. (2008 ; $\sigma > 0.6$) ou encore le modèle spécifique de Hess et al. (1996 ; $\sigma = 0.25$) sur le jeux de données AOQ/HPG8/DK89. On remarquera que cette erreur est affectée par celle des mesures effectuées par micropénétration et chute de sphère sur les compositions AOQ et HPG8, supérieures à 0.05 log Pa.s (voir par exemple Fig. 9.6 ; Dingwell *et al.* , 1992; Schulze *et al.* , 1996). Pour le verre anhydre, nous pourrons utiliser la relation suivante calculée à partir des données anhydres des verres AOQ, MD et HPG8 :

$$\eta = -8.388 + \frac{21746}{T - 39.802}\,. \tag{9.3}$$

La déviation standard des valeurs calculées à partir de cette équation aux mesures effectuées est de 0.06 log Pa.s. On remarquera que nous avons deux équations différentes pour les silicates fondus anhydres et hydratés. Nous avons essayé d'utiliser une seule équation en paramétrisant les termes Be et T_1 de l'équation TVF à l'aide d'une fonction logarithmique de la forme $A + B \times \ln(1 + [\%H_2O])$ ou de polynômes. Cette paramétrisation ne permet toutefois pas de bien reproduire les deux jeux de données. Ceci s'explique par le fait que la diminution de la viscosité est extrèmement marquée à de très basses teneurs en eau dans les haplogranites étudiés (Fig. 9.7c), et ne peut être reproduite en fonction seulement de la concentration en eau. En effet, on remarquera que, dans le domaine où la diminution de la viscosité est très forte (0 - 1 pds% d'eau), l'eau est essentiellement présente sous forme d'OH (Stolper, 1982). Dans le domaine où la viscosité diminue plus faiblement, entre 1.5 et 5-6 pds% sur la figure 9.7c, l'eau moléculaire H_2O_{mol} devient alors majoritaire. L'effet sur le réseau silicaté des OH et H_2O_{mol} est totalement différent (voir chapitre 8 et annexes). Pour pouvoir rendre compte des variations de viscosité des haplogranites anhydres et hydratés à l'aide d'une seule équation, il semble donc necessaire d'utiliser les fractions H_2O_{mol} et OH pour modéliser leur viscosité, et non la fraction d'eau totale. En combinant la mesure de la spéciation H_2O_{mol}/OH de verres ayant des teneur en eau données aux mesures de viscosités, de futurs travaux sur ce sujet pourraient ainsi permettre

d'améliorer la modélisation des viscosités des haplogranites fondus. À l'heure de la rédaction de cette thèse, nous avons estimé les viscosités entre 0 et 0.4 pds% d'eau en interpolant les résultats donnés par les équations 9.3 et 9.2 pour 0 et 0.4 pds% d'eau respectivement.

Nous disposons maintenant d'un set d'équations nous permettant de calculer la viscosité du magma du Mont Dore à différentes températures et différentes teneurs en eau. Si l'on augmente la teneur en eau de la rhyolite MD à température constante, on observe une forte diminution de sa viscosité, très marquée en dessous de 1 pds% H_2O (Fig. 9.7c). L'effet semble plus marqué sur la figure 9.7c que sur la figure 9.7a, mais ceci est dû au fait que nous ne disposons pas de données pour le DK89 entre 0 et 2.8 pds% d'eau. Les données de Dingwell et al. (1996) nous ont permit de contraindre notre modèle dans cette gamme de teneurs en eau.

En considérant les teneurs en eau mesurées par la spectroscopie Raman, comprises entre 4 et 3 pds%, la viscosité du silicate fondu rhyolitique MD à 1173 K serait alors comprise entre $10^{4.4\pm0.2}$ et $10^{4.8\pm0.2}$ Pa.s (valeurs pour 4 et 3 pds% d'eau respectivement). À 973 K, elle serait comprise entre $10^{6.2\pm0.2}$ et $10^{6.8\pm0.2}$ Pa.s (valeurs pour 4 et 3 pds% d'eau respectivement). En plus de la présence de volatils, la viscosité du magma naturel va être influencée par la présence d'inclusions solides comme les cristaux et les bulles. La fraction cristalline étant très faible dans les ponces, largement inférieure à 5 vol%, elle n'aura aucun effet sur la viscosité (Lejeune & Richet, 1995; Caricchi *et al.* , 2007). La fraction de vésicules est beaucoup plus élevée : de 50 à 60 vol%. Elle peut donc avoir un effet sur la viscosité, qui plus va être complexe et variable selon le nombre de capillarité et donc la température (Manga & Loewenberg, 2001). Pour contraindre cet effet à basse température, proche de la Tg, nous avons effectué des mesures directement sur les ponces (Fig. 9.8). Comme celles-ci contiennent très peu de fer (environ 0.7 wt%), et comme leur teneur en silice est élevée, les phénomènes de cristallisation durant les analyses sont inhibés. Les spectres Raman et les observations en lame mince des ponces après mesures de viscosité ne montrent effectivement pas de cristallisation durant les expériences. Par contre, le verre des ponces a perdu toute l'eau qu'il contenait aux cours des expériences. N'ayant pas observé de fluctuation des viscosités lors des mesures et étant donné la température élevée de celles-ci (proche de celle des expériences sur le verre MD, voir Fig. 9.8), il semble que nous avons perdu l'eau pendant la montée en température. En répétant les expériences plusieurs fois en « préchauffant » les ponces par exemple, nous obtenons les mêmes résultats. Nous n'avons pas observé de formation de nouvelles bulles. Il semble que l'eau se soit exsolvée rapidement par diffusion avant le début des premières mesures de viscosité. Ceci peut s'expliquer par la taille faible (quelques dizaine de μm) des parois vitreuses séparant les pores, et l'interconnexion très élevée de ceux-ci. De plus, remarquons que la montée en température du viscosimètre prend une heure environ. Il semble alors que nous avons choisis une température de consigne trop élevée lors de cette montée en température, et que l'eau ait alors eu le temps de s'exsolver des parois vitreuses fines des ponces par diffusion.

Les mesures de viscosité effectuées sur les ponces anhydres (Fig. 9.8) montrent que, en fonction de l'orientation de la contrainte par rapport à la porosité, la viscosité apparente change. En appliquant la contrainte σ_1 parallèlement aux pores, la viscosité apparente [2] est inférieure d'environ 0.4-0.5 log Pa.s à celle du silicate fondu MD, et est faiblement dépendante de la contrainte (encart de la figure

2. Rappel : nous avons défini dans le chapitre 2 la viscosité « apparente » d'un magma comme étant égale à la viscosité du silicate fondu interstitiel modifiée par les effets physiques des bulles et des cristaux.

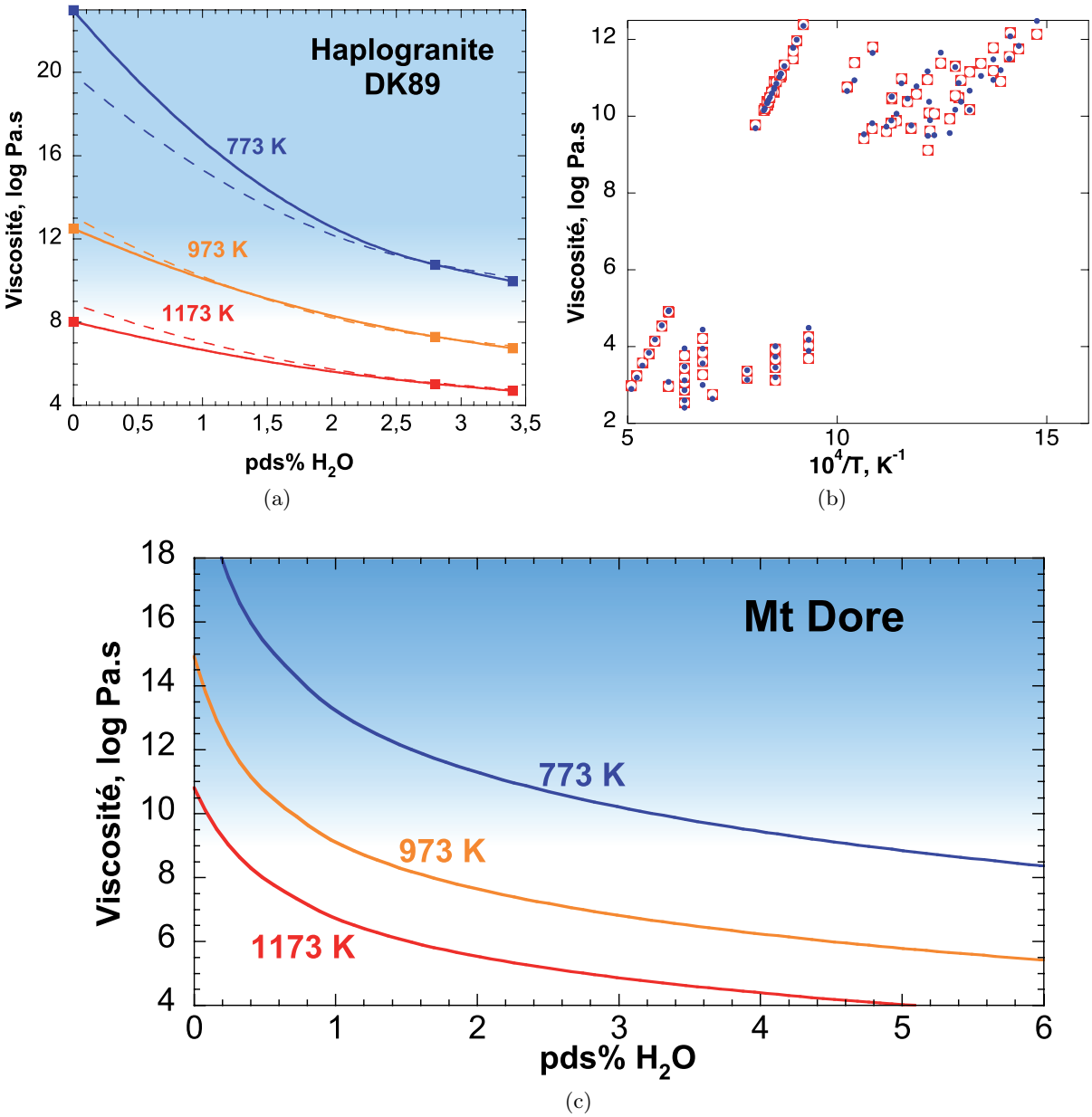


FIGURE 9.7: a) Viscosité de la rhyolite fondue DK89 en fonction de la concentration en eau à différentes températures (indiquées en K sur les graphiques). Les carrés sont les viscosités calculées avec les équations TVF expérimentales (déterminés avec les données de viscosité) données dans Whittington *et al.* (2004) ; les courbes pleines sont des ajustements par spline cubique de ces données. Les courbes pointillées sont les valeurs obtenues avec le modèle de Giordano *et al.* (2008). b) Comparaison entre viscosités mesurées (ronds rouges) sur les verres HPG8, AOQ, DK89 et MD, et calculées (voir texte pour les références et explications). c) Viscosité en fonction de la teneur en eau de la lave du Mont Dore. La viscosité de la rhyolite MD hydratée a été calculée avec l'équation 9.2. Cette équation ne peut pas reproduire les données anhydres (voir texte pour une explication). Nous avons donc interpoler les résultats donnés par les équations 9.3 et 9.2 entre 0 et 0.4 pds% d'eau. Les erreurs ne sont pas visibles à cette échelle. Le fond bleu sur les figures a) et c) représente le domaine où H_2O est gardé dans le liquide ou le verre à la pression ambiante (à partir d'environ 9-10 log Pa.s, Richet *et al.* , 1996)

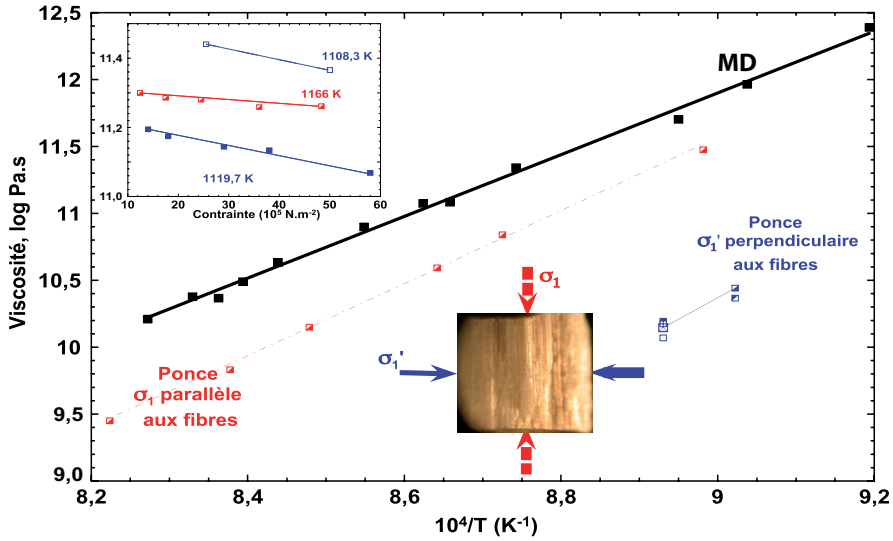


FIGURE 9.8: Viscosité du silicate fondu MD (noir), et viscosité apparente des ponces (rouge et bleu). Les carrés sont les mesures. La viscosité apparente a été mesurée en appliquant la contrainte σ_1 parallèlement (rouge) et perpendiculairement (bleu) à la direction de déformation de la porosité. L'encart en haut à gauche montre l'effet de la contrainte sur la viscosité apparente des ponces en fonction de la direction d'application de la contrainte σ_1. Voir annexes pour les données.

9.8). Lorsque σ_1 est perpendiculaire à la direction d'allongement des pores, la viscosité apparente de la ponce est inférieure de ∼1.6 log Pa.s à celle du silicate fondu MD. Elle devient de plus non-newtonienne : sa valeur dépend de la contrainte appliquée (encart de la figure 9.8). On remarquera que, avec σ_1 parallèlement aux pores, nous avons pu mesurer des viscosités apparentes jusqu'à environ 11.5 log Pa.s. Les mesures au dessus de 11.5 log Pa.s n'ont pas été possibles avec σ_1 perpendiculaire aux pores : les tentatives se sont soldées par une rupture de l'échantillon (voir annexes). Il semble donc que des comportements fragiles apparaissent dans les magmas vers 11.0-11.5 log Pa.s aux vitesses de déformation appliquées en laboratoire (rupture à 7×10^{-5} s^{-1} à une viscosité apparente de 11.3 log Pa.s pour σ_1 perpendiculaire à la porosité des ponces du MD). Ces comportements fragiles sont dus à la réponse viscoélastique du magma lors des mesures, induite par la présence et la forme des bulles.

L'éruption de 3.1 Ma du Mont Dore met en jeu un magma rhyolitique, riche en silice et en alcalins. Dans le verre des ponces, les concentrations en eau mesurées (3 à 4 pds%) indiquent que, au moment de sa fragmentation, le magma était partiellement dégazé. Brousse et Lefèvre (1966) ont estimé à partir des assemblages de minéraux que le magma était à une température comprise entre 1173 et 1273 K avant son éruption. À 1173 K, les viscosités estimées sont basses, de l'ordre de $10^{4.4\pm0.2}$ et $10^{4.8\pm0.2}$ Pa.s avec 3 et 4 pds% d'eau respectivement et en négligeant l'effet des bulles. La présence de plus de 3 pds% d'eau dans le verre des ponces implique des températures lors de la fragmentation plus basses que celles estimées par Brousse et Lefèvre (1966). En effet, à 1173 K il est impossible de garder 3 pds% d'eau dans les parois fines (quelques dizaines de μm) des ponces à une pression faible, proche de 1 atm, à cause de la viscosité trop faible du silicate fondu (Fig. 9.6) et du temps de diffusion très rapide de l'eau (Fig. 9.9). En considérant une distance de 50 μm par exemple, soit environ la taille des parois

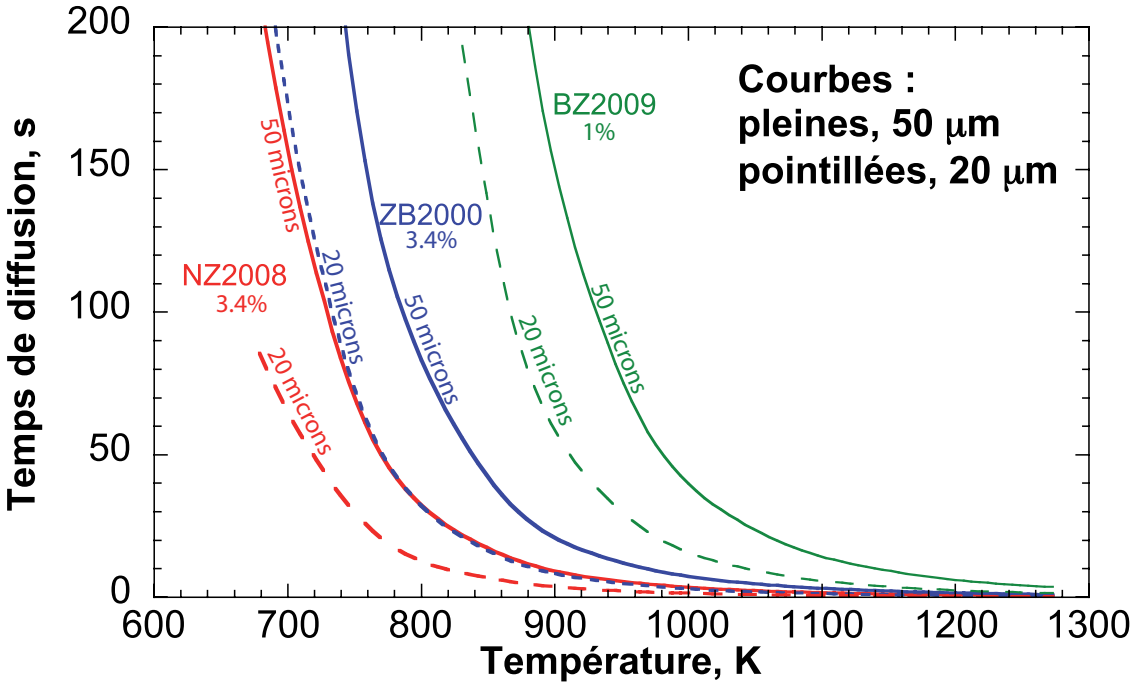


FIGURE 9.9: Temps de diffusion de l'eau sur une distance de 50 μm (courbes pleines) et 20 μm (courbes pointillées) en fonction de la température, calculés d'après les modèles de diffusion dans les rhyolites de Zhang & Behrens (2000) (ZB2000, bleu), Ni & Zhang (2008) (NZ2008, rouge) et Behrens & Zhang (2009) (BZ2009, vert).

séparant les pores, quelques secondes sont nécessaires à l'eau pour diffuser et s'exsolver. Or, d'après Ruzié & Moreira (2010) qui ont étudié le fractionnement des gaz rares par dégazage cinétique ayant eu lieu au cours de plusieurs éruptions pliniennes, les temps caractéristiques de ces éruptions sont de l'ordre d'une centaine de secondes.

Une température proche de 773 à 873K (500-600 °C) lors de la fragmentation de la colonne magmatique semble plus cohérente avec les courbes de viscosité et de diffusivité. Dans cette gamme de température, la viscosité du silicate fondu serait alors de $10^{7.6\pm0.2}$ $10^{10.2\pm0.2}$ log Pa.s, et le temps de diffusion de l'eau de quelques dizaines à une centaine de seconde selon le modèle considéré (Figs. 9.6 et 9.9). Un refroidissement rapide permettrait alors de garder une grande quantité d'eau dissoute dans le verre des ponces. Ceci est en accord avec les rapports H_2O_{mol}/OH faibles mesurés dans le verre des ponces (Fig. 9.5).

Si l'on prend les caractéristiques des ponces de la nappe de Rochefort-Montagne (57 vol% bulles, 3.5 pds% H_2O_{bulk}, voir tableau 9.1), on peut recalculer la pression de saturation correspondant à 3.5 pds% d'eau avec le modèle de Papale et al. (2006). Cette pression est égale à 73 MPa à 1173 K. Si l'on diminue la température à 773 K, cette valeur n'évolue pas. En considérant que le socle est granitique au moment de l'éruption, comme suggéré par la présence de xénolithes granitique dans les dépôts de la Grande Nappe (Brousse & Lefèvre, 1966), ceci donne une profondeur de ~2750 mètres avec une densité de 2700 kg.m^{-3}. D'après le modèle de Papale et al. (2006), pour arriver à obtenir 57 vol% de bulles à une telle pression, il faut que le magma présent dans la chambre magmatique contienne 10 pds% d'eau totale (dissoute dans le liquide et exsolvée dans le gaz), en négligeant l'éventuelle présence de

Situation :	chambre magmatique	fragmentation
Pression :	250 MPa	73 MPa
Teneur en eau :	∼6.5 pds%	∼3.5 pds%
Teneur en bulles :	∼18 vol%	∼57 vol%
Température :	1173-1273 K (pré-éruptif)	773-873 K
Viscosité :	$\sim 10^{3.9\pm0.2}$ à $10^{4.6\pm0.2}$ Pa.s (pré-éruptif)	$\sim 10^{9.8}$ à $10^{7.9}$ Pa.s

TABLE 9.2: Récapitulatif des estimations de teneur en eau et en bulles du magma, de sa température et de sa viscosité au niveau de la chambre magmatique et au seuil de sa fragmentation. Dans le réservoir, les températures et viscosités indiquées sont celles du magma lors de la formation des assemblages minéralogiques observés par Brousse et Lefèvre (1966). Il est fortement probable que la température du réservoir ait diminuée avant l'éruption. Les viscosités données ne prennent pas en compte l'effet des bulles.

CO_2. D'après l'étude des enclaves plutoniques, la chambre magmatique semble située à une profondeur d'environ 9 km (Decobecq, 1987). À cette profondeur, soit une pression 250 MPa environ, il est possible de dissoudre 6.5 pds% d'eau dans la rhyolite fondue. Comme nous avons besoin de 10 pds% d'eau totale dans le système pour expliquer les vésicularités observées, il semble alors que 18 vol% de bulles soient présentes dans la chambre magmatique avant l'éruption (toujours en négligeant l'éventuelle présence de CO_2). À l'aide des données rhéologiques, des données chimiques à propos des teneurs en eau et de sa spéciation, ainsi que du modèle thermodynamique de Papale et al. (2006), nous avons donc établi plusieurs contraintes à propos des caractéristiques du magma avant et pendant la fragmentation. Le tableau 9.2 récapitule les différents valeurs obtenues à partir du recoupement des informations physico-chimiques et des modélisations rhéologiques et thermodynamiques.

La présence de marques ductiles dans les ponces du Mont Dore (Figs. 9.3d et 9.3e) marque l'apparition d'un comportement non-newtonien engendré par la présence et la forme des bulles lors de la fragmentation du magma (Marti *et al.* , 1999), comme observé lors des mesures (Fig. 9.8). L'interconnexion de ces bulles étant très forte dans les ponces (tableau 9.1), la surpression dans les bulles devait être négligeable lors de la fragmentation. D'après les modèles de Alibidirov (1994), Papale (1999) et Alibidirov & Dingwell (1996; 2000), un taux de décompression et une vitesse de déformation élevés du magma pourrait expliquer l'occurence de sa fragmentation, qui semble avoir lieu à une profondeur de ∼2750 m. La circulation de gaz à grande vitesse au travers de la porosité du magma durant sa décompression a pu engendrer un gradient de pression de gaz au sein de la mousse magmatique, créant ainsi l'apparition d'une contrainte supplémentaire pouvant favoriser la fragmentation du magma (Alibidirov & Dingwell, 2000). La forte concentration en eau dans le verre des ponces ainsi que les rapports H_2O_{mol}/OH faibles impliquent une remontée et un refroidissement rapide des fragments de ponces après la fragmentation.

Les interprétations que nous avons effectué ci-dessus sont basées sur l'étude des propriétés physico-chimiques de la rhyolite MD. L'étude effectuée nous a permit de mieux contraindre les conditions éruptives de l'éruption de 3.1 Ma du Mont Dore. Il apparaît qu'un magma riche en volatils soit à l'origine de l'ignimbrite (ou des ignimbrites) ayant donné(s) lieu à la formation de la Grande Nappe. Plusieurs points restent toutefois à mieux définir. On peut se poser en effet plusieurs questions à la vue des données présentées, comme par exemple :

- Pourquoi la température de fragmentation du magma rhyolitique est apparemment si basse ? Est-ce que la température à la profondeur de la fragmentation ($\sim$ 773/873 K) reflète la température du toit du réservoir pendant l'éruption ? Ceci impliquerait son refroidissement au cours du temps de 1173 à 773 K. Ou est-on en présence d'un autre phénomène, impliquant l'interaction du magma avec un réservoir aquifère par exemple et donc une composante phréatomagmatique au cours de l'éruption ?
- Quel serait l'effet du CO_2 sur les valeurs de profondeur de fragmentation du magma et de la teneur en eau initiale du magma ?

D'autres études des produits éruptifs du Mont Dore pourraienttpermettre de répondre à ces questions. Une analyse des ponces à l'aide de la spectroscopie FTIR permettrait de connaître la teneur en CO_2 du verre au moment de l'éruption, et ainsi d'affiner la connaissance des conditions de l'éruption de 3.1 Ma du Mont Dore.

L'interêt de cette étude ne se limite toutefois pas à la seule compréhension de l'histoire d'un volcan qui était actif il y a 3.1 Ma, mais permet aussi de mieux comprendre les autres éruptions impliquant des magmas haplogranitiques, très riches en silice et en éléments alcalins. Les données apportées par l'étude des mélanges NAK83.8.x (voir section 5.2) permettent d'envisager différents chemins d'évolution rhéologique du magma parental en fonction de son rapport K/(K+Na). Il est communément assumé que l'effet de l'eau, très fort, a tendance à effacer les petites différences de composition chimique anhydre (Hess & Dingwell, 1996; Whittington *et al.* , 2004, 2009). Nous avons cependant vu que les données disponibles sur les haplogranites concernent des compositions (HPG8, AOQ et DK89) présentant des rapports K/(K+Na) similaires. En ce sens, il serait intéressant d'hydrater les verres NAK83.8.x et de regarder l'effet du rapport K/(K+Na) sur la viscosité des produits hydratés.

Nous avons vu que prendre en compte la rhéologie du magma peut être un point important pour mieux comprendre les éruptions volcaniques, et mieux contraindre les conditions dans lequel est placé le magma. Dans ce sens, on remarquera que la composition chimique de la lave du Mont Dore, une rhyolite alcaline, est proche de celles des rhyolites impliquées dans les « super-éruptions » du volcan Toba (Indonésie, éruption de 75 ka, Rose & Chesner, 1987; Chesner, 1998) et du Yellowstone (États-Unis d'Amérique, éruption de 2.06 Ma, Christiansen, 2001) par exemple. Ces éruptions ont expulsées des quantités exceptionnelles de magma (plus de 1000 km^3, soit $>$ 10 fois plus que l'éruption du Tambora [Indonésie, $\sim$ 100 km^3] en 1815 ou 1000 fois plus que l'éruption de 1991 du Pinatubo [Indonésie, $\sim$10 km^3], voir Miller & Wark, 2008). Elles impliquent toujours des magmas extrêmement évolués, très alcalins, proches des compositions des verres AOQ, MD, DK89 et HPG8 étudiés ci-dessus. Les rapports K/(K+Na) des rhyolites de Toba ou Yellowstone sont de plus proches de 0.6-0.7. En ce sens, les données présentées dans le chapitre 5 ainsi que la prise en compte de l'effet de l'eau par le biais du modèle présenté ci-dessus apportent tous deux des informations pertinentes sur la rhéologie des magmas impliquées dans les super-éruptions. L'étude des magmas rhyolitiques alcalins, que ce soit ceux du Mont Dore ou du Toba, a donc un intérêt important : mieux comprendre les éruptions explosives mettant en jeu des magmas rhyolitiques très différenciés, qui sont potentiellement les évènements les plus dommageables pour les hommes de par leurs effets directs et indirects.

9.2 L'éruption de Pompéi au Vésuve (79 AD)

Quatre éruptions pliniennes majeures se sont produites au Vésuve : Pomici di Base, ∼22000 ans BP, Mercato, ∼9000 ans BP, Avellino, 3500 ans BP et la célèbre éruption de Pompeii, en 79 AD (Santacroce *et al.* , 2008). D'autres éruptions sub-pliniennes ont eu lieu, comme l'éruption de Pollena (472 AD), ou encore l'éruption de 1631 qui a débuté un cycle éruptif ayant perduré jusqu'en 1944, date de la dernière éruption du Vésuve. Nous avons choisi de présenter ici les résultats obtenus sur les ponces de l'éruption de 79 AD de Pompéi.

La géochimie, la minéralogie, la texture des ponces ainsi que la géologie des dépôts de l'éruption de 79 AD ont été étudiées en détail (Carey & Sigurdsson, 1987; Cioni *et al.* , 1992; Gurioli *et al.* , 2005; Balcone-Boissard *et al.* , 2008; Scaillet *et al.* , 2008; Santacroce *et al.* , 2008; Shea *et al.* , 2010; Balcone-Boissard *et al.* , 2011). Pour une description complète des produits de l'éruption de 79 AD, j'invite le lecteur à se référer aux travaux de Sheridan et al. (1981), Carey & Sigurdsson (1987), Cioni et al. (1992) ou encore Santacroce et al. (2008) par exemple. Deux types de ponces sont observées dans ces dépôts : les ponces dites « grises » et les ponces dites « blanches » (voir chronologie figure 9.10). Dans la suite de cette section, nous nommerons les ponces grises et blanches respectivement ponces GP et ponces WP. La texture et la minéralogie de ces ponces sont bien connues (Cioni *et al.* , 1992; Gurioli *et al.* , 2005; Shea *et al.* , 2010; Balcone-Boissard *et al.* , 2011). Leurs propriétés rhéologiques sont par contre mal contraintes. En effet, aucune donnée de viscosité n'est disponible sur ces produits, mise à part les mesures à haute température des ponces GP de Giordano et al. (2009). Pour répondre à cette lacune, nous avons entrepris d'étudier la viscosité des ponces de l'éruption de 79 AD du Vésuve, ainsi que la spéciation de l'eau qu'elles contiennent.

Les ponces ont été échantillonées à la Villa Oplontis (Napoli, Italy) dans l'unité EU 3f (Figs. 9.10 et 9.11). Nous avons ainsi obtenus des échantillons des ponces GP. Les ponces WP forment le dépôt des strates EU 2 (Fig. 9.10). La base de l'affleurement de la Villa Oplontis est normalement constituée de la fin de l'unité EU 2. Toutefois, à cause des éboulements des ponces des niveaux supérieurs, nous n'avons pas vu cette unité sur le terrain (Fig. 9.11). À l'heure de la rédaction de cette thèse, nous avons pu récupérer des ponces WP du niveau EU 2f [niveau U2 de Balcone-Boissard *et al.* (2008, 2011)] avec l'aide de Georges Boudon (IPGP) et effectuer quelques analyses par spectroscopie Raman. Nous n'avons cependant pas eu le temps d'effectuer des mesures de viscosité sur ces produits.

Le tableau 9.3 présente les différentes compositions chimiques des verres des ponces, et de la roche totale. On remarque que les compositions « roche totale » et du verre des ponces GP sont différentes. Les analyses montrent que lors de la cristallisation du magma phonolitique, une augmentation des teneurs en Al_2O_3 et Na_2O de 1 pds% est observée, alors que les teneurs en CaO, K_2O, MgO et FeO diminuent d'environ 1 pds%. La teneur en silice est par contre constante. Lors de la cristallisation des magmas phonolitiques WP, la teneur en silice augmente de ∼2.5 pds% et la teneur en Al_2O_3 de ∼1.8 pds%. Les proportions en MgO, CaO et FeO sont constantes. On remarque par contre un gros changement du rapport K/(K+Na), qui diminue lors de la cristallisation des phonolites. Ceci traduit la cristallisation de phases riches en potassium, comme la Leucite ou la Sanidine présentes dans les ponces WP (Santacroce *et al.* , 2008; Balcone-Boissard *et al.* , 2011).

Balcone-Boissard et al. (2011) ont mesuré les teneurs en eau des ponces par manométrie d'hydrogène.

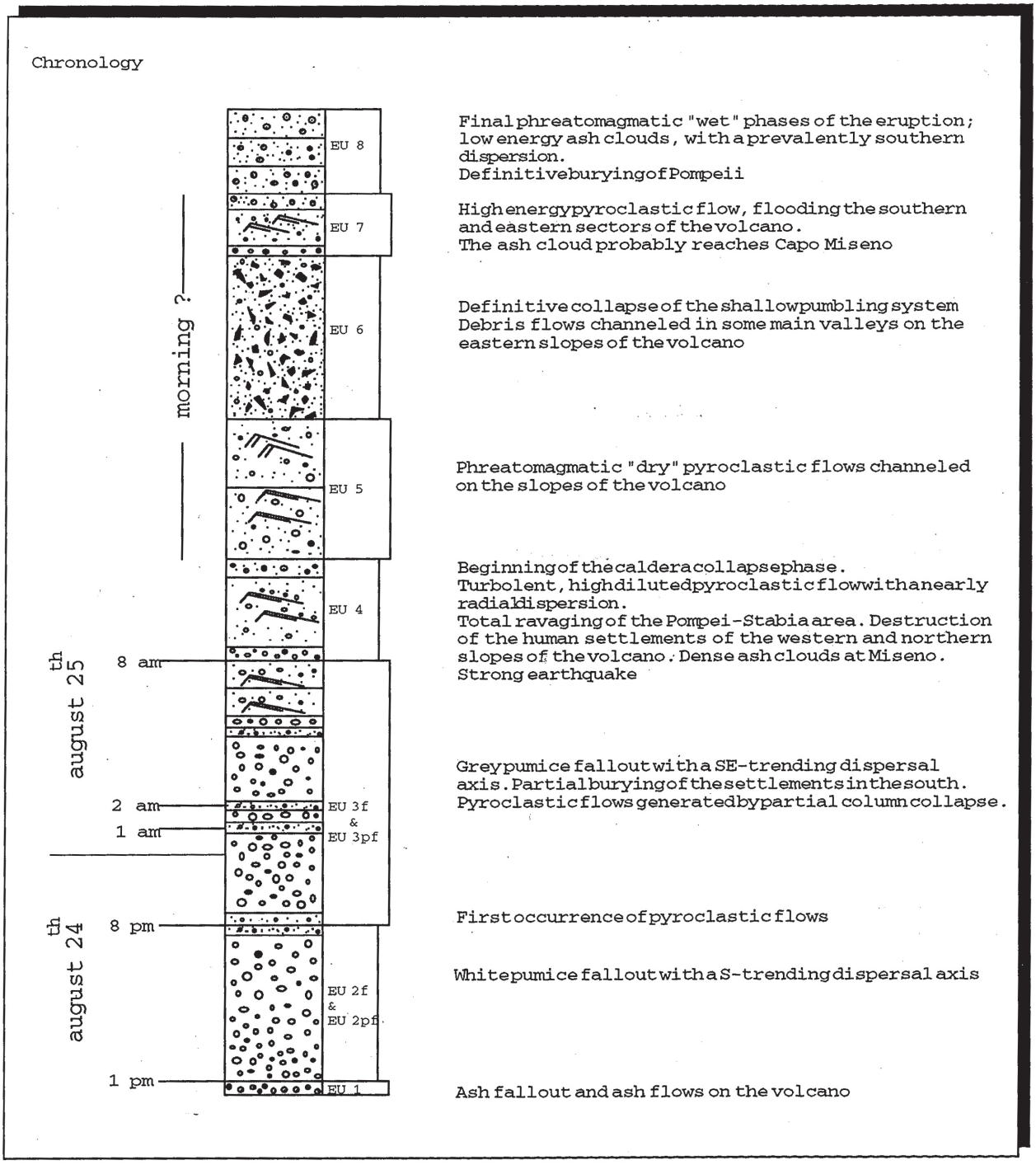


Figure 9.10: Colonne stratigraphique présentant les différentes unités formant les dépôts de l'éruption de 79 AD du Vésuve. Les lettres f et pf à côté des noms des dépôs (EU 2, EU 3...) signifient «fall» pour dépôts de retombées du panache, et «pyroclastic fall» pour les ponce dépôsées par les coulées pyroclastiques. Cioni *et al.* (1998a)

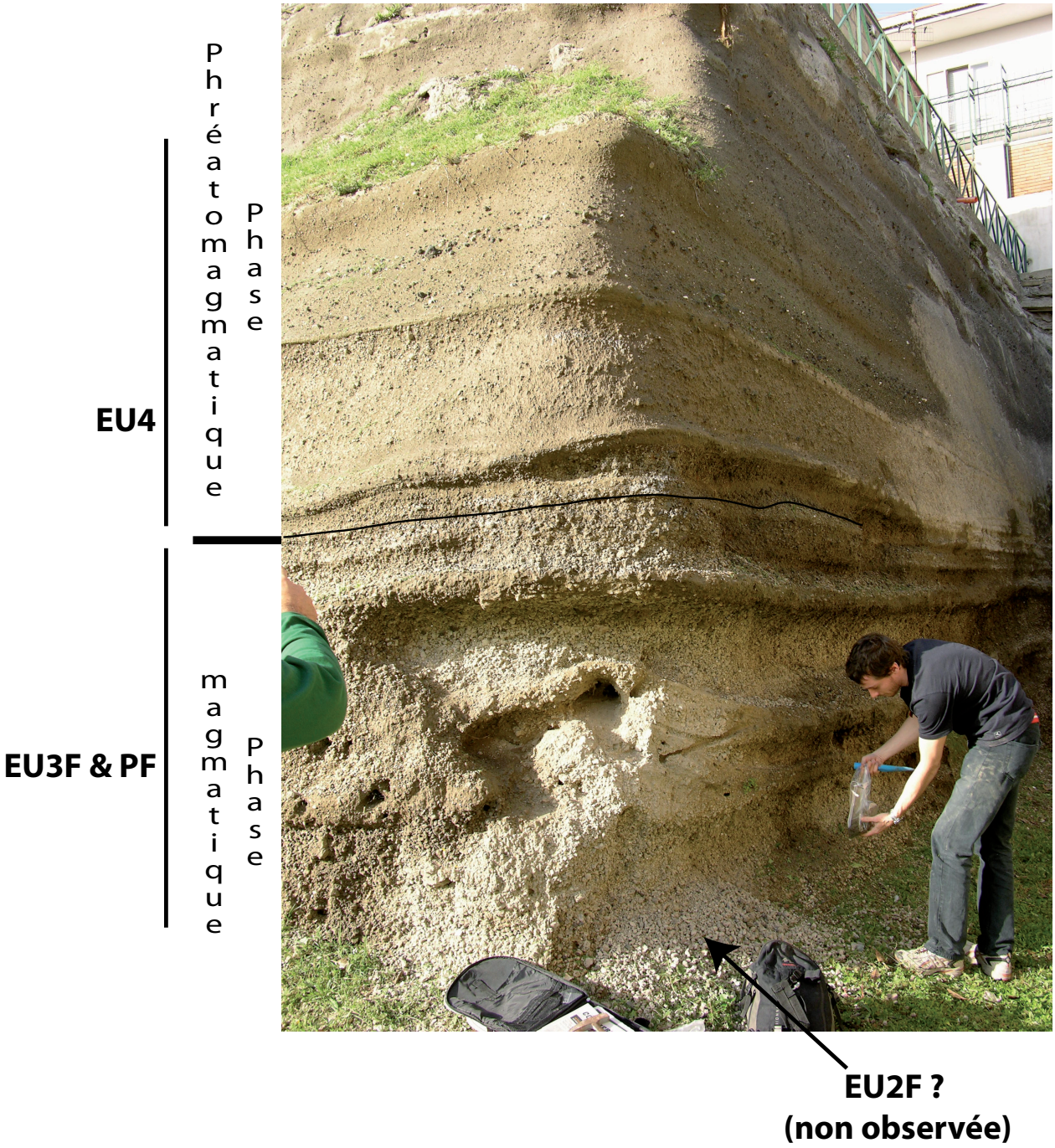


Figure 9.11: Photographie de l'affleurement de la Villa Oplontis. Nous avons échantillonné les ponces grises dans le niveau EU 3f, correspondant aux dépôts de ponces par retombées du panache plinien. On remarque sur la photo les alternances de lits dans l'unité EU 3, indiquant des alternances entre les dépôts de retombées pliniennes et d'écoulements pyroclastiques forment des lits visibles sur la photographie. Au dessus, l'unité EU 4 est observable et correspond à une phase éruptive phréatomagmatique. Nous n'avons par contre pas observé l'unité EU 2, apparemment masquée par les éboulis de ponces des niveaux supérieurs au pied de l'affleurement.

Élément	GP (roche totale)	GP (ponces)	WP (roche totale)$^{\theta}$	WP (ponces)$^{\theta}$
SiO_2	54.49(40)	54.60(89)	53.36(73)	55.99(n.f.)
Al_2O_3	19.31(25)	20.52(37)	21.17(31)	23.05(n.f.)
Na_2O	4.44(23)	5.37(1.14)	5.59(18)	7.79(n.f.)
K_2O	8.55(16)	7.07(85)	9.40(24)	7.44(n.f.)
CaO	5.19(25)	4.38(1.05)	2.89(07)	2.93(n.f.)
MgO	1.75(09)	0.40(10)	0.19(12)	0.09(n.f.)
FeO	4.07(12)	3.32(58)	2.28(21)	2.85(n.f.)
TiO_2	0.54(10)	0.31(10)	0.20(09)	0.22(n.f.)
MnO	0.12(06)	0.11(3)	0.12(04)	0.17(n.f.)
P_2O_5	n.a.	n.a.	0.04(05)	0.08(n.f.)
Total	98.55(51)	96.08(2.73)	98.88(n.f.)	100.17(n.f.)
pds%H_2O	-	0.76(0.22)*	-	1.16(0.22)*
vol%Ctx$^{\theta,\Theta}$	-	∼30-56%	-	∼20%
vol% B$^{\theta,\Theta}$	-	∼50-70%	-	∼80%
d (kg.m^3)$^{\theta,\beta}$	-	∼1100	-	∼700

TABLE 9.3: Compositions chimiques en poids % des analyses effectuées sur les « roches totales » (ponces refondus) et sur le verre des ponces grises (GP, niveau EU 3f) et blanches [WP, niveau EU 2, unité U2 de Balcone-Boissard *et al.* (2011)]. vol%Ctx : teneur volumique en cristaux sans les bulles. vol%B : teneur volumique en % de bulles par rapport à la matrice verre/cristaux. * : valeur moyenne calculée à partir des mesures de Balcone-Boissard *et al.* (2011) sur les ponces WP du niveau EU 2 [niveaux U1 à U4 de Balcone-Boissard *et al.* (2011)] et en bas du niveau EU 3f [U5 de Balcone-Boissard *et al.* (2011)] ; l'écart-type reflète une variabilité de la teneur en eau entre les niveaux de ponces. $^{\beta}$: Carey & Sigurdsson (1987) ; $^{\Theta}$: Gurioli *et al.* (2005) $^{\theta}$: WP de l'unité U2 de Balcone-Boissard *et al.* (2011).

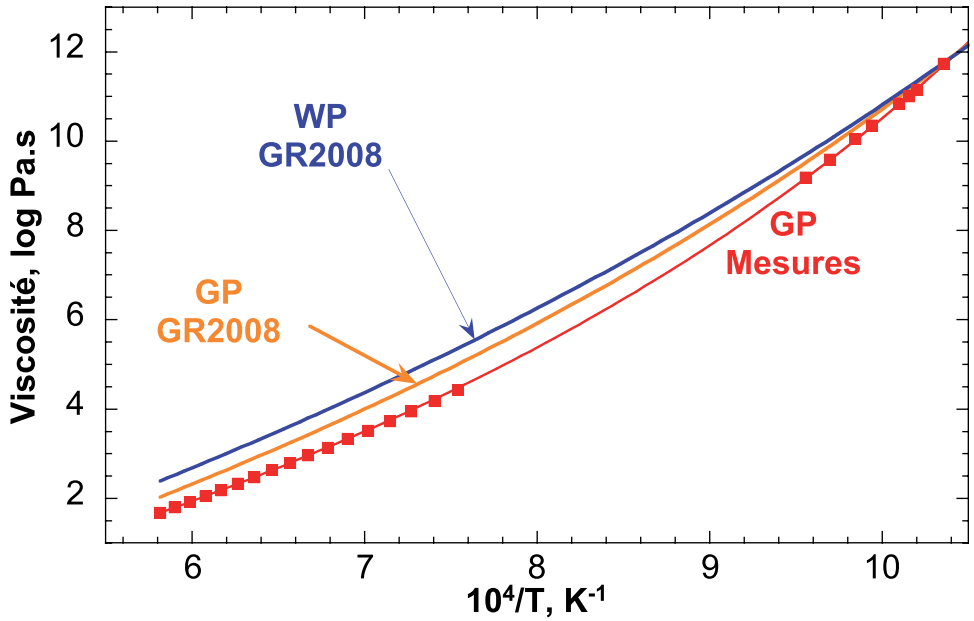


FIGURE 9.12: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température réciproque (K^{-1}) du silicate fondu GP. Carrés rouges : mesures à haute température (Giordano *et al.* , 2009) et basse température (cette étude, courbe : ajustement TVF) ; Courbes orange et bleu : modèle de Giordano *et al.* (2008) pour des silicates fondus ayant les compositions chimiques « roche totale » des ponces grises (GP) et blanches (WP) respectivement.

Les valeurs reportées pour les ponces dans le tableau 9.3 sont celles mesurées sur les ponces GP situées dans le niveau EU 3f juste au dessus du niveau EU 2 (soit à l'endroit où nous avons échantillonné les ponces comme observé sur la figure 9.10 ; il correspond au niveau U5 dans la terminologie de Balcone-Boissard et al. [2008; 2011]). Cette remarque est importante pour les ponces GP, car elles présentent des variations de la teneur en eau en fonction du niveau échantillonné. Par exemple, les ponces GP dans l'unité « U6 » distinguée par Balcone-Boissard et al. (2008; 2011) (en haut de l'unité EU 3f) contiennent légèrement plus ($\sim$ 1.4 pds%) d'eau. Les verres des ponces GP et WP présentent de manière générale une teneur en eau variable (Gurioli *et al.* , 2005; Balcone-Boissard *et al.* , 2011).

Pour apporter des informations sur la rhéologie des magmas GP et WP lors de l'éruption de 79 AD, nous avons mesuré les viscosités à basses températures des ponces refondues GP (matériel total, sans cristaux ni bulles, dénomitation silicate fondu GP). En combinant nos données sur le silicate fondu GP avec celles de Giordano et al. (*2009*) acquises à haute température, nous pouvons estimer la viscosité du silicate fondu GP sur toute la gamme de température (Fig. 9.12).

En comparant les mesures avec le modèle de Giordano et al. (2008), on observe un relativement bon accord entre mesures et modèle étonnamment à basses températures, alors que les valeurs dévient à plus hautes températures. Le modèle semble surestimer légèrement (environ 1/2 ordre de grandeur) les valeurs de viscosité estimées à haute température. Nous allons dans la suite établir un modèle de viscosité prenant en compte l'effet des bulles et des cristaux sur les viscosités des laves GP et WP. Pour pouvoir construire ce modèle, il va nous falloir prendre en compte :

1. l'effet de l'eau ;
2. le changement de chimie du silicate fondu résiduel lors de la cristallisation ;

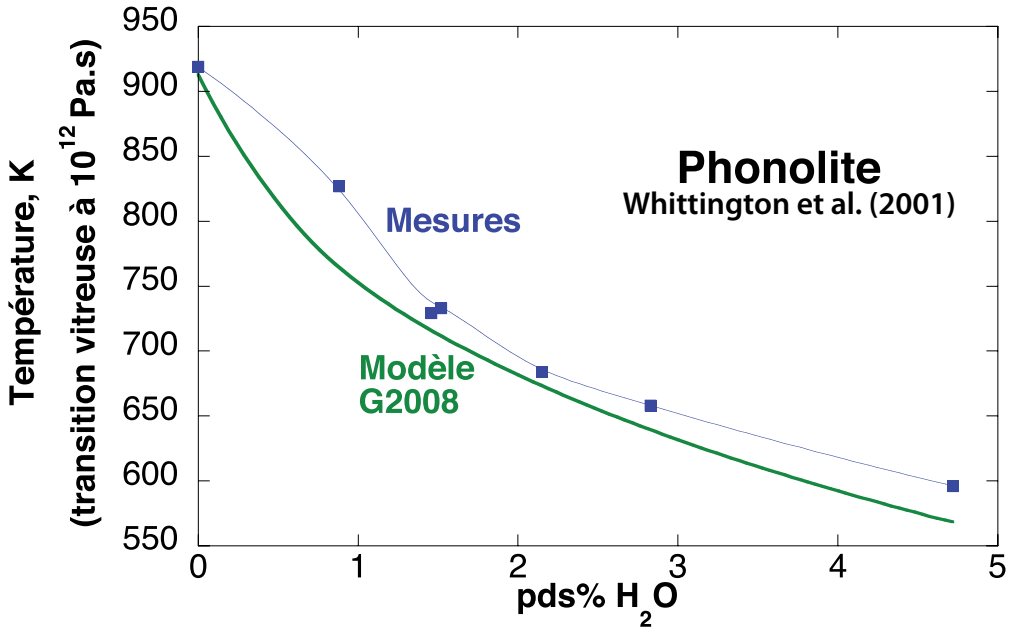


FIGURE 9.13: Température de transition vitreuse en K (à une viscosité de 10^{12} Pa.s) de la phonolite étudiée par Whittington *et al.* (2001), en fonction de sa teneur en eau. En bleu, carrés, mesures de Whittington *et al.* (2001) ; en vert, ligne grasse : modèle de Giordano *et al.* (2008).

3. l'effet des cristaux et des bulles.

Les données de viscosité dont nous disposons se restreignent à l'étude du silicate fondu GP non différencié (Fig. 9.12). Nous ne disposons pas de données pour le magma WP. De plus, la composition chimique « roche totale » des ponces est différente de celle du verre interstitiel dans les ponces (tableau 9.3). Nous devons prendre en compte cette différence de composition chimique. Pour ces raisons, nous n'allons pas établir un modèle *ad hoc* à partir des mesures comme effectué pour le Mont Dore, ou comme nous l'effectuerons aussi pour l'Erebus. Nous allons utiliser par la suite le modèle de Giordano et al. (2008) pour estimer la viscosité des silicates fondus anhydres et hydratés. Nous limiterons ainsi l'occurrence de différentes sources d'erreurs et leurs propagations dans le modèle. Les seuls erreurs affectant nos déterminations de viscosité des silicates fondus GP et WP proviendront de l'incertitude du modèle de Giordano et al. (2008). Pour estimer la précision de ce modèle pour prédire la viscosité des phonolites hydratées, nous pouvons comparer le modèle avec les mesures de viscosité de Whittington et al. (2001) effectuées sur une phonolite hydratée (Fig. 9.13). Cette comparaison montre que le modèle reproduit bien la diminution de la viscosité induite par la présence d'eau, mais sous-estime légèrement les mesures. L'erreur entre modèle et données n'est cependant pas très forte. L'utilisation du modèle nous permettra donc de prendre en compte l'effet de l'eau. La comparaison du modèle de Giordano et al. (2008) avec les données de viscosité sur les phonolites hydratées et anhydres montre qu'il faudra prendre en compte une erreur d'environ 0.7 ordre de grandeur affectant les estimations de viscosité effectuées.

Concernant le point 2, nous devons faire attention que la viscosité du silicate fondu interstitiel dans le magma lors de l'éruption ne correspond exactement pas à celle du silicate fondu « roche totale ».

Le changement de viscosité induit par celui de la composition chimique doit être prit en compte dans les calculs. Nous rentrerons donc les compositions chimiques des verres des ponces WP et GP dans le modèle de Giordano et al. (2008) (voir tableau 9.3). Nous obtenons ainsi avec le modèle la viscosité du silicate fondu interstitiel présent dans le magma en fonction de sa teneur en eau (Figs. 9.14a et 9.14b).

Pour calculer la viscosité apparente du magma, il nous faut maintenant prendre en compte l'effet des bulles et des cristaux. Pour des teneurs en cristaux faibles, inférieures à environ 40 vol%, il est possible d'utiliser directement l'équation d'Einstein-Roscoe vue au chapitre 2, avec les coefficients fournis dans Lejeune & Richet (1995). Les teneurs en cristaux des ponces GP et WP sont cependant variables (Gurioli *et al.* , 2005; Balcone-Boissard *et al.* , 2008). Pour exemple, nous prendrons une teneur de 20 vol% pour les ponces WP, teneur mesurée par Balcone-Boissard et al. (2011) sur des ponces au milieu du niveau EU 2 (U2 dans leur terminologie, ponces que nous avons analysé avec la spectroscopie Raman, voir tableau 9.3), et une teneur de 56 vol% pour les ponces GP, valeur mesurée sur les ponces à la base du niveau EU 3f par Balcone-Boissard et al. (2011) (U5 dans leur terminologie). Ceci nous permettra de comparer l'effet sur la viscosité d'une faible teneur en cristaux à celui d'une forte teneur en cristaux. On peut donc utiliser l'équation d'Einstein-Roscoe pour modéliser la variation de viscosité induite par les 20 vol% de cristaux dans le magma WP. Pour le magma GP, les 56 vol% de cristaux correspondent au domaine où l'on observe une forte augmentation des viscosités et l'apparition de comportements non-newtoniens (Lejeune & Richet, 1995; Caricchi *et al.* , 2007; Costa *et al.* , 2009). Caricchi et al. (2007) ont proposé un modèle prenant en compte la très forte augmentation de viscosité entre 40/60 et 80% de cristaux ainsi que l'apparition de comportements non newtoniens. Leur modèle permet de globalement bien reproduire les données existantes (Costa *et al.* , 2009), même si dans le cas de cristaux très tabulaires il ne fonctionne pas (Vona *et al.* , 2011). Nous avons utilisé ce modèle pour déterminer l'augmentation de viscosité générée par la présence de cristaux dans les ponces GP et WP. Les résultats des calculs effectués sont présentés dans la figure 9.14. En combinant les erreurs affectant les modèles de Giordano et al. (2008) et de Caricchi et al. (2007), une erreur totale d'approximativement 1 ordre de grandeur semble affecter les estimations des viscosités des magmas GP et WP.

Les températures éruptives dans le réservoir, estimées à partir de l'assemblage des phases minérales (Scaillet *et al.* , 2008) et des températures d'homogénéisation des inclusions fluides (Cioni *et al.* , 1998b), sont d'environ 1073-1123 K et 1223-1323 K pour les magmas WP et GP respectivement. Si l'on prend des températures de 1123 et 1223 K, et une teneur en eau de 5 pds%, pour les magmas WP et GP respectivement dans le réservoir (Balcone-Boissard *et al.* , 2011), les viscosités des silicates fondus interstitiels WP et GP sont respectivement de $10^{3.3\pm0.7}$ et $10^{2.6\pm0.7}$ Pa.s. Ce sont des viscosités faibles pour des magmas impliqués dans une éruption plinienne, où les viscosités sont généralement estimées comme étant assez proches de 10^7 Pa.s au moment de la fragmentation (Carey & Sigurdsson, 1989; Gardner *et al.* , 1996; Papale, 1999). La présence de cristaux augmentent cependant ces viscosités. Avec 20% de cristaux, la viscosité apparente du magma WP atteint $10^{3.7\pm1}$ Pa.s (Fig. 9.14c). En considérant une teneur en cristaux de 56 vol%, la viscosité apparente du magma GP devient beaucoup plus élevée, et est dépendante de la contrainte : elle est de $10^{4.0\pm1}$ Pa.s pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ de 0.5 s^{-1} et de $10^{6.1\pm1}$ Pa.s pour $\dot{\varepsilon} = 10^{-7}$ s^{-1} (Fig. 9.14d). De plus, on notera que les cristallinités, vésicularités et teneurs en eau des ponces GP sont hétérogènes au cours du temps (Carey & Sigurdsson, 1987; Gurioli *et al.* , 2005). Balcone-Boissard et al. (2011) ont observé que sur le site de Terzigno, à 6 km à

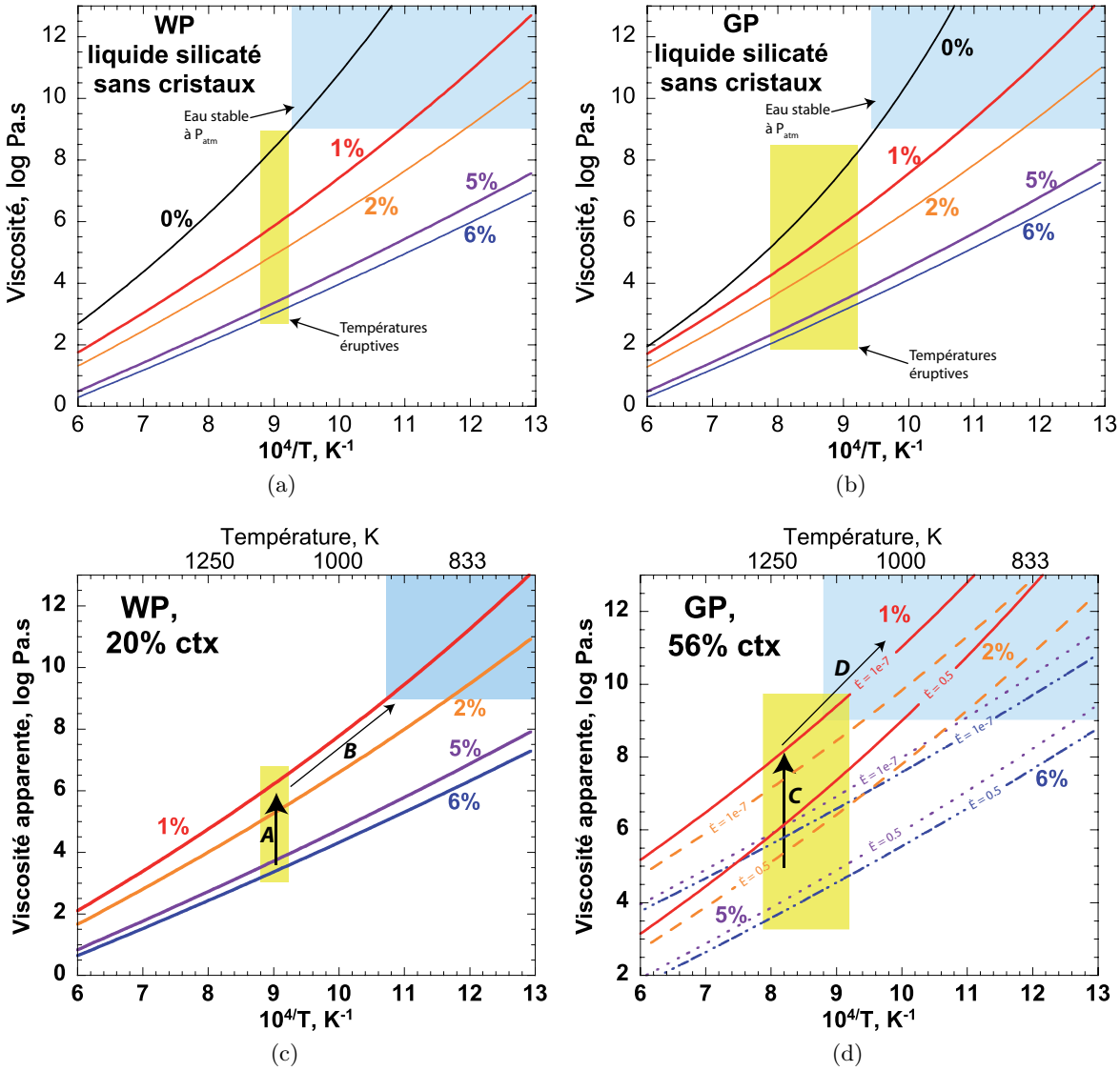


FIGURE 9.14: Viscosité (log Pa.s) en fonction de la température (K^{-1}) des magmas de l'éruption de AD79 du Vésuve. WP : ponces blanches ; GP : ponces grises. a) viscosité du silicate fondu différencié WP (sans bulles ni cristaux). b) viscosité du silicate fondu différencié GP (sans bulles ni cristaux). c) et d) viscosités apparentes des magmas WP et GP respectivement (silicate fondu différencié + cristaux). Les % indiqués sont des teneurs en eau en pds%. Carrés jaunes : températures éruptives (voir texte). Carrés bleu : domaine de stabilité de l'eau dans les silicates fondus à pression ambiante. Flèches A et B : chemins suivis lors d'une remontée isothermale de la colonne magmatique du réservoir à la profondeur de fragmentation ; Flèches C et D : chemins suivis lors du refroidissement des ponces dans le panache plinien. Les barres d'erreurs du modèle ne sont pas montrées sur cette figure (voir texte pour une discussion à ce sujet)

l'est du cratère, les ponces à la base du niveau EU 3 (U5 dans leur terminologie) étaient plus cristallines (56 vol%), alors que les ponces au sommet de l'unité EU 3 contiennent moins de cristaux (34 vol% ; strate U6 dans leur terminologie). D'après le modèle mis en place, à une température de 1223 K, la viscosité du magma GP dans le réservoir va donc diminuer de $10^{4.0\pm1}$ à $10^{3.2\pm1}$ pour $\dot{\varepsilon} = 0.5$ s^{-1} entre le début et la fin de la mise en place du dépôt EU 3 des ponces GP.

La présence d'environ 1.1 à 1.4 pds% d'eau dans les ponces WP et de 0.7 pds% d'eau dans les ponces GP indique que, au moins ∼4 pds% d'eau a été exsolvée entre le réservoir et la fragmentation de la colonne magmatique (dans l'hypothèse où les ponces ont perdu peu ou pas d'eau après la fragmentation). Cette exsolution va augmenter fortement la viscosité du silicate fondu (flèches A et C sur les figures 9.14a et 9.14b). Prenons une concentration en eau au moment de la fragmentation égale pour les deux magmas WP et GP : 1 pds%. Si nous supposons que le dégazage s'effectue sans perte de température (remontée adiabatique du magma dans le conduit), les viscosités apparentes sont de $10^{6.2\pm1}$ Pa.s pour le magma WP (T = 1173 K), et de $10^{6.1\pm1}$ (pour $\dot{\varepsilon} = 0.5$ s^{-1}, T = 1223 K) à $10^{8.1\pm1}$ Pa.s (pour $\dot{\varepsilon} = 10^{-7}$ s^{-1}, T = 1223 K) pour le magma GP en fonction de sa vitesse de déformation (Figs. 9.14c et 9.14d). Après exsolution de l'eau et fragmentation du magma, son refroidissement doit être suffisamment rapide pour garder l'eau dissoute dans le verre à la pression atmosphérique P_{atm}. Dans le cas du silicate fondu WP, les domaines des températures éruptives et de stabilité de l'eau à P_{atm} sont éloignés (Fig. 9.14a). Dans le cas d'une remontée isothermale du magma (flèche A, Fig. 9.14a), ceci implique une trempe (flèche B, Fig. 9.14a) très rapide des ponces afin de garder l'eau dissoute dans le verre. D'après les diffusivités de l'eau dans des compositions similaires (trachytes, voir Baker *et al.* , 2005), il faut que la température diminue d'environ 250 à 300° en une dizaine de secondes pour éviter l'exsolution de l'eau. Dans le cas des ponces GP, ces deux domaines sont plus proches (Fig. 9.14b). La diminution de température nécessaire pour garder l'eau est alors moins élevée : environ 200°. Ces ordres de grandeurs sont en accord avec des temps de remontée et de trempe rapides des fragments de ponces dans le cas des éruptions pliniennes, de l'ordre d'une centaine de secondes environ, déterminés par l'étude du fractionnement cinétique des gaz rares lors des processus de dégazage de Ruzié et Moreira (2010).

Nous n'avons pas encore discuté d'un autre effet résultant du dégazage et pouvant affecter la fragmentation d'une colonne magmatique : l'apparition de bulles résultant du dégazage va modifier la viscosité apparente du magma. Supposons que les températures des magmas WP et GP soient toujours de 1123 et 1223 K respectivement au moment de leur fragmentation, et que ces magmas contiennent ∼1 pds% d'eau. Comme les viscosités des silicates fondus sans cristaux sont proches de 10^6 log Pa.s, à ces températures et teneurs en eau (Figs 9.14a et 9.14b), le nombre de capillarité doit être supérieur à 1 , comme suggéré par l'étude de Manga et al. (1998, ∼ 45 pour une andésite à une viscosité de 10^6 Pa.s). Il semble alors que la présence des bulles diminue quelque peu la viscosité (moins d'un ordre de grandeur, voir le modèle de Pal [2003]). Des mesures complémentaires sur les ponces, comme celles effectuées pour le Mont Dore, pourraient permettre de mieux quantifier l'effet combiné des bulles et des cristaux. En combinaison avec d'autres mesures sur les silicates fondus et une détermination précise du nombre de capillarité, elles permettraient de proposer un modèle avec une erreur inférieure à 0.2 unité logarithmique.

D'après le modèle de Papale (1999 ; voir aussi Alibidirov & Dingwell, 2000), lorsque lors de sa remon-

tée, un magma ductile arrive à une profondeur critique où la fraction de gaz augmente brusquement. À ce moment, la vitesse de déformation du magma surpasse grandement son temps de relaxation. Le magma adopte alors un comportement fragile similaire à un solide et il peut alors se fragmenter. Les valeurs de viscosité du magma à la fragmentation prédites par le modèle de Papale (1999) sont d'environ 10^7 à 10^8 Pa.s. La caractérisation de la rhéologie des magmas WP et GP montre que leurs viscosités était relativement basses au moment de la fragmentation. En effet, si l'on exclu l'effet des bulles, mal connu, les viscosités de ces magmas étaient de $\sim 10^6$ Pa.s, soit inférieures d'un à deux ordres de grandeurs à celles nécessaires à la fragmentation par décompression rapide d'après le modèle de Papale (1999). Un autre mécanisme pourrait cependant favorisé la fragmentation du magma : la surpression des gaz présents dans les bulles juste avant la fragmentation (Zhang, 1999). En effet, Zhang (1999) a critiqué le modèle de Papale (1999) car ce dernier ne prend pas en compte l'effet des surpressions des bulles sur le critère de fragmentation. Zhang (1999) a alors développé un autre modèle qui prédit que la fragmentation peut avoir lieu lorsque la surpression exercée par les bulles excède la résistance à la rupture de la mousse magmatique. En réalité, ces deux effets (vitesse de décompression et relaxation versus surpression) semblent pouvoir affecter de manière combinée le critère de fragmentation (Alibidirov & Dingwell, 2000).

Si la surpression des gaz dans les bulles était assez élevée et a favorisée la fragmentation, elle doit alors aussi avoir affecté le dégazage du silicate fondu lors de l'éruption. Pour voir si nous pouvons trouver une éventuelle trace de cette surpression au niveau de l'eau dissoute dans le verre des ponces, nous avons fait des analyses du verre des ponces à l'aide du spectromètre Raman en suivant le protocole décrit dans la section 8.1. Pour éviter au maximum l'interaction du faisceau avec les microlites présentes dans le verre des ponces (Gurioli *et al.* , 2005), l'ouverture du trou confocal a été réduite au minimum, fixant ainsi une surface analysée d'environ 1.2 μm^2. Contrairement aux ponces du Mont Dore que nous avons aussi étudié avec la spectroscopie Raman, les produits du Vésuve sont relativement riches en fer (tableau 9.3). Pour éviter tout échauffement des échantillons, phénomène qui peut être induis par une absorption de l'énergie du laser dans le cas d'échantillons riches en fer et fausser les mesures des concentrations en eau (Thomas *et al.* , 2008a), la puissance du laser a été réduite à 14 mW (puissance à l'échantillon). Les répétitions des acquisions n'ont pas montré d'évolution de la teneur en eau entre deux spectres acquis sur le même point. Les premiers résultats obtenus montrent de plus que les concentrations en eau mesurées par la spectroscopie Raman sont en accord avec celles données par Balcone-Boissard et al. (2008) (voir tableau 9.4).

Les spectres des ponces GP ont un rapport signal/bruit assez faible. Les tentatives d'analyses longues (spectre acquis en 12 heures) n'ont pas montré d'améliorations signiticatives du rapport signal sur bruit. Nous avons trouvé des zones purement vitreuses grâce à la haute précision spatiale ($\sim$1.2 μm^2 avec les réglages choisis) du spectromètre, mais des phénomènes parasites semblent affecter la qualité du signal obtenu. Un rapport signal sur bruit faible comme celui des spectres des ponces GP ne pose pas de problèmes pour quantifier l'eau à partir des spectres (voir Le Losq et al. [2012]), mais ceci a limité le nombre de spectres pouvant être déconvolués dans le but de calculer la spéciation de l'eau (voir le spectre GP sur la figure 9.15).

Les analyses Raman indiquent une certaine hétérogénéité de la distribution de l'eau dans le verre des ponces GP (Tableau 9.4 ; les analyses Raman reportées dans le tableau sont des analyses ponctuelles

Point de mesure	H_2O (pds%)	H_2O_{mol}/OH Raman
GP-1	0.58 ±0.20	1.94 ±0.33
GP-2	0.71 ±0.20	2.18 ±0.33
GP-3	0.14 ±0.20	1.39 ±0.50
WP-1	1.77 ±0.20	4.64 ±0.30
WP-2	1.02 ±0.20	4.13 ±0.34
WP-3	1.11 ±0.20	3.04 ±0.28
WP-4	1.86 ±0.20	2.67 ±0.26
WP-5	1.59 ±0.20	4.10 ±0.26
WP-6	1.76 ±0.20	4.43 ±0.28
WP-7	0.73 ±0.20	5.34 ±0.60

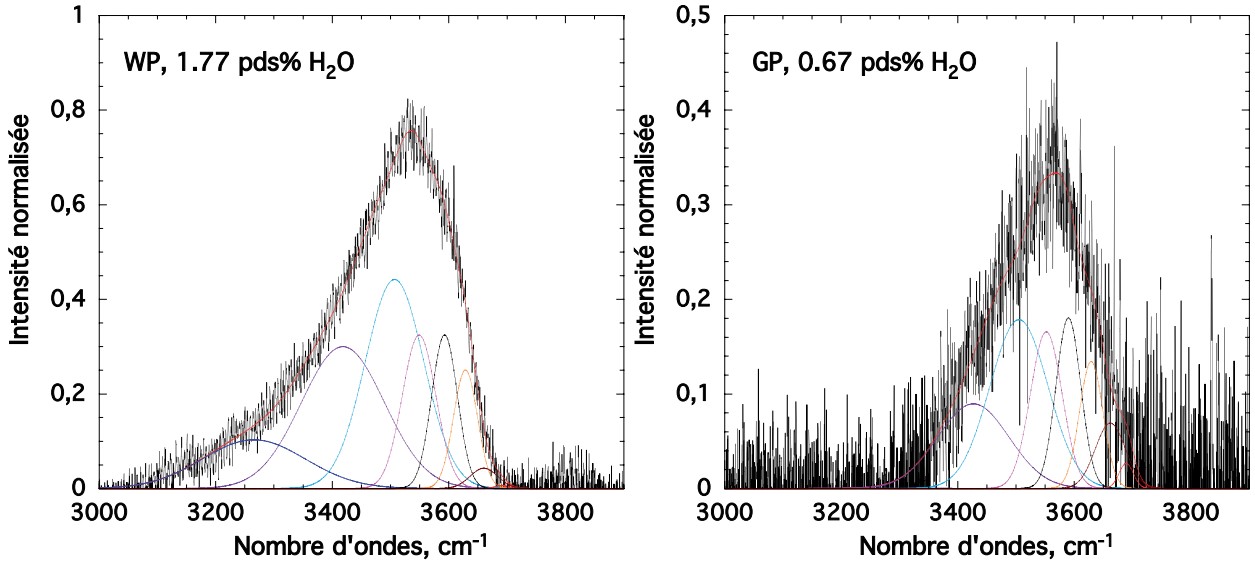
TABLE 9.4: Concentration en eau et rapport H_2O_{mol}/OH des bandes Raman liées aux H_2O_{mol} et aux groupements OH (voir section 8.2) sur les spectres des ponces GP et WP du Vésuve. Chaque valeur a été calculée sur un spectre, acquis en un point précis, et ne représente donc pas une moyenne.

et non moyennes). Si on exclu l'analyse GP-3, la concentration moyenne en eau des ponces GP est alors d'approximativement 0.65 pds% H_2O. Le verre des ponces WP contient plus d'eau, mais qui est répartie de manière hétérogène. La valeur moyenne des analyses donne une teneur en eau de 1.41 pds%. Ces premières analyses sont en accord avec les mesures de Balcone-Boissard et al. (2008), effectuées par manométrie d'hydrogène sur la « roche totale » (voir tableau 9.3).

Nous avons ensuite appliqué le protocole de déconvolution des spectres mis en place à la sous-section 8.2.1 pour déterminer la spéciation de l'eau dans les ponces. La bande Raman de vibration d'étirement des liaisons OH, située entre 3000 et 4000 cm^{-1}, a ainsi été déconvoluée en huit bandes (Fig. 9.15). Les pics vers 3590, 3661 et 3690 cm^{-1} sont attribués à des vibrations d'OH connectés à Si et Al (espèces Si-**OH** et Al-**OH**). Le pic vers 3630 cm^{-1} semble, quant à lui, provenir de groupements OH formant de très faibles liaisons hydrogènes avec les cations metalliques. Les quatre premières bandes vers 3260, 3420, 3505 et 3550 cm^{-1} proviennent des vibrations OH dans les espèces H_2O_{mol}. La figure 9.15 présente deux exemples de déconvolution de la bande Raman de l'eau des ponces WP et GP.

Les déconvolutions effectuées montrent un signal fort des trois bandes à 3260, 3420, 3506 cm^{-1} malgré les teneurs en eau faibles des échantillons WP et GP. Les bandes de vibrations des OH à 3590 et 3661 cm^{-1} sont bien visibles à faibles teneurs en eau. La bande à 3690 cm^{-1} ne contribue presque pas au spectre Raman des ponces hydratées. Par exemple, elle n'est pas visible sur les spectres de la figure 9.15. Ceci indique que l'eau est très majoritairement présente sous forme de molécules H_2O_{mol} dans les verres des ponces GP et WP. Pour comparer ces résultats avec l'étude que nous avons mené à la sous-section 8.2.1 sur des verres hydratés synthétiques, nous avons reporté le rapport Raman H_2O_{mol}/OH ([3]) en fonction du rapport des concentrations d'eau et de verre (en mol%) sur la figure 9.16. La comparaison des données obtenues sur les ponces et des données sur les verres synthétiques montre que le rapport Raman H_2O_{mol}/OH des ponces est beaucoup plus élevé à la même teneur en eau que le rapport H_2O_{mol}/OH des verres synthétiques. Ceci confirme la très forte proportion d'eau moléculaire présente dans les ponces. De plus, les ponces GP et WP forment une seule tendance linéaire, indiquant

3. Rapport des aires des huit bandes Raman : $(A_{3260}+A_{3420}+A_{3506}+A_{3550})/(A_{3590}+A_{3630}+A_{3661}+A_{3690})$.



(a) (b)

FIGURE 9.15: Exemples de déconvolution de la région 3000-4000 cm^{-1} des spectres Raman acquis sur le verre des ponces WP (a) et GP (b). Le modèle à huit bandes développé à la sous-section 8.2.1 a été utilisé. Voir le texte pour les différentes attributions de ces bandes et la sous-section 8.2.1 pour une présentation et une discussion à propos du modèle à huit bandes et des déconvolutions.

que le rapport H_2O_{mol}/OH dans les deux magmas GP et WP est contrôlé par le même mécanisme.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces observations :

- une vitesse de refroidissement des ponces inférieure à celle adoptée pendant la synthèse des verres étudiés au chapitre 8 pourrait expliquer ceci, car elle laisserait alors le temps aux espèces H_2O_{mol} et OH de se ré-équilibrer en faveur de l'eau moléculaire H_2O_{mol} ;
- un effet entre le CO_2 et l'eau pourrait mener aux variations du rapport H_2O_{mol}/OH observées. En effet, la présence de CO_2 dans un magma inhibe le dégazage de l'eau (Papale *et al.* , 2006). La diffusion et le dégazage de l'eau impliquant majoritairement les espèces H_2O_{mol} (Zhang *et al.* , 1991; Ni *et al.* , 2009 ; voir discussion de l'article sur la spéciation de l'eau au chapitre 8), il se pourrait que celles-ci se concentrent dans la phase vitreuse en présence de CO_2 et que le rapport H_2O_{mol}/OH observé soit en quelque sorte « hors-équilibre » ;
- un dégazage hors équilibre de l'eau, lié à une décompression rapide du magma, pourrait aussi potentiellement expliquer les observations.

Nous avions vu à la section 9.1 que les vitesses de refroidissement lors des synthèses des verres hydratés sont typiquement de $\sim$ 120 à 200 °/min (voir par exemple Behrens *et al.* , 1996). En considérant que les ponces ont enregistré la teneur en eau du magma à l'équilibre avant sa fragmentation, la pression nécessaire pour garder 1.4 pds% d'eau est alors d'approximativement 150 à 200 bars d'après les expériences de solubilité de l'eau dans une phonolite de Carroll & Blanck (1997). Hors équilibre, les pressions permettant de garder 1.4 pds% d'eau dissoute sont encore plus basses (Larsen, 2008). Si les ponces ont légèrement dégazé près la fragmentation, et qu'elles contenaient $\sim$ 2 pds% d'eau au moment de la fragmentation, la pression à l'équilibre est alors d'environ 300 bars. Dans tous les

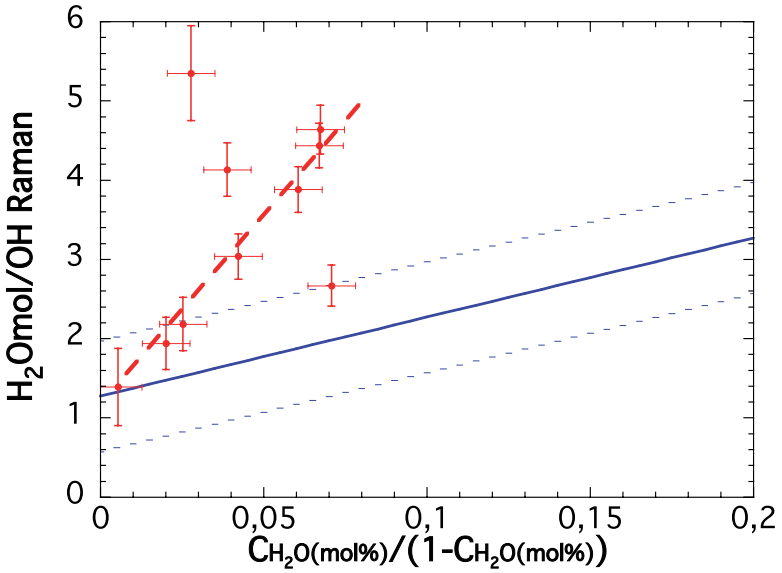


FIGURE 9.16: Rapport H_2O_{mol}/OH Raman en fonction du rapport de la concentration en eau et en verre $C_{H_2O(mol\%)}/(1\text{-}C_{H_2O(mol\%)})$. La courbe bleu est la calibration établie sur des verres synthétiques au chapitre 8 (les pointillés bleu sont les barres d'erreurs) et les points rouges sont les mesures effectuées sur les ponces GP et WP. La droite en pointillés rouges marque une tendance générale.

cas, ceci correspond à des profondeurs de fragmentation inférieures à approximativement un kilomètre. Aux vitesses de sortie du panache turbulent usuellement associées aux éruptions pliniennes ($\sim$ 100 à 300 m.s^{-1}), ceci nous donne des temps d'arrivée à l'air libre du magma fragmenté inférieurs à une minute. L'incorporation d'air frais dans le panache convectif dans l'atmosphère diminuant rapidement sa température (Sparks, 1986), il semble alors que la vitesse initiale de refroidissement des ponces soit approximativement égale à celles adoptées lors des synthèses de verres hydratés. Ceci exclu donc la première hypothèse. La seconde hypothèse est exclu par le fait que le contenu en CO_2 des ponces de l'éruption de 79 AD du Vésuve est négligeable (Cioni, 2000; Balcone-Boissard *et al.* , 2011).

Nous proposons alors qu'un dégazage hors équilibre juste avant la fragmentation puisse expliquer les rapports H_2O_{mol}/OH élevés que l'on observe. Cette hypothèse implique que, lors de la remontée du magma, les bulles nouvellement formées sont gardées confinées dans la phase liquide, comme en attestent les fortes vésicularités des ponces blanches par exemple (tableau 9.3). On peut alors supposer que ces bulles exercent une surpression non négligeable (potentiellement plusieurs MPa, voir Zhang, 1999; Alibidirov & Dingwell, 2000), qui augmente fortement lorsque le magma remonte et que la pression diminue, par effet de dilatation de l'eau dans les bulles. Cette surpression pourrait potentiellement empêcher l'eau encore dissoute dans le silicate fondu de dégazer. Or, les molécules H_2O_{mol} sont le moteur du dégazage par rapport aux groupements OH (Behrens *et al.* , 2007). L'inhibition de leur exsolution par une trop forte surpression dans les bulles pourrait expliquer leur forte concentration dans le verre des ponces.

Cette hypothèse est renforcée par les observations de la texture des ponces de Balcone-Boissard et al. (2011), qui montrent que les vésicules des ponces WP sont sub-sphériques. Ces bullles peu déformées indiquent que le magma a été très peu cisaillé lors de sa remontée (Stein & Spera, 1992), contrairement

à ce que nous avons observé pour le Mont Dore par exemple. La forme des vésicules des ponces GP est quant à elle moins régulière, et indique que des bulles ont coalescé (Balcone-Boissard *et al.* , 2011). D'après Gardner et al. (1996), la coalescence des bulles peut subvenir à des viscosités inférieures à $\sim 10^6$ Pa.s (voir aussi Thomas *et al.* , 1994). La viscosité du silicate fondu interstitiel [4] GP est de $10^{4.6\pm0.7}$ Pa.s à 1223 K avec 1 pds % H_2O. Celle du silicate fondu interstitiel WP est de $10^{5.8\pm0.7}$ Pa.s à 1123 K avec 1 pds % H_2O. La viscosité plus faible du silicate fondu interstitiel GP explique donc la coalescence de ses bulles. L'étude de la texture des ponces indique donc que nos estimations de viscosité sont correctes.

La spéciation de l'eau dans les ponces et leurs textures, ainsi que l'étude des propriétés rhéologiques du magma indiquent alors que : -i) la viscosité du magma au moment de la fragmentation était trop faible pour permettre la fragmentation par décompression et déformation rapide du magma ; -ii) la surpression de l'eau semble avoir jouer un rôle important dans le processus de fragmentation, qui pourrait alors être décrit avec le modèle de Zhang (1999).

On remarquera pour conclure que la viscosité des magmas GP et WP peut être assez fortement non newtonienne. Ce caractère non newtonien pourrait expliquer, en partie, l'occurrence de plusieurs coulées pyroclastiques (abbrévié par la suite PF, pyroclastic flow) résultant de l'effondrement du panache lors de la phase éruptive ayant émis ce magma (Carey & Sigurdsson, 1987). Il faut ajouter à ces effets non-newtoniens des variations de la teneur en bulles et cristaux (Gurioli *et al.* , 2005 et références citées). À une vitesse de remontée du magma constante et un rayon du conduit constant, une augmentation de l'intensité éruptive peut induire un effondrement du panache et donc des PFs (Carey & Sigurdsson, 1989). Or, une diminution de la viscosité augmente l'intensité éruptive, et inversement, d'après la relation que nous avons vu au chapitre 2 (eq. 2.43, page 52 ; Wilson *et al.* , 1980; Gardner *et al.* , 1995). Des fluctuations de la teneur en cristaux et en bulles, comme observée dans l'unité EU 3 contenant des dépôts de PFs, induiront des variations de viscosité et donc d'intensité éruptive (Fig. 9.17).

Proche de la limite de l'effondrement du panache, l'apparition de comportements non-newtonien pourrait affecter l'équilibre du panache si la vitesse de déformation du magma augmente. Ceci pourrait provoquer son effondrement (flèche rouge sur la figure 9.17). Ces relations et rétroactions entre cristallisation, dégazage, viscosité et débit éruptif peuvent potentiellement expliquer en partie certaines variations de la dynamique éruptive qui oscille entre panache plinien et coulées pyroclastiques au cours de la phase EU 3. Cependant, ces interactions sont encore mal contraintes. Pour mieux les comprendre, une étude exhaustive expérimentale des viscosités non-newtoniennes des magmas associée à une modélisation des transitions plinien-PF pourrait apporter de précieux éléments de réponse.

4. Attention nous devons regarder ici la viscosité du silicate fondu interstitiel qui interagit avec les bulles et non celle apparente du magma, modifiée par l'effet des cristaux.

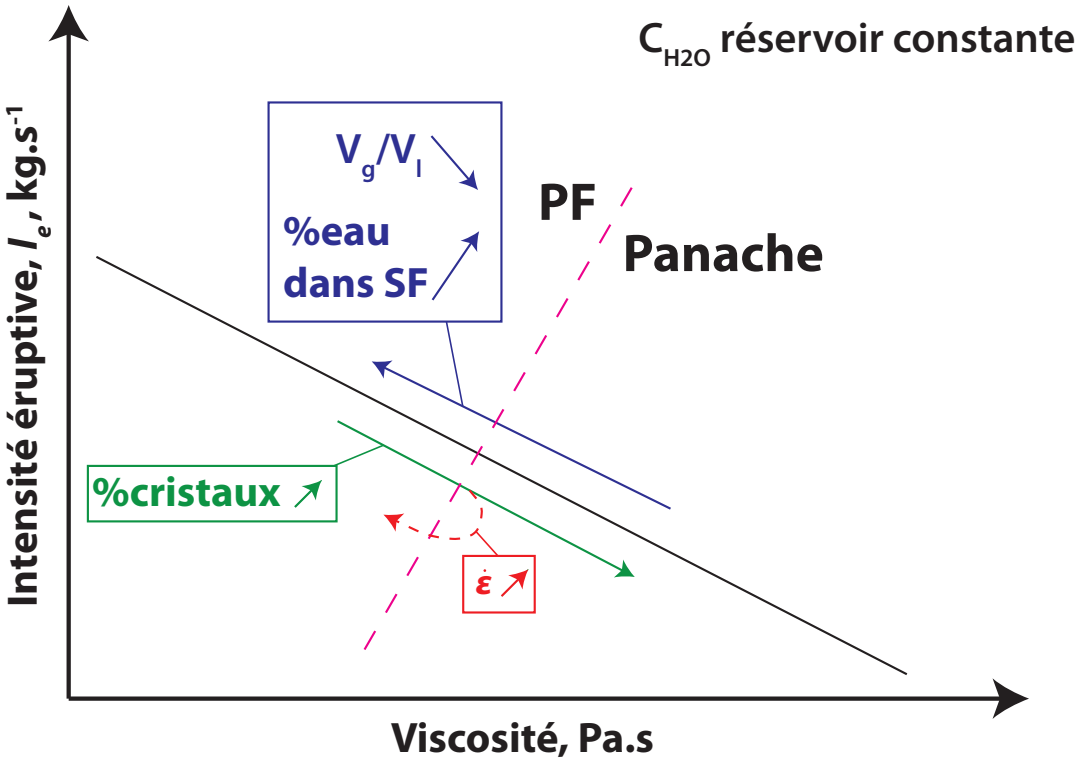


FIGURE 9.17: Schéma représentant l'intensité éruptive Ie (masse de magma extrudé en kg.s^{-1}) en fonction de la viscosité du magma (en Pa.s). La corrélation inverse existant entre les deux paramètres est représentée par la droite noire. Ce schéma assume une teneur en eau constante dans le réservoir. En diminuant l'efficacité du dégazage, la teneur en eau dans le silicate fondu va augmenter et le volume de gaz V_g par rapport au volume de silicate fondu V_l va diminué. Ceci va contribuer à diminuer la viscosité et à augmenter Ie. En augmentant la teneur en cristaux, on peut par contre prédire un chemin inverse. Ceci pourrait contribuer à l'effondrement du panache plinien et la génération de coulées pyroclastiques PF. On notera que, lorsque l'on se situe proche de la limite PF-panache, une augmentation de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ du magma peut engendrer une diminution de sa viscosité et donc potentiellement augmenter Ie et générer un effondrement du panache. SF : silicate fondu interstitiel.

9.3 Un lac de lave particulier au sommet de l'Erebus

L'Erebus est situé sur l'ile de Ross, en Antarctique et il est possible d'observer à son sommet l'un des phénomènes les plus rares sur Terre : un lac de lave permanent et actif (Fig. 9.18).

FIGURE 9.18: Photographie du lac de lave présent dans le cratère de l'Erebus (Antarctique). La dimension du lac est d'environ 30-35 m de diamètre pour une surface de 770 m^2 (Oppenheimer *et al.* , 2009). Photographie du MEVO (Mount Erebus Volcanological Observatory), http ://erebus.nmt.edu/ .

On observe de tels lacs de lave en seulement quelques autres endroits comme par exemple à l'Erta Ale en Éthiopie ou au Nyiragongo au Congo. Ils représentent le sommet d'une colonne magmatique où des phénomènes de convection actifs du magma se produisent et permettent l'échange de matériel et d'énergie thermique entre la surface et le réservoir (Tazieff, 1994). Les laves formant les lacs de l'Erta Ale ou du Nyiragongo sont des basaltes et des néphélinites respectivement (voir Andersen et al. [2012] et les rapports de la Smitsonian Institution http ://www.volcano.si.edu/). Ces laves sont donc très fluides en comparaison aux phonolites sodiques convectant au sommet de l'Erebus. C'est un autre point particulier de ce volcan. En effet, la lave de l'Erebus est une phonolite contenant 58 mol% de SiO_2, soit plus riche en silice de 3 à 4 pds% en comparaison à la phonolite du Vésuve par exemple (Tableau 3.2, page 80). La composition chimique des laves de l'Erebus est de plus constante depuis 17 ka environ, et est contrôlée par la teneur en cristaux d'Anorthoclases (Kelly *et al.* , 2008a,b). L'Erebus présente deux types d'activité éruptive. Des phases de convection « calme » du lac de lave peuvent être suivies d'éruptions stromboliennes expulsant des fragments de lave dans le cratère et par dessus les lèvres de celui-ci (Aster *et al.* , 2003). L'équilibre entre convection (dégazage en système ouvert) et explosions stromboliennes (dégazage en système fermé) semble lié à la géométrie particulière du conduit d'alimentation du lac, permettant la formation de larges bulles de gaz (de quelques mètres à 10-20 mètres) et leur accumulation à une profondeur particulière (Aster *et al.* , 2003; Johnson *et al.* , 2008). Cette profondeur est supérieure à celle du niveau d'exsolution des volatils qui a lieu à 2 km sous le lac (Oppenheimer & Kyle, 2008).

Un jeu relativement complet d'observations (Calkins *et al.* , 2008; Oppenheimer & Kyle, 2008), de données sismiques (Aster *et al.* , 2003; Gupta *et al.* , 2009), géophysique (Davies *et al.* , 2008;

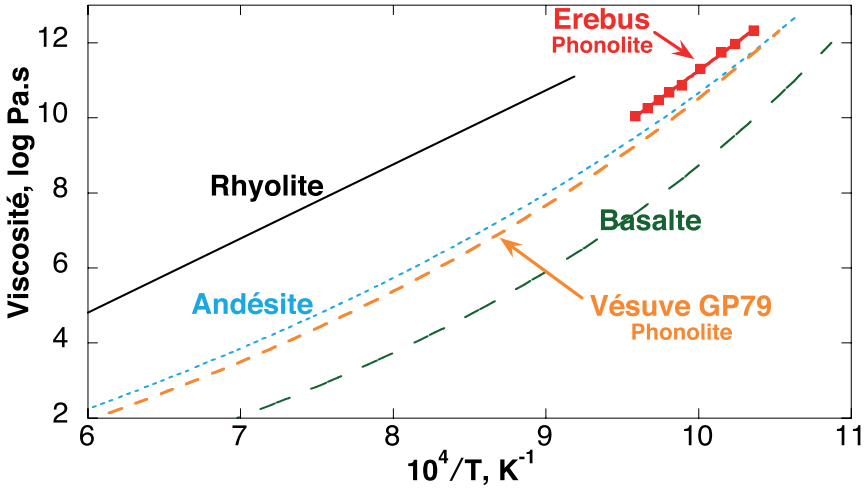
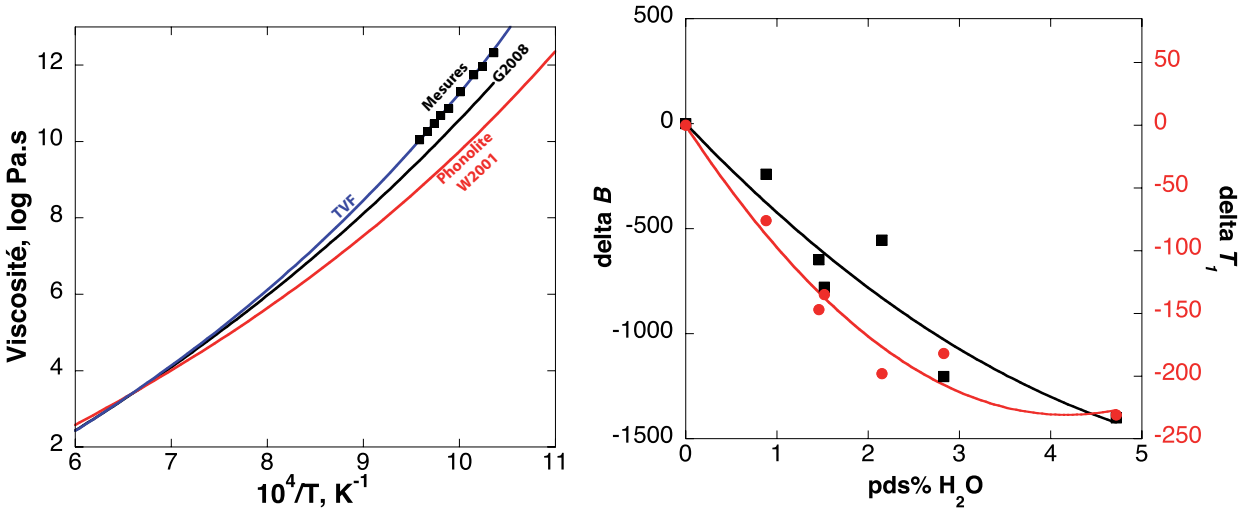


FIGURE 9.19: Viscosité en fonction de l'inverse de la température de la lave refondue phonolitique, anhydre et sans cristaux, de l'Erebus. Sont aussi reportées pour comparaison les viscosités d'une rhyolite fondue et d'une andésite fondue (Neuville *et al.* , 1993), d'un basalte fondu (Villeneuve *et al.* , 2008), ainsi que la viscosité de la phonolite fondue GP79 du Vésuve (voir section précédente).

Wright & Pilger, 2008), géochimique (Oppenheimer & Kyle, 2008; Oppenheimer *et al.* , 2011) et géologique (Kyle *et al.* , 1992; Kelly *et al.* , 2008a,b) permettent maintenant de mieux comprendre l'histoire et la dynamique de ce volcan. Cependant, aucune donnée rhéologique n'existe à ce jour concernant la rhéologie des phonolites de l'Erebus. Or, la connaissance de la viscosité des laves est primordiale pour modéliser leurs mouvements et convection (Davaille & Jaupart, 1993). Pour apporter de premiers éléments de réponses quant à l'évolution de la rhéologie des laves de l'Erebus en fonction de la température et de la teneur en gaz et cristaux (et donc de la profondeur), nous avons mesuré la viscosité à basse température de la phonolite refondue anhydre et sans cristaux (Fig. 9.19).

La viscosité de la phonolite de l'Erebus est plus élevée de environ 0.8 log Pa.s à 1000 K que celle de la phonolite GP79 du Vésuve, impliquée dans l'éruption de 79 AD de Pompéi. Ceci s'explique par la teneur en silice de la lave de l'Erebus, plus élevée que celle des produits de l'éruption de 79 AD du Vésuve, mais souligne une nouvelle fois l'étonnant contraste entre les éruptions des deux volcans. De plus, la viscosité des laves de l'Erebus est grandement supérieure à celles des basaltes (Fig. 9.19). Or, comme souligné auparavant, les autres lacs de lave actifs comme l'Erta Ale par exemple contiennent des laves basaltiques fluides. Une des questions que posent ces mesures est donc : comment peut-on initier une convection active et donc un échange de matériel entre la surface et le réservoir magmatique avec une lave aussi visqueuse ?

Les mesures de viscosité effectuées ne commencent qu'au dessus de 10 log Pa.s sur la lave de l'Erebus. Avec le dispositif de fluage, nous pouvons potentiellement avoir des mesures jusqu'à 8 log Pa.s environ, mais lors des tentatives de mesures entre 9 et 10 log Pa.s nous avons observé la cristallisation de la phonolite de l'Erebus. Pour avoir des informations sur la viscosité à haute température, et ainsi une estimation de sa valeur sur une plage étendue de température, nous avons comparé nos données avec le modèle de Giordano et al. (2008) (courbe noire, fig. 9.20a). Le modèle sous-estime quelque peu les mesures à basse température, proche de la Tg de la phonolite. Nous avons aussi comparé nos mesures



(a) (b)

FIGURE 9.20: a) Viscosité (log Pa.s) du silicate fondu de l'Erebus en fonction de la température réciproque (K^{-1}). Carrés noirs : mesures ; courbe bleu, équation TVF avec les paramètres du tableau 9.5 (voir texte) ; Courbe noir, G2008 : valeurs sur toute la gamme de température données par le modèle de Giordano *et al.* (2008) ; courbe rouge : viscosité de la phonolite anhydre étudiée par Whittington *et al.* (2001). b) Variations relatives des paramètres B (points noirs) et T_1 (points rouges) en fonction de la teneur en eau de la phonolite de Whittington *et al.* (2001). Les courbes sont des ajustements de la forme $y = K_1 \times [\%pdsH_2O] + K_2 \times [\%pdsH_2O]^2$.

avec celles effectuées par Whittington et al. (2001) sur une phonolite ayant une composition très proche (même teneur en silice, mais absence de Fe). La viscosité de la phonolite de Whittington et al. (2001) est inférieure à basses températures à celle de la lave de l'Erebus (fig. 9.20a).

Ceci peut s'expliquer par la présence de environ 5 pds% de fer dans notre composition. En effet, dans l'intervalle de températures des mesures de viscosité effectuées le fer va être essentiellement sous sa forme Fe^{3+} oxydée d'après nos mesures XANES (voir Fig. 9.24). Il peut alors jouer un rôle formateur de réseau et augmenter la viscosité (Dingwell & Virgo, 1987; Dingwell, 1991). On remarque sur la figure 9.22 que la viscosité de la phonolite de Whittington et al. (2001) et la viscosité de la phonolite de l'Erebus estimée à l'aide du modèle de Giordano et al. (2008) convergent à haute température. Le modèle de Giordano et al. (2008) est plus précis à haute température qu'à basses teépratures, à cause d'effets chimiques fortement non linéaires affectant l'entropie et la viscosité des liquides proche de la Tg (Richet, 1984). Pour connaître la viscosité de la lave phonolitique anhydre et sans cristaux de manière précise, nous pouvons donc combiner nos mesures et les estimations à hautes températures effectuées avec le modèle de Giordano et al. (2008). Ceci nous permet de calculer les paramètres A, B^{anh} et T_1^{anh} de l'équation TVF (tableau 9.5). L'écart type entre les valeurs calculées par l'équation TVF et les valeurs de viscosité déterminées à l'aide des mesures et du modèle de Giordano et al. (2008) est de 0.03 unité logarithmique. L'écart type entre les mesures de la phonolite de Whittington et al. (2001) à hautes températures et les valeurs données par le modèle de Giordano et al. (2008) pour cette composition est de 0.04 unité logarithmique. Il semble donc que l'équation TVF que nous avons établi

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
A	-4.2161	K_1	-455.52
B^{anh}	7753.1	K_2	32.626
T_1^{anh}	498.1	K_3	-110.61
σ_{TVF}^{anh}	0.03	K_4	13.241

TABLE 9.5: Paramètres A, B^{anh} et T_1^{anh} pour la phonolite de l'Erebus anhydre (σ_{TVF}^{anh} est l'écart type entre valeurs mesurées à basses températures ou estimées par le modèle de Giordano et al. (2008) à hautes températures, et les valeurs données par l'équation TVF). K_1, K_2, K_3, K_4 : paramètres de l'équation 9.4.

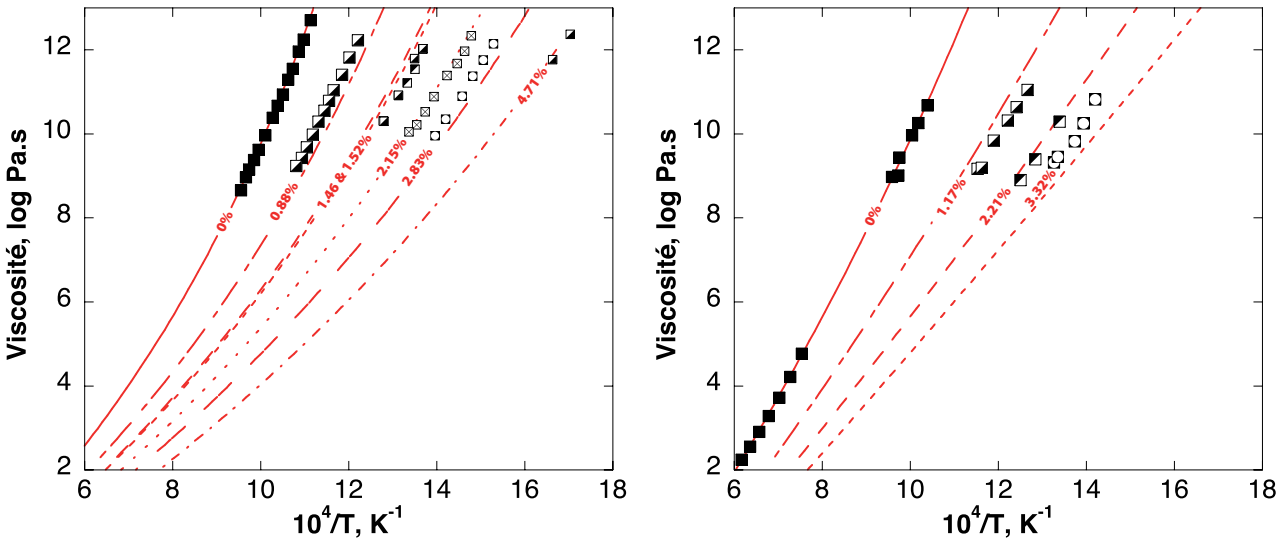
permet de calculer la viscosité de la phonolite de l'Erebus à toutes les températures avec une déviation standard devant être inférieure ou égale à environ ±0.05 log Pa.s (courbe bleue sur la figure 9.20a, voir tableau 9.5).

D'après les études pétrologiques, le magma de l'Erebus contient en moyenne 30 vol% de cristaux, qui sont en majorité des anorthoclases de tailles pluricentimétriques (Kyle *et al.* , 1992; Kelly *et al.* , 2008a). De plus, d'après l'étude de Oppenheimer et al. (2011), le magma phonolitique peut contenir jusqu'à un peu plus de 0.5 pds% d'eau en profondeur. Sa composition chimique ne change cependant pas (ou très peu) au cours de la cristallisation des anorthoclases comme le montrent les analyses presque identiques des verres et de la roche totale (Kelly *et al.* , 2008a). Les valeurs données dans le tableau 9.5 permettent donc d'estimer la viscosité du silicate fondu interstitiel anhydre, que le magma soit cristallisé ou non.

Pour prendre en compte l'effet de l'eau, il est possible de paramétrer les variables B et T_1 en fonction la teneur en eau, d'une manière similaire à ce que nous avons effectué pour les haplogranites dans la section 9.1. En prenant les données de Whittington et al. (2001), on remarque que si l'on garde A constant, les paramètres B et T_1 varient d'une manière particulière en fonction de la teneur en eau (Fig. 9.20b). Dans le cas des verres AOQ, HPG8 et DK89, ces variations n'étaient pas aussi claires. Leurs compositions étant très proches de celle du Mont Dore, nous avions alors utiliser les mesures de viscosité disponibles sur les verres hydratés pour avoir une équation paramétrique permettant de prendre en compte l'effet de l'eau. En revanche, les données de Whittington et al. (2001) permettent de déterminer des ajustements TVF précis, et montrent bien une diminution des termes B et T_1 lors de l'augmentation de la teneur en eau (Fig. 9.20b). Les phonolites de l'Erebus et de Whittington et al. (2001) n'ont pas exactement la même composition chimique. Les différences sont cependant faibles. L'effet de l'eau doit donc être relativement similaire sur ces deux phonolites, comme observé par Giordano et al. (2009) par exemple sur des phonolites ayant des compositions proches. Pour prendre en compte les viscosités différentes des phonolites anhydres de l'Erebus et de Whittington et al. (2001), nous pouvons écrire écrire la relation suivante :

$$\log \eta_0 = A + \frac{B^{anh} + K_1 \times [pds\%H_2O] + K_2 \times [pds\%H_2O]_1^2}{T - (T_1^{anh} + K_3 \times [pds\%H_2O] + K_4 \times [pds\%H_2O]^2)} , \tag{9.4}$$

où A, B^{anh} et T_1^{anh} sont les paramètres de l'équation TVF propre à la phonolite étudiée, *id est* dans notre cas celle de l'Erebus par exemple. Les paramètres K_1, K_2, K_3 et K_4 sont les constantes permettant de prendre en compte les variations de B et T_1 en fonction de la teneur en eau de la phonolite. Ils ont



(a) (b)

FIGURE 9.21: Comparaisons entre le modèle établit et les données de viscosité sur des phonolites hydratés de a) Whittington *et al.* (2001) (données ajustées) et b) Romano *et al.* (2003)(série V_1631_W, prédictions). Malgré une composition chimique quelque peu différente du verre V_1631_W, (plus pauvre en silice, $\sim 53\,pds\%$), le modèle permet aussi de reproduire les données de Romano *et al.* (2003).

été déterminés à partir des mesures sur la phonolite de Whittington et al. (2001) (Fig. 9.20b). Nous avons essayé différentes formes d'équations et l'utilisation de polynômes de second ordre donnent, dans le cas des phonolites, les meilleurs résultats. Les paramètres sont données dans le tableau 9.5. La comparaison entre les mesures de Whittington et al. (2001) et le modèle est montrée dans la figure 9.21a. L'écart type entre modèle et données est de 0.37 log Pa.s. Pour comparaison, l'écart type entre le modèle global de Giordano et al. (2008) et les données de Whittington et al. (2001) est d'environ 0.7 log Pa.s. De plus, j'ai vérifié si ce modèle reproduisait aussi les données de viscosité d'une autre phonolite, contenant moins de silice, étudiée par Romano et al. (2003). L'accord entre mesures et modèle est relativement bon, compte tenu des erreurs les affectant et de la composition chimique plus pauvre en silice de la phonolite de Romano et al. (2003) (Fig. 9.21b). Notre modèle est donc prédictif dans le domaine compositionnel des phonolites.

Il nous permet de connaitre la viscosité des phonolites de l'Erebus en fonction de leur teneur en eau et de leur température. Il faut maintenant modéliser l'effet des cristaux sur la rhéologie du magma phonolitique. Le magma renferme environ 30 vol% de cristaux (Kelly *et al.* , 2008a), nous pouvons donc utiliser directement l'équation d'Einstein-Roescoe fournie dans Lejeune & Richet (1995). Nous pouvons ainsi écrire une équation TVF directement utilisable pour déterminer la viscosité en fonction de la température (K), de la fraction volumique de cristaux ϕ et de la teneur en eau (pds%) :

$$\eta = \log([10^{\eta_0}] \times [1 - \frac{\phi}{0.6}]^{-2.5}) \,, \tag{9.5}$$

où η_0 est calculé avec l'équation 9.4 (voir tableau 9.5 pour les paramètres). D'après la figure 2 présentée dans l'article de Costa et al. (2009), montrant une compilation des données de viscosité disponibles

sur les sytèmes crystallisés, l'augmentation apparente de viscosité peut varier entre approximativement 0.5 et 0.8 log Pa.s à environ 30 % de cristaux, soit dans une fourchette de ±0.15 log Pa.s. Ceci nous permet donc de donner une erreur pour notre modèle globale, égale à ±0.5 log Pa.s.

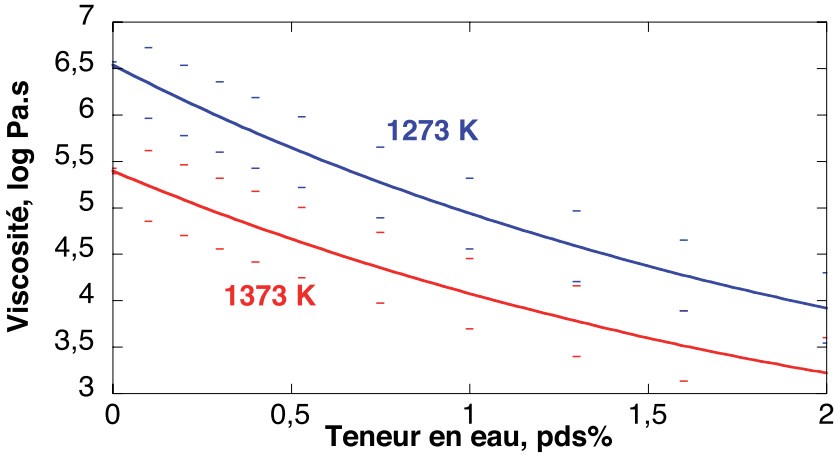


FIGURE 9.22: Viscosité (log Pa.s) à 1273 et 1373 K du magma phonolitique de l'Erebus, contenant 30 vol% de cristaux, reportée en fonction de la teneur en eau (pds%).

Le modèle de viscosité va nous permettre d'effectuer quelques calculs et d'estimer ainsi les variations de la viscosité du magma entre la surface et le réservoir. La température du lac est estimée à approximativement 1273 K, d'après les mesures par caméra thermique et pyrométrie, et d'après la géothermométrie ou les analyses des inclusions fluides (Calkins *et al.* , 2008; Davies *et al.* , 2008). On calcul ainsi que la viscosité du magma anhydre dans le lac, à ∼1273 K, est de $10^{6.5\pm0.5}$ log Pa.s (Fig. 9.22). Une augmentation de la température de 100 K diminue la viscosité d'un ordre de grandeur environ. Pour pouvoir apporter des contraintes quant à la rhéologie du magma en profondeur, nous avons besoin de connaître la variation des proportions de cristaux et de fluides. D'après Kelly et al. (2008a), la proportion de cristaux est constante, la croissance cristalline étant dans les conditions du système grandement favorisée par rapport à la nucléation comme le montrent la présence de cristaux décimétriques d'anorthoclases dans les bombes et coulées de phonolite. Ceci nous permet donc d'enlever une inconnue à notre problème. Il nous reste donc maintenant à connaître la quantité de volatils en fonction de la profondeur.

Oppenheimer et al. (2011) ont développé un modèle conceptuel du système magmatique de l'Erebus, basé sur l'étude des inclusions fluides et des émissions de gaz par spectroscopie FTIR et la modélisation des mesures à l'aide d'un modèle de saturation des espèces C-O-H-S à l'équilibre permettant de calculer les proportions de H_2O, CO_2, S en fonction de la pression, de la température et de l'équilibre avec une phase FeS constamment observée. Pour plus de détails sur de tels modélisations, j'invite le lecteur à regarder plusieurs travaux à ce sujet (Ottonello *et al.* , 2001b; Moretti *et al.* , 2003; Moretti, 2005; Papale *et al.* , 2006; Moretti & Baker, 2008). On retiendra principalement que ces modèles montrent une dépendance entre spéciation du souffre et du fer, fugacité d'oxygène et rapport CO_2/CO. Le modèle présenté dans Oppenheimer et al. (2011) permet de connaitre la teneur en eau des phonolites

en fonction de la pression, et donc de la profondeur dans le système magmatique. Nous allons donc pouvoir apporter des contraintes sur la viscosité du magma en fonction de la profondeur. Avant de présenter ces résultats, regardons ceux des expériences XANES au seuil K du fer que nous avons mené sur le synchrotron SOLEIL.

En effet, afin de tester la capacité du modèle à prédire les conditions $P - fO_2 - Fe^{3+}/Fe^{2+} - fS_2$, nous avons étudié *in situ* à haute température les variations du rapport RedOX Fe^{3+}/Fe^{2+} dans la phonolite fondue de l'Erebus. À l'aide de la spectroscopie XANES au seuil K du fer, nous pouvons suivre l'évolution du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} en temps réel lors d'un changement de température, ou d'un changement de la fugacité d'oxygène (Figs. 9.23a et 9.23b). En gardant la fO_2 fixe à la valeur de l'atmosphère (0.21), on remarque qu'en diminuant la température de 1630 à 1100 °C, l'intensité du pic d'absorption augmente, et le seuil se déplace vers les hautes énergies (Fig. 9.23a). Ceci correspond à une oxydation du fer (Wilke *et al.* , 2001; Magnien *et al.* , 2004). En regardant le prépic, qui enregiste les deux contributions Fe^{3+} et Fe^{2+} situées à des énergies respectives de 7112.9 et 7114.4 eV environ, on observe que les changements sont très légers (Fig. 9.23b). Ceci indique que les évolutions du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} sont faibles entre 1630 et 1100°C.

En utilisant l'enceinte du microfour, nous avons pu contraindre la fO_2 et ainsi observer les changements de RedOX lors de changement de fO_2 ou d'évolution de la température à des fO_2 basses. Nous avons utilisé des flux de de gaz de dioxygène, de diazote et d'argon hydrogéné. Les fugacités d'oxygènes de ces gaz sont de respectivement environ 1, 3.5^{-6} et 1^{-15}. La figure 9.23c illustre l'effet du changement de la fO_2 de 0.21 à $\sim 1^{-15}$ sur la forme du prépic XANES à 1400 °C, et donc sur le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+}. Lors du changement de fO_2, nous voyons très bien la diminution de la contribution du Fe^{3+} situé à 7114.5-7114.7 eV environ et l'augmentation de celle du Fe^{2+} à une énergie d'environ 7112.9 eV. En effectuant plusieurs expériences à différentes fO_2 et températures, nous avons pu ainsi établir les variations du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} en fonction des conditions $T - fO_2$. La figure 9.24 présente les résultats obtenus aux différentes températures et fO_2. Nous avons aussi reporté les valeurs calculées par le modèle paramétrique de Kress et Carmichael (1991), et celles données par le modèle thermodynamique de Moretti (2005) sur lequel est basée l'étude d'Oppenheimer et al. (2011).

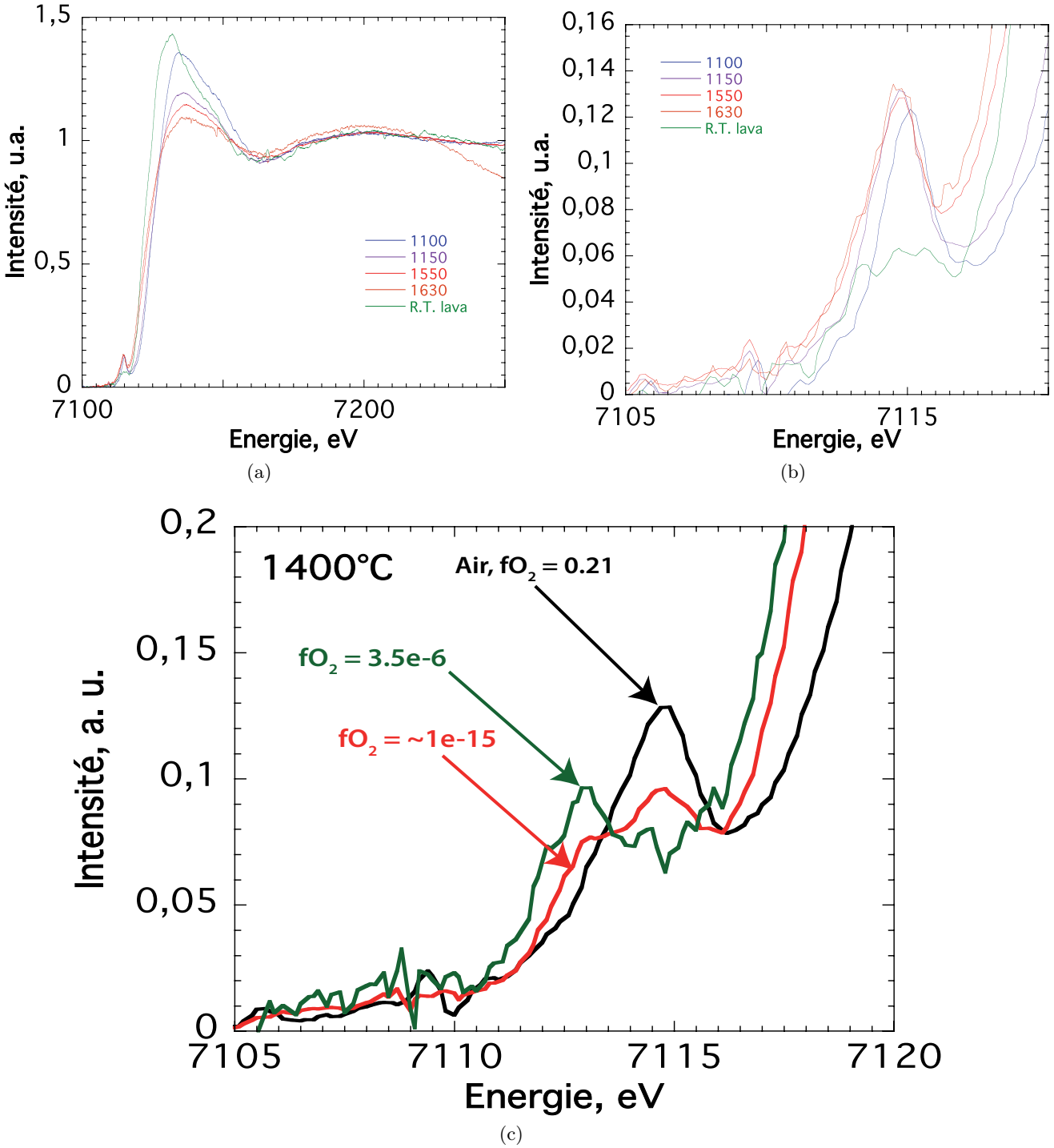


FIGURE 9.23: a) Spectres XANES (intensité en unités arbitraires en fonction de l'énergie en Ev) de la lave de l'Erebus acquis durant les expériences *in situ* à différentes températures (voir légende sur la figure) ; b) Grossissement de la région avant le seuil où le prépic est visible ; c) Spectres acquis à une température d'environ 1400°C mais sous différentes conditions de fO_2.

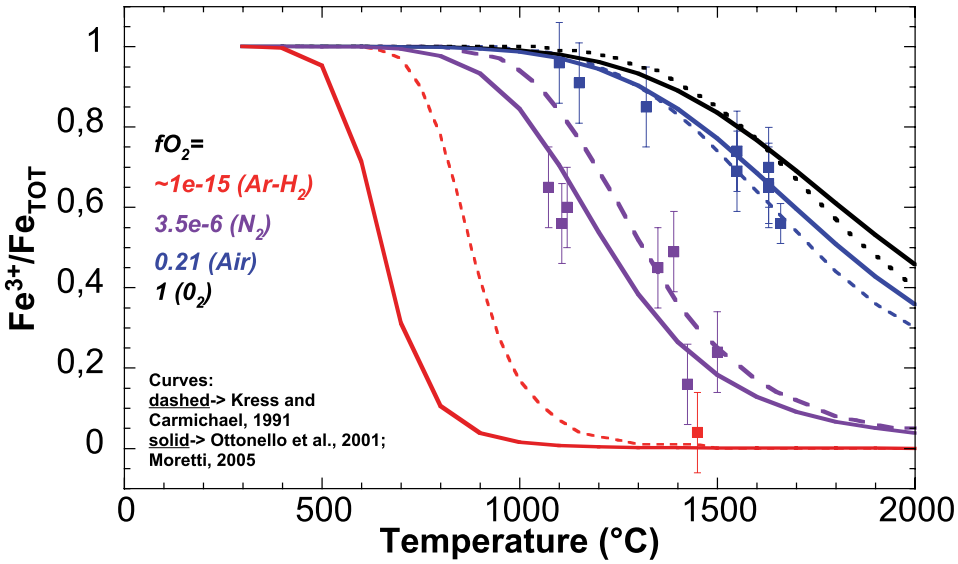


FIGURE 9.24: Rapport entre les concentrations de Fe_2O_3 et le fer total Fe_{tot} en fonction de la température (°C). Les points sont les mesures du rapport à partir des spectres XANES. Les courbes pointillés proviennent du modèle de Kress & Carmichael, 1991 et les courbes pleines du modèle de Ottonello *et al.* , 2001b; Moretti, 2005.

Les résultats obtenus soulignent le bon accord entre les modèles et les données sur les laves fondues de l'Erebus, et confirment donc les résultats de l'étude de Schuessler et al. (2008), qui avaient comparé des données expérimentales RedOX sur des verres phonolitiques aux modèles de Moretti (2005) et Kress et Carmichael (1991). Nous disposons donc de modèles thermodynamiques (Moretti, 2005; Moretti & Baker, 2008) robustes permettant de recalculer les variations $T - fO_2 - Fe^{3+}/Fe^{2+} - fS_2$. L'apport de la spectroscopie XANES à l'étude des phonolites semble donc maintenant concerner la caractérisation du RedOX des inclusions vitreuses. En effet, la connaissance de la température d'homogénéisation des inclusions fluides associée à celle du rapport RedOX des inclusions vitreuses pourrait permettre alors de déterminer expérimentalement les conditions T-fO_2 rencontrées par le magma en profondeur.

Les résultats montrés ci-dessus confirme la capacité du modèle polymérique de Moretti (2005) à prédire les équilibres redox au sein des silicates fondus. Comparativement au modèle paramétrique de Kress et Carmichael (1991), ajustant bien les données aussi, le modèle polymérique est un modèle physico-chimique basé sur les propriétés acido-basiques des silicates fondus. Il donne des informations thermodynamiques sur l'état du système en fonction des variables $P-T-X$. Ceci justifie son utilisation dans un but volcanologique. Il permet de connaitre les conditions $P-T-fO_2$ en fonction des teneurs en FeO et Fe_2O_3 des inclusions vitreuses par exemple, et apporte ainsi des contraintes fortes pour la construction de modèle conceptuel de volcan, comme celui proposé par Oppenheimer et al. (2011). Notre étude validant les prédiction du modèle polymérique de Moretti (2005), il semble alors que le degré de précision du modèle proposé par Oppenheimer et al. (2011) soit élevé.

Ce modèle apporte des informations très intéressantes sur les magmas de l'Erebus en fonction de la profondeur. Il distingue deux lignées magmatiques différentes : une lignée de basanites et une lignée de tephrophonolites à phonolites. La source du magma de l'Erebus est un point chaud situé dans le manteau supérieur (Zhao, 2007; Gupta *et al.* , 2009). Les magmas primitifs basanitiques évoluent vers

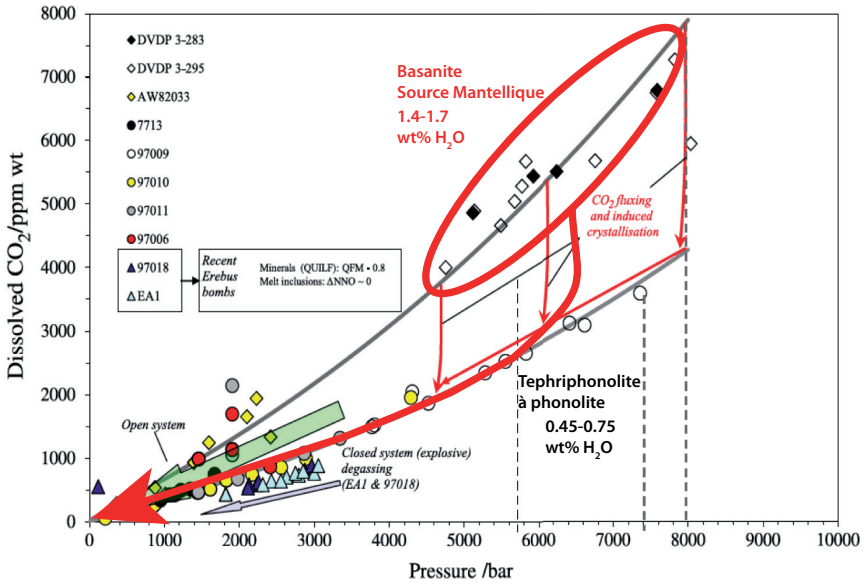


FIGURE 9.25: Dépendance de la teneur en CO_2 dissoute (ppm) en fonction de la pression (bar) et de la composition chimique (indiquée sur la figure). D'après Oppenheimer et al. (2011), l'évolution du magma primitif basanitique est induite par sa cristallisation à l'équilibre en présence d'un flux de CO_2. La flèche rouge marque cette évolution. Figure modifiée d'après Oppenheimer et al. (2011).

des termes de tephriphonolite à phonolite à des pressions de 6000 à 8000 bars, soit des profondeurs de 22 à 30 km si l'on prend pour référence une densité crustale granitique (Fig. 9.25). Ce sont ces magmas phonolitiques qui remontent et viennent dégazer complètement au niveau du lac de lave en surface. La teneur en eau des basanites est d'environ 1.4 à 1.75 pds% à des pressions de 6 à 8 kbar. Celle des tephriphonolites et des phonolites varie de 0.5 à 0.75 pds% aux mêmes pressions (Fig. 9.25). Cette observation est quelque peu étonnante. En effet, pourquoi n'enrichie-t-on pas le liquide résiduel en eau lors de la cristallisation fractionnée (*id est* lors de l'évolution de la basanite à la phonolite) ? Une réponse à cette question peut provenir des phénomènes d'interaction entre H_2O et CO_2 (voir par exemple Papale *et al.* , 2006). En effet, la différenciation du magma basanitique se fait sous contrôle d'un flux de fluides riches en CO_2 provenant du manteau, ce qui a pour effet de le déshydrater (Oppenheimer *et al.* , 2011).

Après la différenciation, il semble que le dégazage des phonolites soit surtout induit par une forte perte de CO_2. En effet, ces phonolites peuvent contenir de 2000 à 4000 ppm de CO_2 à des pressions allant de 5000 à 8000 bars (Fig. 9.25). La teneur en eau des phonolites est plutôt faible : elle évolue de 0.5-0.75 pds% à environ 5000-8000 bars à des valeurs de 0.1 pds% dans le lac de lave (Oppenheimer *et al.* , 2011). En reprenant les données de Oppenheimer et al. (2011), on peut retracer la teneur en eau des phonolites en fonction de la pression et de la teneur en CO_2. En assumant que le CO_2 dissous dans la phonolite n'a que peu d'effet sur la viscosité du magma, hypothèse valable d'après les expériences de Bourgues & Richet (*2001*) ou de Brearley & Montana (*1989*), nous pouvons utiliser le modèle de viscosité pour estimer les propriétés rhéologiques du magma dépourvu de bulles. Nous pouvons ainsi retracer la variation de la viscosité en fonction de la pression et donc de la profondeur dans le système

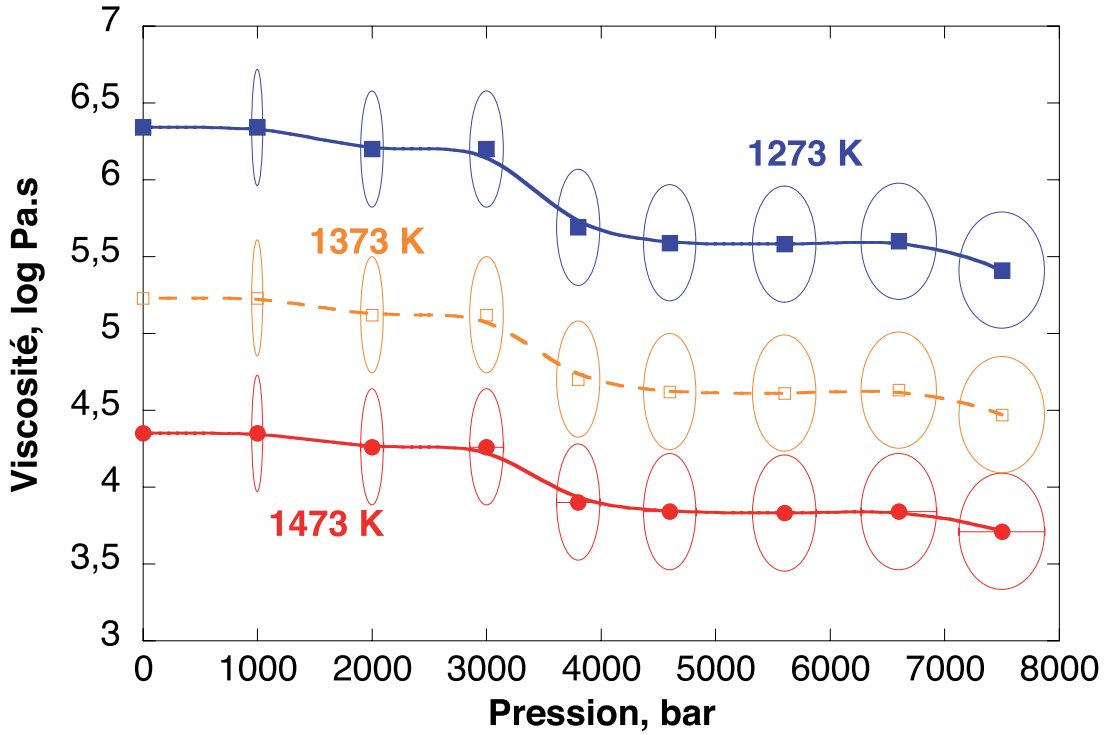


FIGURE 9.26: Viscosité (log Pa.s) à 1273, 1373 et 1473 K du magma phonolitique de l'Érebus contenant 30 vol% de cristaux reportée en fonction de la pression (bar). La dépendance pression-teneur en eau a été déterminée d'après les données de Oppenheimer et al. (2011).

volcanique (Fig. 9.26). On voit ainsi que, quelque soit la température, la viscosité de la phonolite augmente ainsi d'environ 0.8 log Pa.s de 7500 à 0 bars, soit de la base du réservoir magmatique au lac de lave en surface. On remarque aussi un changement de la viscosité entre 4 et 3 kbar. Ce changement correspond en fait à une diminution de la teneur en eau de ∼0.5 pds% à ∼0.2-0.1 pds%.

Le début de la chambre magmatique (ou du complexe de chambres magmatiques...) est situé à environ 3 à 4 kbar (Oppenheimer *et al.* , 2011). Il correspond donc à la transition visible sur la figure 9.26. La température ainsi que la teneur en cristaux dans la partie supérieure du système magmatique, du réservoir au lac de lave, semblent relativement stables d'après l'étude des minéraux et de la chimie des phonolites (Kelly *et al.* , 2008a). L'exsolution des volatils (CO_2 majoritairement) et la formation de bulles, arrivant au dessus de 4000 bar, sont alors les deux mécanismes potentiels d'évolution de la viscosité des laves entre le réservoir et le lac. Nous n'avons pas pris en compte le CO_2 dans le modèle de viscosité. Le principale effet de son exsolution sera d'affecter la viscosité par le biais de la présence de bulles. L'effet des bulles est relativement faible, il peut augmenter ou diminuer d'un demi ordre de grandeur environ la viscosité en fonction du nombre de capillarité d'un magma contenant 40 vol% de bulles (Lejeune *et al.* , 1999; Manga & Loewenberg, 2001; Pal, 2003). Or, il semble que la fraction de bulles dans la phonolite n'excède pas cette valeur. En effet, l'occurence d'explosions stromboliennes atteste de la coalescence et de la séparation des bulles du magma à un certain niveau où elles s'accumulent, formant ainsi une mousse se déstabilisant régulièrement et alimentant les explosions (Aster *et al.* , 2003; Oppenheimer *et al.* , 2011). On remarquera que, durant les périodes de dégazage passif en conduit ouvert et de convection de la lave, les pics de vitesses à la surface du lac sont correlés

avec des pics de dégazage du CO_2 (Oppenheimer *et al.* , 2009). Ces pics de vitesse ont lieu toutes les dix minutes environ, d'après les observations de Oppenheimer et al. (2009), et proviennent de l'arrivée par pulse de CO_2 dans le lac. D'après Oppenheimer et al. (2009), ceci impliquerait de plus une perméabilité assez élevée du magma dans le conduit. La présence de bulles dues au dégazage de CO_2 ne doit donc pas affecter grandement la viscosité apparente du magma, mais peut jouer d'après ces considérations un rôle déterminant sur sa densité et donc sa capacité à remonter dans le conduit.

D'après notre étude, il semble que la viscosité du magma de l'Erebus soit relativement stable entre le réservoir et le lac. Les variations importantes (plusieurs centaines de degrés, Davies *et al.* , 2008) à la surface du lac ne sont pas refletées dans la composition chimique de la lave ainsi que dans l'activité du volcan. D'après les données minéralogiques et en considérant la rhéologie des phonolites, le renouvellement de matériel dans le lac semble rapide, assurant ainsi une homogénéité thermique et rhéologique forte entre le haut du conduit et le réservoir magmatique. L'activité de l'Erebus semble alors principalement contrôlée par le dégazage du CO_2 et la présence de bulles dans le magma, créant des gradients de densité dans le conduit qui favorisent la convection de la lave.

9.4 Discussion et conclusion

Nous avons établi dans ce chapitre trois modèles permettant de déterminer les viscosités des laves de l'Erebus, du Mont Dore et du Vésuve en fonction de leur teneur en eau et de leur teneur en cristaux. Ces modèles nous apportent des informations importantes permettant de mieux caractériser les différentes éruptions de ces volcans. L'effet de l'eau est notamment très fort. Le dégazage d'une lave induit une augmentation de plusieurs ordres de grandeurs de sa viscosité, et ce particulièrement pour les compositions rhyolitiques, très sensibles à la présence de l'eau. De plus, il semble que les futurs modélisations de l'effet de l'eau sur la viscosité de ces compositions rhyolitiques doivent prendre en compte les fractions OH et H_2O_{mol} de façon séparées pour pouvoir proposer un modèle unifié entre compositions hydratées et anhydres. Nous avons vu dans le cas du Mont Dore que pour garder une grande quantité d'eau dans les ponces, nous devons avoir une température éruptive basse, proche de 773 à 873 K, ainsi qu'une pression de 73 MPa et donc une grande profondeur. Une trempe très rapide des fragments de ponces pourrait aussi expliquer les observations, mais à des températures supérieures à 973 K les temps de diffusion de l'eau sont tellement rapides que cette hypothèse semble exclue à la vue des temps caractéristiques de remontée et de trempe des fragments de ponces lors des éruptions explosives (une centaine de secondes).

Notre étude montre que la fragmentation dans le cas des éruptions du Mont Dore et du Vésuve (AD 79) semble dirigée par deux processus différents. Les teneurs en eau ainsi que sa spéciation montrent en effet un refroidissement rapide du magma du Mont Dore, et l'observation de plans de cisaillement dans les ponces ainsi que de bulles très fortement étirés semblent indiquer que la fragmentation a eu lieu dans un régime de réponse viscoélastique du magma (Marti *et al.* , 1999; Papale, 1999). Celui-ci aurait alors atteint sa résistance à la rupture, et se serait fragmenter. Dans le cas du Vésuve, les fortes proportions d'eau moléculaire H_2O_{mol} dans les ponces comparativement aux groupements OH ainsi que la forme sub-sphérique de leurs vésicules (Balcone-Boissard *et al.* , 2011) semblent indiquer une fragmentation principalement dirigée par l'apparition d'une surpression générée par les gaz confinés

dans les bulles (Zhang, 1999).

Enfin, nous avons souligné que l'apparition de comportements non-newtoniens des magmas peut affecter leur vitesse de déformation, et ainsi l'occurrence de la fragmentation primaire d'après le modèle de Papale (1999). Le modèle établi pour les laves du Vésuve montre que plus la vitesse de déformation va être forte, plus la viscosité apparente va être faible. Une diminution du débit de magma provenant du réservoir peut ainsi induire une diminution de la vitesse de déformation de la mousse magmatique avant sa fragmentation et donc une augmentation de sa viscosité apparente η_{app}. Si l'on reprend la relation :

$$I_e \propto \frac{g\pi\rho_m\Delta\rho r^4}{8\eta_{app}}, \tag{9.6}$$

valable avant la fragmentation de la colonne magmatique (voir chapitre 2), l'intensité éruptive I_e (la quantité de magma par seconde, kg.s^{-1}) avant la fragmentation diminue alors. Ceci engendrera des fluctuations de débits à l'évent volcanique, de par une intensité éruptive (quantité de magma par seconde) plus faible. À teneur en gaz constante, on favorisera dans ce cas le maintien d'un panache plinien par exemple (Sparks, 1978; Carey & Sigurdsson, 1989), malgré un apport plus faible de matière du réservoir. À l'inverse, une augmentation de l'apport du réservoir induira potentiellement une vitesse de déformation plus élevée de la mousse magmatique dans le conduit et une viscosité plus faible. Or, la diminution de la viscosité pourra potentiellement favoriser une augmentation de l'intensité éruptive I_e. Si la teneur en gaz est constante, l'effondrement du panache est alors possible (Sparks, 1978; Carey & Sigurdsson, 1989). D'après ces considérations qualitatives, le comportement non-newtonien des magmas cristallisés et dégazés (contenant des bulles) est donc potentiellement un facteur de transition entre panache plinien et coulées pyroclastiques. Il semble donc nécessaire de vérifier si de telles relations sont discernables ou non au sein des éruptions passées, afin de mieux comprendre l'occurrence des coulées pyroclastiques lors des éruptions pliniennes, qui est l'un des phénomène volcanique les plus meurtriers.

Les contrastes éruptifs entre les volcans Vésuve et Erebus sont saisissants, malgré les propriétés physico-chimiques et rhéologiques comparables de leurs magmas anhydres. La source de ces différences est la teneur en eau des magmas dans le réservoir magmatique : plus de 5 pds% pour l'Erebus (Cioni *et al.* , 1998b; Scaillet *et al.* , 2008; Balcone-Boissard *et al.* , 2011), et seulement 0.5 pds% d'eau dans les phonolites de l'Erebus (Oppenheimer *et al.* , 2011). Le dégazage de ces dernières en système ouvert ne peut donc mener à un dynamisme explosif en régime soutenu, la fraction de gaz étant beaucoup trop faible (Jaupart & Allègre, 1991). L'occurrence d'éruptions stromboliennes indique un dynamisme parfois explosif, mais en régime discontinu et très bref. La convection du magma de l'Erebus est la principale activité éruptive caractérisant le volcan. La viscosité du magma est toutefois élevée ($10^{6.5\pm0.5}$ Pa.s dans le lac de lave, sans prendre en compte l'effet des bulles) aux températures éruptives ($\sim$ 1273 K) proposées par la minéralogie, l'étude des inclusions fluides et les observations par caméra thermique (voir Calkins *et al.* , 2008 et références citées). Elle est relativement proche des viscosités apparentes estimées pour certains dômes de lave (10^6 à 10^{11} Pa.s, voir Yokoyama, 2005 et références citées). En regardant les données sur les dômes de lave, il semble alors difficile d'expliquer la présence de convection à une température de 1273 K entre le réservoir et le lac. Cependant, on doit prendre en compte le fait que l'intensité éruptive de l'Erebus est de 250 à 710 kg.s^{-1} (Calkins *et al.* , 2008). Elle est dix ordres

de grandeur plus faible que l'intensité éruptive moyenne observée à Soufrière Hills à Montserrat entre Mai et Septembre 1997 ($\sim$17000 kg.s^{-1} ; Sparks *et al.* , 1998). Cette faible intensité éruptive, associée à une température stable et une géométrie particulière de la partie supérieure du système volcanique (Aster *et al.* , 2003; Kelly *et al.* , 2008a), semble ainsi favoriser l'établissement d'une convection entre le réservoir et le lac de lave de l'Erebus.

Pour conclure, nous voyons que l'étude des propriétés rhéologiques des laves est un outil permettant d'apporter des informations supplémentaires pour comprendre des problèmes complexes tel que la convection et la fragmentation des magmas dans les édifices volcaniques. Nous avons établi des modèles ad hoc, plus fiables que les modèles globaux existants, mais dont l'application est limitée à un édifice volcanique. Les données acquises dans les systèmes NAS et KAS au cours de cette thèse peuvent toutefois permettre d'améliorer la qualité des modèles globaux existants. Dans tous les cas, le travail développé ci-dessus a aussi montré que le jeu de données de viscosité disponible dans la littérature s'est considérablement diversifié au cours des vingts dernières années. Il permet maintenant de prendre en compte les effets de l'eau et des différents éléments chimiques pour des compositions dont l'intérêt géologique est indiscutable. L'une des principales inconnues à l'heure actuelle se situe plutôt au niveau de l'apparition de comportements non newtoniens en présence d'une forte proportion de cristaux. De plus, les interactions cristaux/bulles sont encore très mal connues, tout comme l'effet des bulles qui varie de plus en fonction du nombre de capillarité et donc de la viscosité et de la température. Il semble alors que les recherches doivent s'orienter vers ces problèmes, qui peuvent potentiellement être une clé dans la compréhension des transitions entre panaches pliniens et coulées pyroclastiques par exemple.

À retenir :

- La spectroscopie Raman offre de nouvelles possibilités pour étudier les liens entre spéciation de l'eau et conditions $P-T-X$ des magmas.
- La mise en place de modèles de viscosité *ad hoc* permet de déterminer le comportement rhéologique du magma au cours de sa remontée et lors de sa fragmentation.
- L'effet des bulles est encore mal connu et difficile à prendre en compte. De nouvelles études expérimentales semblent nécessaire pour parfaire notre connaissance vis-à-vis de son impact sur les propriétés rhéologiques des magmas.
- La combinaison des données sur les propriétés rhéologiques du magma au moment de sa fragmentation, sur la texture des ponces formées et sur la spéciation de l'eau qu'elles contiennent permet potentiellement de discriminer le mécanisme de fragmentation : décompression/déformation rapide *versus* surpression.
- En présence de bulles et de cristaux, la viscosité non-newtonienne des magmas pourrait avoir une influence sur l'intensité éruptive et sur les styles d'éruptions.

10 Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la viscosité et de la structure d'aluminosilicates d'alcalins fondus et vitreux, comprenant entre 50 et 90 mol% SiO_2 et différentes proportions d'aluminium. Nous avons vu au cours de l'état de l'art qu'ils influencent fortement les propriétés rhéologiques, thermodynamiques et structurales des aluminosilicates vitreux et fondus. De par ceci, ils vont affecter la mobilité des magmas dans la croûte terrestre, mais aussi les températures de travail des verres et vitrocéramiques dans le domaine industriel. Leurs importance dans le domaine de la recherche scientifique est donc large et pluridisciplinaire.

La première étape de cette thèse a été d'étudier l'influence des rapports M/Al (avec M un alcalin) et Si/Al sur les propriétés des aluminosilicates de lithium, de sodium et de potassium. Nous avons montré que ces deux rapports influencent fortement la polymérisation, la structure et la viscosité des aluminosilicates d'alcalin fondus et vitreux.

La structure des aluminosilicates d'alcalin vitreux dépend de la taille de l'élément alcalin présent dans le réseau. Les changements structuraux entre les aluminosilicates de lithium, sodium et potassium vitreux sont corrélés avec les changements des propriétés rhéologiques et thermodynamiques des liquides associés.

Les tectosilicates de potassium vitreux présentent, de plus, une structure particulière, où le réseau semble organisé à une échelle pouvant atteindre quelques nanomètres. Lorsque l'on mélange le sodium et le potassium dans les tectosilicates fondus, la différence de coordinence du sodium et du potassium empêche ces deux cations de s'échanger sur des sites équivalents. Le mélange entre le sodium et le potassium est donc non aléatoire dans les tectosilicates vitreux et fondus. Les variations de la structure et des propriétés rhéologiques des tectosilicates fondus, en fonction des proportions de sodium et potassium, sont importantes et complexes.

Les données rhéologiques et structurales nous ont permis d'avoir une vision globale des aluminosilicates d'alcalin, reliant leurs structures à leurs propriétés rhéologiques. À partir de celle-ci, nous avons tenté de modéliser les viscosités des aluminosilicates de sodium à partir de leurs spectres Raman et de la théorie d'Adam et Gibbs (1965). Les premiers résultats donnés par ce modèle sont encourageants, malgré plusieurs difficultés qui complexifient sa construction. Pour la modélisation de la viscosité des magmas, il semble plus efficace à l'heure actuelle d'établir des modèles *ad hoc* basés sur un jeu de mesures, ou d'utiliser des modèles globaux paramétriques, comme nous l'avons fait pour étudier la rhéologie des magmas de l'Erebus, du Vésuve et du Mont Dore.

Les données apportées au cours de cette thèse permettent de mieux comprendre la structure et les propriétés rhéologiques des aluminosilicates vitreux et fondus, composés de trois à quatre oxydes. Les

implications de ce travail sont fortes pour l'étude des magmas très évolués, comme les rhyolites alcalines qui jouent un rôle fondamental dans les éruptions explosives les plus violentes, comme celles du Toba et du Yellowstone ayant eu lieu au cours des 4 derniers millions d'années. Ce travail ne peut toutefois pas répondre à toutes les questions que posent les aluminosilicates d'alcalins. On peut notamment se demander quel effet produit le mélange du Li et du Na dans les aluminosilicates fondus ? De plus, comment interagissent les éléments alcalins avec les éléments alcalinoterreux dans les aluminosilicates fondus ? D'un point de vue volcanologique, le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium sont en effet mélangés en différentes proportions dans les magmas. Dans ce sens, une question essentielle se pose : est-ce que ces effets de mélange sont aussi forts dans des aluminosilicates fondus hydratés ? Une caractérisation expérimentale des effets de mélange des cations alcalins et alcalinoterreux sur les propriétés des aluminosilicates fondus anhydres et hydratés semble donc nécessaire pour pouvoir prédire précisément leurs viscosités dans des conditions représentatives de la réalité géologique.

Notre tentative d'établir un modèle général de viscosité des aluminosilicates de sodium fondus, basé sur une compréhension physico-chimique des propriétés de ces liquides, semble difficile à l'heure actuelle. En ce sens, il serait intéressant de combiner les outils spectroscopiques que nous avons utilisé à une modélisation théorique, basé sur la dynamique moléculaire par exemple. De plus, il serait aussi interessant d'utiliser les spectroscopies EXAFS et XANES pour étudier l'environnement du silicium et des cations alcalins dans les aluminosilicates de lithium, de sodium et de potassium. Ceci permettrait de mieux caractériser la structure des verres, et d'étudier la présence des chenaux de cations modificateurs ou compensateurs de charge (différences d'ordre à courte et moyenne distance). Les informations apportées par un tel couplage entre données expérimentales et modélisations permettraient de mieux comprendre les observations effectuées au cours de cette thèse, et de confirmer, ou d'infirmer, les différentes hypothèses proposées.

Un obstacle actuel à la modélisation des propriétés rhéologiques des magmas est la mauvaise connaissance des effets des cristaux et des bulles sur leurs viscosités. L'un des axes futur d'étude de la rhéologie des magmas doit donc être l'étude poussée de ces effets. La combinaison d'un modèle numérique, prenant en compte les interactions entre les bulles, les cristaux et les aluminosilicates fondus à l'échelle micrométrique, et de données expérimentales pourrait apporter de précieuses réponses quant aux comportements des cristaux et des bulles dans un magma, mais aussi aux effets d'interation entre ces éléments, qui ont été très peu étudiés jusqu'à présent. De plus, nous avons souligné que l'apparition de comportements non newtoniens de la viscosité des magmas pourrait induire des variations complexes de l'intensité éruptive, et donc potentiellement de la dynamique éruptive lors d'une éruption volcanique. Cette hypothèse pourrait être testée à partir des modèles de fragmentation existants par exemple, pour voir l'effet des comportements non newtoniens sur les transitions entre panache plinien et coulées pyroclastiques. Il serait aussi important de regarder l'impact de ces comportements non newtoniens sur la croissance des dômes volcaniques. Les résultats, apportés par la combinaison de modèles numériques et de données expérimentales, pourraient permettre de mieux contraindre les changements de la dynamique des éruptions volcaniques.

En plus des effets déjà mentionnés, l'eau est un élément fondamental dans le cycle géodynamique terrestre et elle joue un rôle très important dans la dynamique éruptive des édifices volcaniques. Nous

avons mis en place un protocole basé sur la spectroscopie Raman permettant de mesurer la teneur en eau, ainsi que sa spéciation, dans les aluminosilicates fondus et vitreux, de manière rapide, non destructrice pour l'échantillon, et avec une précision micrométrique. En considérant le caractère amphotère de l'eau, nous avons également relié, structuralement et thermodynamiquement, les observations spectroscopiques aux liaisons que forme l'eau avec le réseau tétraédrique dans les silicates et aluminosilicates fondus. Ces résultats sont d'une importance capitale pour la compréhension des mécanismes de diffusivité, de solubilité, d'exsolution et de dégazage de l'eau dissoute dans les magmas. Ils nous ont d'ores et déjà permit d'apporter des premières informations concernant les processus de dégazage et de fragmentation des phonolites du Vésuve et des rhyolites du Mont Dore, impliquées dans des éruptions pliniennes majeures. Le modèle amphotérique semble, en ce sens, très prometteur pour caractériser l'impact de l'eau sur les propriétés physico-chimiques des magmas en fonction de la pression, de la température et de leur composition chimique.

Outre l'étude de l'eau, il serait interessant de regarder le rôle du CO_2 sur la structure et les propriétés des aluminosilicates fondus. Celui-ci est particulièrement concentré dans le magma phonolitique de l'Erebus, et son dégazage influence la dynamique particulière de ce volcan. De plus, la vision actuelle de la diffusion des volatils pourrait être changée par la prise en compte des effets liés à la présence de chenaux de percolation des cations métalliques dans les magmas riches en silice (rhyolite par exemple). En effet, plusieurs questions se posent quant à ces chenaux, où le potassium semble notamment concentré : peuvent-ils servir de chemins de diffusion privilégiés pour le dégazage des éléments volatils ? Si oui, quels seraient alors leurs effets sur les processus de fractionnements cinétiques lors du dégazage des gaz rares par exemple ? Comment les éléments volatils qui portent une charge électrique, comme les halogènes, diffuseraient-ils dans ces chenaux ?

En résumé, il semble que, pour répondre aux différentes questions posées dans les paragraphes précédents, d'autres données expérimentales sont nécessaires. Il serait également interessant de les compléter par des modélisations macroscopiques (écoulements et fragmentation des magmas par exemple) et microscopiques (dynamique moléculaire entre autres). Ces études permettraient de mieux comprendre les processus d'échanges de matière et de chaleur liés aux mouvements des magmas, depuis leur source jusqu'à leur point d'extrusion. Les aluminosilicates fondus ont joué un rôle important dans l'histoire géologique, notamment au niveau de l'océan magmatique primodial. En ce sens, nous avons jusqu'ici omis de parler du fer, qui peut être présent dans des concentrations fortes dans les aluminosilicates naturels, et dont les effets sur leurs propriétés sont complexes et fonction du rapport RedOX, Fe^{2+}/Fe^{3+}. Son étude est importante car le rapport RedOX peut influencer la viscosité et les processus de nucléation et de cristallisation des magmas par exemple. C'est aussi un paramètre important dans les études des inclusions vitreuses. Mais, pour aller plus loin, on peut rappeler que la formation du noyau est liée à la réduction du fer métal à partir du fer oxydé, et que ce processus est lié aux propriétés physico-chimiques de l'océan magmatique primordial. De plus, les processus d'oxydo-réductions du fer ont fortement affecté les roches martiennes. En ce sens, il serait finalement interessant de compléter les études proposées sur les aluminosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux vitreux et fondus en y ajoutant du fer, et en regardant les variations des propriétés physico-chimiques et rhéologiques en fonction de la température, de la pression et de la fugacité d'oxygène. Ceci permettrait d'avoir finalement une

vision proche de la réalité des processus volcaniques, et pourrait apporter de précieux moyens pour comprendre aussi bien les étapes ayant suivies la formation de la Terre que les processus à prendre en compte lors de la prévention du risque volcanique.

11 Bibliographie

Adam, Gerold., & Gibbs, Julian H. 1965. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 139–146.

Alibidirov, M. 1994. A model for viscous magma fragmentation during volcanic blasts. *Bulletin of Volcanology*, **56**, 459–465.

Alibidirov, M., & Dingwell, D. B. 1996. Magma fragmentation by rapid decompression. *Nature*, **380**(6570), 146–148.

Alibidirov, M., & Dingwell, D. B. 2000. Three fragmentation mechanisms for highly viscous magma under rapid decompression. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **100**, 413–421.

Allwardt, J. R., Lee, S. K., & Stebbins, J. F. 2003. Bonding preferences of non-bridging O atoms : Evidence from ^{17}O MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, **88**, 949–954.

Allwardt, J. R., Stebbins, J. F., Terasaki, H., Du, L. S., Frost, D. J., Withers, A. C., Hirschmann, M. M., Suzuki, A., & Ohtani, E. 2007. Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts : ^{2}7Al NMR, glass densities, and melt viscosities. *American Mineralogist*, **92**(7), 1093–1104.

Ambrose, S. H. 1998. Late Pleistocene human population bottlenecks, volcanic winter, and differentiation of modern humans. *Journal of Human Evolution*, **34**, 623–651.

Andersen, T., Elburg, M., & Erambert, M. 2012. Petrology of combeite- and götzenite-bearing nephelinite at Nyiragongo, Virunga Volcanic Province in the East African Rift. *Lithos*, **152**, 105–121.

Andújar, J., & Scaillet, B. 2012. Relationships between pre-eruptive conditions and eruptive styles of phonolite-trachyte magmas. *Lithos*, **In Press**.

Angell, C. A. 1995. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, **267**, 1924–1935.

Angell, C.A. 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 13–31.

Araujo, R. 1996. Oxygen vacancies in silica and germania glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **197**, 164–169.

Aster, R., Mah, S., Kyle, P., McIntosh, W., Dunbar, N., Johnson, J., Ruiz, M., & McNamara, S. 2003. Very long period oscillations of Mount Erebus Volcano. *Journal of Geophysical Research*, **108**(B11), 2522.

Avramov, I. 2007. Pressure and temperature dependence of viscosity of glassforming and of geoscientifically relevant systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **160**(1-2), 165–174.

Avramov, I. 2011. Dependence of the parameters of equations of viscous flow on chemical composition of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**(22-23), 3841–3846.

Bagdassarov, N. S., & Dingwell, D. B. 1992. A rheological investigation of vesicular rhyolite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **50**, 307–322.

Baker, D. R., & Balcone-Boissard, H. 2009. Halogen diffusion in magmatic systems : Our current state of knowledge. *Chemical Geology*, **263**(1-4), 82–88.

Baker, D. R., Freda, C., Brooker, R. A., & Piergiorgio, S. 2005. Volatile diffusion in silicate melts and its effects on melt inclusions. *Annals of Geophysics*, **48**(4/5), 699–717.

Balcone-Boissard, H., Villemant, B., Boudon, G., & Michel, A. 2008. Non-volatile vs volatile behaviours of halogens during the AD 79 plinian eruption of Mt. Vesuvius, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, **269**(1-2), 66–79.

Balcone-Boissard, H., Baker, D. R., Villemant, B., & Boudon, G. 2009. F and Cl diffusion in phonolitic melts : Influence of the Na/K ratio. *Chemical Geology*, **263**(1-4), 89–98.

Balcone-Boissard, H., Boudon, G., & Villemant, B. 2011. Textural and geochemical constraints on eruptive style of the 79 AD eruption at Vesuvius. *Bulletin of Volcanology*, **73**, 279–294.

Barrat, J. A., Jahn, B. M., Amossé, J., Rocchia, R., Keller, F., Poupeau, G. R., & Diemer, E. 1997. Geochemistry and origin of Libyan Desert glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(9), 1953–1959.

Barton, J., & Guillemet, C. 2005. *Le verre, Science et Technologie*. chimie matériaux. Les Ulis, France : EDP Sciences.

Bauchy, M., Guillot, B., Micoulaut, M., & Sator, N. 2012. Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : a numerical investigation. *Chemical Geology*.

Behrens, H., & Zhang, Y. 2009. H_2O diffusion in peralkaline to peraluminous rhyolitic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **157**(6), 765–780.

Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F., & Dingwell, D. B. 1996. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system $MAlSi_3O_8$ (M=Li,Na,K) : an interlaboratory study. *Chemical Geology*, **128**, 41–63.

Behrens, H., Roux, J., Neuville, D., & Siemann, M. 2006. Quantification of dissolved H_2O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. *Chemical Geology*, **229**(1-3), 96–112.

Behrens, H., Zhang, Y., Leschik, M., Wiedenbeck, M., Heide, G., & Frischat, G. 2007. Molecular H_2O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, **254**(1-2), 69–76.

Bell, R. J., Bird, N. F., & Dean, P. 1968. The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *Journal of Physics C (Proc. phys. soc.)*, **1**, 299–303.

Bell, R. J., Dean, P., & Hibbins-Butler, D. C. 1971. Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **4**, 1214–1220.

Berry, A. J., O'Neill, H. St C., Jayasuriya, Kasthuri D., Campbell, Steward J., & Foran, Garry J. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, **88**, 967–977.

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**, 203–209.

Bloss, F. D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry*. Second edition edn. Washington, D. C. : Mineralogical Society of America.

Blümich, B. 2005. *Essential NMR for scientists and engineers*. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Bockris, J. O'M., MacKenzie, J. D., & Kitchener, J. A. 1955. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society*, **51**, 1734–1748.

Bottinga, Y., & Richet, P. 1996. Silicate melt structural relaxation : rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chemical Geology*, **128**, 129–141.

Bottinga, Y., & Weill, D. F. 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation. *American Journal of Science*, **272**, 438–475.

Bottinga, Y., Weill, D. F., & Richet, P. 1983. Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 909–919.

Bottinga, Y., Richet, P., & Sipp., A. 1995. Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American Mineralogist*, **80**, 305–318.

Bourgue, E. 2003. *Effets des volatils CO_2 et H_2O sur les propriétés rhéologiques des magmas*. Ph.D. thesis, Institut de Physique du Globe de Paris.

Bourgue, E., & Richet, P. 2001. The effects of dissolved CO_2 on the density and viscosity of silicate melts : a preliminary study. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 57–68.

Brandt, Siegmund. 1976. *Statistical and computational methods in data analysis*. Second edition edn. Siegen : North-holland publishing company.

Brawer, S. A., & White, W. B. 1975. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates*. *The Journal of Chemical Physics*, **63**(6), 2421–2432.

Brawer, S. A., & White, W. B. 1977. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-Alkaline earth-Alumina ternary and quaternary glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **23**, 261–278.

Brearley, M., & Montana, A. 1989. The effect of CO_2 on the viscosity of silicate liquids at high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2609–2616.

Brearley, M., Dickinson, J. E. Jr., & Scarfe, C. M. 1986. Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2563–2570.

Brousse, R., & Lefèvre, C. 1966. Nappes de ponces du Cantal et du Mont-Dore. Leurs aspects volcanologique, pétrographique et minéralogique. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **7**, 223–245.

Brown Jr, G. E., Farges, F., & Calas, G. 1995. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Pages 317–410 of : Reviews in Mineralogy*, vol. 32. Mineralogical Society of America.

Bucheneau, U., Prager, M., Nücker, N., Dianoux, A. J., Ahmad, N., & Phillips, W. A. 1986. Low-frequency modes in vitreous silica. *Physical Review B*, **34**, 5665–5673.

Cabrol-Bass, D., Rabine, J. P., & Rouillard, M. 2011. *Autoformation à la Résonance Magnétique Nucléaire du proton.*

Calas, G., & Petiau, J. 1983. Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra : information from the pre-edge. *Solid State Communications*, **48**(7), 625–629.

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.

Carey, S., & Sigurdsson, H. 1987. Temporal variations in column height and magma discharge rate during the 79 A.D. eruption of Vesuvius. *Geological Society of America Bulletin*, **99**(2), 303–314.

Carey, S., & Sigurdsson, H. 1989. The intensity of plinian eruption. *Bulletin of Volcanology*, **51**, 28–40.

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.

Carroll, M. R. 1991. Diffusion of Ar in rhyolite, orthoclase and albite composition glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, **103**, 156–168.

Carroll, M. R., & Blank, J. G. 1997. Solubility of H_2O in phonolitic melts. *American Mineralogist*, **82**, 549–597.

Champagnon, B., Chemarin, C., & Richet, P. 1998. Fictive temperature and medium range order in silicate glasses : A relationship between heat capacity and boson peak. *Philosophical Magazine Part B*, **77**(2), 663–669.

Champallier, R., Bystricky, M., & Arbaret, L. 2008. Experimental investigation of magma rheology at 300 MPa : From pure hydrous melt to 76 vol. *Earth and Planetary Science Letters*, **267**(3-4), 571–583.

Chesner, C. A. 1998. Petrogenesis of the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia. *Journal of Petrology*, **39**(3), 397–438.

Christiansen, R. L. 2001. *The quaternary and pliocene Yellowstone Plateau volcanic field of Wyoming, Idaho, and Montana*. Tech. rept. 729-G. USGS Profesional paper.

Cioni, R. 2000. Volatile content and degassing processes in the AD 79 magma chamber at Vesuvius. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **140**, 40–54.

Cioni, R., Marianelli, P., & Sbrana, A. 1992. Dynamics of the A.D. 79 eruption : stratigraphic, sedimentological and geochemical data on the successions from the Somma-Vesuvius southern and eastern sectors. *Acta Vulcanologica*, **2**, 109–123.

Cioni, R., Sbrana, A., & Gurioli, L. 1998a. *The AD 79 Plinian "Pompei" eruption*. Osservatorio Vesuviano.

Cioni, R., Marianelli, P., & Santacroce, R. 1998b. Thermal and compositional evolution of the shallow magma chambers of Vesuvius : evidence from pyroxene phenocrysts and melt inclusions. *Journal of Geophysical Research*, **103**(B8), 18,277–18,294.

Clark, T., Grandinetti, P., Florian, P., & Stebbins, J. 2004. Correlated structural distributions in silica glass. *Physical Review B*, **70**(6), 064202–1 :064202–8.

Cochain, B. 2009. *Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus*. Ph.D. thesis.

Cohen, M. H., & Turnbull, D. 1959. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **31**(5), 1164–1169.

Cormack, A. N. 1998. The effect of glass structure on transport properties from atomistic computer simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **232-234**, 188–197.

Cormack, A. N., & Du, J. 2001. Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **293-295**, 283–289.

Cormier, L., & Neuville, D. R. 2004. Ca and Na environments in Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses : influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 103–113.

Cormier, Laurent, Ghaleb, Dominique, Neuville, Daniel R., Delaye, Jean-Marc, & Calas, Georges. 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **332**(1-3), 255–270.

Costa, A., Caricchi, L., & Bagdassarov, N. 2009. A model for the rheology of particle-bearing suspensions and partially molten rocks. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **10**(3), 1–13.

Cottrell, E., Kelley, K. A., Lanzirotti, A., & Fischer, R. A. 2009. High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chemical Geology*, **268**(3-4), 167–179.

Courtens, E., Foret, M., Hehlen, B., & Vacher, R. 2001. The vibrational modes of glasses. *Solid State Communications*, **117**, 187–200.

Davaille, A., & Jaupart, C. 1993. Thermal convection in lava lakes. *Geophysical Research Letters*, **20**(17), 1827–1830.

Davies, A., Calkins, J., Scharenbroich, L., Vaughan, R., Wright, R., Kyle, P., Castano, R., Chien, S., & 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.

Day, D. E. 1976. Mixed alkali glasses - Their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **21**, 343–372.

Day, D. E., & Rindone, G. E. 1962c. Properties of soda aluminosilicate glasses : III, coordination of aluminum ions. *Journal of the American Ceramic Society*, **45**, 579–581.

de Ligny, D., & Westrum, E. F. Jr. 1996. Entropy of calcium and magnesium aluminosilicate glasses. *Chemical Geology*, **128**, 113–128.

Decobecq, D. 1987. *Approche pétrologique du réservoir magmatique du massif du Mont-Dore par les enclaves associées.* Ph.D. thesis, Université Paris-Sud.

Denisov, V. N., Mavrin, B. N., Podobedov, V. B., Sterin, Kh. E., & Varshal, B. G. 1984. Law of conservation of momentum and rule of mutual exclusion for vibrational excitations in hyper-raman and raman spectra of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **64**, 195–210.

Dietzel, A. 1942. Die Kationfeldstërken und ihre Beziehungen zu entlasungs-vorgängen, zur verbindunsbildung und zu den Scmelzpunkten von Silikaten. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **48**, 9.

Dingwell, D. B. 1991. Redox viscometry of some Fe-bearing silicate melts. *American Mineralogist*, **76**, 1560–1562.

Dingwell, D. B., & Mysen, B. O. 1985. Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melt at high pressure : a preliminary investigation. *Earth and Planetary Science Letters*, **74**, 266–274.

Dingwell, D. B., & Virgo, D. 1987. The effet of oxydation state on the viscosity of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 195–205.

Dingwell, D. B., & Webb, S. L. 1989. Structural relaxation in silicate melts and non-newtonian melt rheology in geologic processes. *Physics and Chemistry of Minerals*, **16**, 508–516.

Dingwell, D. B., & Webb, S. L. 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*, **2**, 427–449.

Dingwell, D. B., Knoche, R., & Webb, S. L. 1992. The effect of B_2O_3 on the viscosity of haplogranitic liquids. *American Mineralogist*, **77**, 457–461.

Dingwell, D. B., Romano, C., & Hess, K. U. 1996. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **124**, 19–28.

Doremus, R. H. 2002. Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, **92**(12), 7619–7629.

Doweidar, H. 1996. The density of alkali silicate glasses in relation to the microstructure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **194**, 155–162.

Doweidar, H. 1998. Density-structure correlations in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **240**, 55–65.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Jorio, A. 2010. *Group Theory, Application to the physics of condensed matter*. Berlin : Springer-Verlag.

Duer, M. J. 2004. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. Broché.

Dyre, J. C., Hechsher, T., & Niss, K. 2009. A brief critique of the Adam-Gibbs entropy model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(10-12), 624–627.

Engelhardt, G., Nofz, M., Forkel, K., Wihsmann, F. G., Mägi, M., Samoson, A., & Lippmaa, E. 1985. Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Physic and Chemistry of Glasses*, **26**, 157–165.

Eppler, R. A. 1963. Glass formation and recrystallization in the lithium metasilicate region of the system Li_2O-Al_2O_3-SiO_2. *Journal of the American Ceramic Society*, **46**(2), 97–101.

Farges, F., Lefèvre, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., & Brown Jr, G. E. 2004. The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **344**, 176–188.

Farnan, I., & Stebbins, J. F. 1990. High-temperature ^{29}Si NMR investigation of solid and molten silicates. *Journal of the American Chemical Society*, **112**(1), 32–39.

Flood, H., & Förland, T. 1947. The acidic and basic properties of oxides. *Acta chemica Scandinavica*, **1**, 592–604.

Florian, P., Sadiki, N., Massiot, D., & Coutures, J. P. 2007. ^{27}Al NMR study of the structure of lanthanum- and yttrium-based aluminosilicate glasses and melts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**(33), 9747–9757.

Floury, P. 2012. *Évolution des éléments majeurs et volatils dans les magmas de volcan Garet, (Gaua, Vanuatu). Origine des émissions de SO_2 de 2009 à 2010*. M.Phil. thesis, Institut de Physique du Globe de Paris.

Fluegel, A. 2007. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, **48**, 13–30.

Francis, F. 1993. *Volcanoes. A planetary perspective.* New York : Oxford University Press.

Freda, C., & Baker, D. R. 1998. Na-K interdiffusion in alkali feldspar melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(17), 2997–3007.

Frischat, G. H., Poggemann, J. F., & Heide, G. 2004. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **345-346**, 197–202.

Fudali, R. F. 1965. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29**, 1063–1075.

Fukumi, K., Hayakawa, J., & Komiyama, T. 1990. Intensity of Raman band in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **119**, 297–302.

Furukawa, T., Fox, K. E., & White, W. B. 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *Journal of Chemical Physics*, **75**(7), 3226–3237.

Galeener, F. L. 1979. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Physical Review B*, **19**, 4292–4397.

Galeener, F. L. 1982a. Planar rings in glasses. *Solid State Communications*, **44**(7), 1037–1040.

Galeener, F. L. 1982b. Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **49**, 53–62.

Galeener, F. L., & Sen, P. N. 1978. Theory of the first-order vibrational spectra of disordered solids. *Physical Review B*, **17**(4), 1928–1933.

Galeener, F. L., Barrio, R. A., Martinez, E., & Elliott, R. J. 1984. Vibrational decoupling of rings in amourphous solids. *Physical Review Letters*, **53**, 2429–2432.

Galoisy, L., Calas, G., & Arrio, M. A. 2001. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses : structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, **174**, 307–319.

Gardner, J. E., Carey, S., Sigurdsson, H., & Rutherford, M. 1995. Influence of magma composition on the eruptive activity of Mount St. Helens, Washington. *Geology*, **23**(6), 523–526.

Gardner, J. E., Thomas, R. M. E., Jaupart, C., & Tait, S. 1996. Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, **58**, 144–162.

Garofalini, S. H. 1984. Defect species in vitreous silica - A molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **63**, 337–345.

Gaskell, P. H., & Mistry, A. B. 1979. High-resolution transmission electron microscopy of small amorphous silica particles. *Philosophical Journal*, **39**, 245–257.

Gaskell, P. H., & Wallis, D. J. 1996. Medium-range order in silica, the canonical network glass. *Physical Review Letters*, **76**(1), 66–69.

Gent, A. N. 1960. Theory of the parallel plate viscometer. *British Journal of Applied Physics*, **11**, 85–87.

George, A. M., & Stebbins, J. F. 1995. High-temperature Na-23 MAS NMR Data for Albite - Comparison to Chemical-Shift Models. *American Mineralogist*, **80**(9-10), 1022–1029.

George, A. M., & Stebbins, J. F. 1996. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Physic and Chemistry of Minerals*, **23**, 526–534.

George, A. M., & Stebbins, J. F. 1998. Structure and dynamics of magnesium in silicate melts : A high-temperature ^{25}Mg NMR study. *American Mineralogist*, **83**, 1022–1029.

Gibbs, J. H., & Di Marzio, E. A. 1958. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, **28**(3), 373–383.

Giordano, D., Romano, C., Dingwell, D. B., Poe, B., & Behrens, H. 2004a. The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(24), 5159–5168.

Giordano, D., Romano, C., Papale, P., & Dingwell, D. B. 2004b. The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 49–61.

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.

Giordano, D., Ardia, P., Romano, C., Dingwell, D. B., Di Muro, A., Schmidt, M. W., Mangiacapra, A., & Hess, K. U. 2009. The rheological evolution of alkaline Vesuvius magmas and comparison with alkaline series from the Phlegrean Fields, Etna, Stromboli and Teide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(21), 6613–6630.

Goldstein, M. 1969. Viscous liquids and the glass transition : A potential energy barrier picture. *Journal of Chemical Physics*, **51**, 373–383.

Goldstein, M. 1976. Viscous liquids and the glass transition. V. Sources of the excess specific heat of the liquid. *Journal of Physical Chemistry*, **64**, 4767–4774.

Goldstein, M. 2011. On the reality of the residual entropy of glasses and disordered crystals : The entropy of mixing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**(2), 463–465.

Gotze, W. 2009. *Complex dynamics of glass-forming liquids.* Oxford.

Gotze, W., & Sjogren, L. 1992. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, **55**(241-376).

Greaves, G. N. 1985. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **71**, 203–217.

Greaves, G. N. 1989. EXAFS, glass structure and diffusion. *Philosophical Magazine Part B*, **60**(6), 793–800.

Greaves, G. N., & Ngai, K. L. 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, **52**(9), 6358–6380.

Greaves, G. N., & Sen, S. 2007. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in Physics*, **56**(1), 1–166.

Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., & Gurman, S. J. 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature*, **293**, 611–616.

Greenberger, D., Hentschel, K., & Weinert, F. 2009. *Compendium of quantum physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Guillot, B., & Sator, N. 2012. Noble gases in high-pressure silicate liquids : A computer simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **80**, 51–69.

Gupta, P. K., & Mauro, J. C. 2009. The configurational entropy of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(10-12), 595–599.

Gupta, S., Zhao, D., & Rai, S. S. 2009. Seismic imaging of the upper mantle under the Erebus hotspot in Antarctica. *Gondwana Research*, **16**(1), 109–118.

Gurioli, L., Houghton, B. F., Cashman, K. V., & Cioni, R. 2005. Complex changes in eruption dynamics during the 79 AD eruption of Vesuvius. *Bulletin of Volcanology*, **67**, 144–159.

Gutzow, Ivan, & Schmelzer, Jürn W. P. 2009. The Third Principle of thermodynamics and the zero-point entropy of glasses : History and new developments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(10-12), 581–594.

Haggerty, J. S., Cooper, A. R., & Heasley, J. H. 1968. Heat capacity of three inorganic glasses and supercooled liquids. *Physic and Chemistry of Glasses*, **9**, 47–51.

Harker, A. 1909. *The natural history of igneous rocks*. New York : The MacMillan Company.

Hawthorne, F. C. 1988. *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Reviews in Mineralogy, vol. 18. Chealsea : Mineralogical Society of America.

Hehlen, B. 2010. Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **22**(2), 025401.

Hehlen, B., Courtens, E., Vacher, R., Yamanaka, A., Kataoka, M., & Inoue, K. 2000. Hyper-Raman scattering observation of the Boson peak in vitreous silica. *Physical Review Letters*, **84**, 5355–5358.

Hehlen, B., Courtens, E., Yamanaka, A., & Inoue, K. 2002. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87–91.

Hess, K. U., & Dingwell, D. B. 1996. Viscosities of hydrous leucogranitic melts : A non-Arrhenian model. *American Mineralogist*, **81**, 1297–1300.

Hess, K. U., Dingwell, D. B., & Webb, S. L. 1995. The influence of excess alkalis on the viscosity of a haplogranitic melt. *American Mineralogist*, **80**, 297–304.

Hetherington, G., Jack, K. H., & Kennedy, J. C. 1964. The viscosity of vitreous silica. *Physic and Chemistry of Glasses*, **5**, 130–136.

Höland, W., & Beall, G. 2012. *Glass Ceramic Technology*. Second edition edn. Wiley American Ceramic Society.

Holtz, F., Bény, J. M., Mysen, B. O., & Pichavant, M. 1996. High-temperature Raman spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses : Implications for water speciation. *Chemical Geology*, **128**, 25–39.

Holtz, F., Roux, J., Ohlhorst, S., Behrens, H., & Schulze, F. 1999. The effects of silica and water on the viscosity of hydrous quartzofeldspathic melts. *American Mineralogist*, **84**(27-36).

Huang, P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J. C., Smet, J., Muller, D. A., & Kaiser, U. 2012. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on Graphene. *Nano Letters*, **12**(2), 1081–1086.

Hui, H., & Zhang, Y. 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(2), 403–416.

Hummel, F. A. 1951. Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals. *Journal of the American Ceramic Society*, **34**(8), 235–239.

Isard, J. O. 1969. The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1**, 235–261.

Ispas, S., Charpentier, T., Mauri, F., & Neuville, D. R. 2010. Structural properties of lithium and sodium tetrasilicate glasses : Molecular dynamics simulations versus NMR experimental and first-principles data. *Solid State Sciences*, **12**(2), 183–192.

IUCr. 1992. Report of the Executive Committee for 1991. *Acta Crystallographica Section A*, **48**(6), 922–946.

Iuga, D., Morais, C., Gan, Z., Neuville, D. R., Cormier, L., & Massiot, D. 2005. NMR Heteronuclear Correlation between Quadrupolar Nuclei in Solids. *Journal of the American Chemical Society*, **127**(33), 11540–11541.

Jaupart, C. 1996. Physical models of volcanic eruptions. *Chemical Geology*, **128**, 217–227.

Jaupart, C., & Allègre, C. J. 1991. Gascontent, eruption rate and instabilities of eruption regime in silicic volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters*, **102**, 413–429.

Jaupart, C., & Kaminsky, E. 2006. Les éruptions volcaniques "explosives" : des grandes aux petites échelles. *Bulletin de la S.F.P.*, **152**, 5–10.

Jeziorowski, H., & Knözinger, H. 1977. Laser induced electronic excitation of surface hydroxide ions and scattering background in laser Raman spectra of oxide surfaces. *Chemical Physics Letters*, **51**, 519–522.

Johari, G. P. 2010. On resolving the statistical and calorimetric entropies of glass and non-crystalline solids, and the residual entropy problem. *Thermochimica Acta*, **500**(1-2), 111–118.

Johnson, J., Aster, R., Jones, K. R., Kyle, P., & McIntosh, B. 2008. Acoustic source characterization of impulsive Strombolian eruptions from the Mount Erebus lava lake. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **177**(3), 673–686.

Kalampounias, A. G., Yannopoulos, S. N., & Papatheodorou, G. N. 2006. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(1), 014504.

Kani, K. 1935. Viscosity phenomena of the system $KAlSi_3O_8$-$NaAlSi_3O_8$ and of perthite at high temperatures. *Proceedings of Imperial Academy, Japan (Tokyo)*, **11**, 334–336.

Kargl, F., & Meyer, A. 2008. Na-relaxation and intermediate range structure in sodium-potassium silicate melts. *Chemical Geology*, **256**(3-4), 278–285.

Kauzmann, W. 1948. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, **43**, 219–255.

Kelly, P. J., Kyle, P. R., Dunbar, N. W., & Sims, K. W. W. 2008a. 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.

Kelly, P. J., Dunbar, N. W., Kyle, P. R., & McIntosh, W. C. 2008b. Refinement of the late Quaternary geologic history of Erebus volcano, Antarctica using $^{40}Ar/^{39}Ar$ and ^{36}Cl age determinations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **177**(3), 569–577.

Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., & Sack, R. O. 1983. The Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **83**, 136–140.

Kirkpatrick, R. J., Oestrike, R., & Weiss Jr., C. A. 1986. High-resolution ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of glasses and crystals along the join $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$. *American Mineralogist*, **71**, 705–711.

Kohn, S. C., Dupree, R., & Smith, M. E. 1989. A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2925–2935.

Kohn, S. C., Dupree, R., & Mortuza, M. G. 1992. The interaction between water and aluminosilicate magmas. *Chemical Geology*, **96**, 399–409.

Kohn, S. C., Smith, M. E., Dirken, P. J., Van Eck, E. R. H., Kentgens, A. P. M., & Dupree, R. 1998. Sodium environment in dry and hydrous albite glasses : Improved ^{23}Na solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 79–87.

Kress, V. C., & Carmichael, I. S. E. 1988. Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts. *American Mineralogist*, **73**, 1267–1274.

Kress, V. C., & Carmichael, S. E. 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**, 82–92.

Kyle, P. R., Moore, J. A., & Thirlwall, M. F. 1992. Petrological evolution of anorthoclase phonolite lavas at Mount Erebus, Ross Island, Antartica. *Journal of Petrology*, **33**, 849–875.

Lacy, E. D. 1963. Aluminium in glasses and melts. *Physic and Chemistry of Glasses*, **4**, 234–238.

Lapp, J. C., & Shelby, J. E. 1987. The mixed alkali effet in lithium-sodium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **95-96**, 889–896.

Larsen, J. F. 2008. Heterogeneous bubble nucleation and disequilibrium H_2O exsolution in Vesuvius K-phonolite melts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **175**, 278–288.

Le Caer, G., & Brand, R. A. 1998. General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **10**, 10715–10774.

Le Losq, C., & Neuville, D. R. 2010. La spectrométrie Raman, un outil de choix pour étudier les volatils dissous dans un verre ou un silicate fondu : le cas de l'eau. *Matériaux et Techniques*, **98**(6-7), 443–452.

Le Losq, C., & Neuville, D. R. 2012. Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chemical Geology*, **In Press**.

Le Losq, C., Neuville, D., Moretti, R., & Roux, J. 2012. Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry : implications for the study of explosive volcanism. *American Mineralogist*, **97**, 779–790.

Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., & Massiot, D. Submitted. Role of Al^{3+} on rheology and nano-structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Lee, S., & Stebbins, J. 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts : An ^{17}O NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(4), 1109–1119.

Lee, S. K., & Stebbins, J. 2000. Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1 : quantification of framework disorder. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **270**, 260–264.

Lee, S. K., & Stebbins, J. 2003a. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses : A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1699–1709.

Lee, S. K., & Stebbins, J. F. 1999. The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, **84**, 937–945.

Lee, S. K., & Stebbins, J. F. 2003b. Nature of Cation Mixing and Ordering in Na-Ca Silicate Glasses and Melts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3141–3148.

Lee, S. K., Mysen, B. O., & Cody, G. D. 2003. Chemical order in mixed-cation silicate glasses and melts. *Physical Review B*, **68**, 214206–1 :214206–7.

Lejeune, A.-M. 1994. *Rhéologie des magmas : influence des cristaux et des bulles en suspensions.* Ph.D. thesis, Université Paris VII.

Lejeune, A.-M., & Richet, P. 1995. Rheology of crystal-bearing silicate melts : An experimental study at high viscosities. *Journal of Geophysical Research*, **100**(4215-4229).

Lejeune, A.-M., Bottinga, Y., Trull, T. W., & Richet, P. 1999. Rheology of bubble-bearing magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **166**, 71–84.

Leko, V. K., Gusakova, N. K., Mescheryakova, E. V., & Prokhorova, T. I. 1977. The effect of impurity alkali oxides, hydroxyl groups, Al_2O_3, and Ga_2O_3 on the viscosity of vitreous silica. *Sovietic Journal of Glass Physical Chemistry*, **3**, 204–210.

Levin, E. M., Robbins, C. R., & McMurdie, H. F. 1964. *Phase diagrams for ceramists.* Columbus, Ohio : The American Ceramic Society, Inc.

Li, D., Peng, M., & Murata, T. 1999. Coordination and local structure of magnesium in silicate minerals and glasses : Mg K-Edge XANES study. *The Canadian Mineralogist*, **37**, 199–206.

Liu, S. B., Pines, A., Brandriss, M., & Stebbins, J. F. 1987. Relaxation mechanisms and effects of motion in Albite ($NaAlSi_3O_8$) liquid and glass - a high-temperature NMR-study. *Physic and Chemistry of Minerals*, **15**(2), 155–162.

Loewenstein, W. 1954. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, **39**, 92–97.

Long, D. A. 1977. *Raman spectroscopy.* McGraw Hill Higher Education.

Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., & Yokohama, T. 1991a. ^{29}Si MAS NMR Investigation of the Na_20-Al_2O_3-SiO_2 glasses. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 6822–6827.

Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., & Yokohama, T. 1991b. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **127**, 53–64.

Magnien, V. 2005. *Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction dans les silicates.* Ph.D. thesis.

Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Mysen, B. O., Briois, V., Belin, S., Pinet, O., & Richet, P. 2004. Kinetics of iron oxidation in silicate melts : a preliminary XANES study. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 253–263.

Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J. L., Pinet, O., & Richet, P. 2006. Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids : A high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *Journal of Nuclear Materials*, **352**(1-3), 190–195.

Magnien, V., Neuville, D., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J., Deligny, D., Pascarelli, S., Vickridge, I., Pinet, O., & 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.

Malfait, W., & Xue, X. 2010a. The partial ^{1}H NMR spectra of Al-OH and molecular H_2O in hydrous aluminosilicate glasses : Component-Resolved analysis of ^{27}Al-^{1}H cross polarization and ^{1}H spin-echo MAS NMR spectra. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **37**(3-4), 60–68.

Malfait, W., Halter, W., & Verel, R. 2008. ^{29}Si NMR spectroscopy of silica glass : T_1 relaxation and constraints on the Si-O-Si bond angle distribution. *Chemical Geology*, **256**(3-4), 269–277.

Malfait, W. J., & Xue, X. 2010b. The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses : Quantifying Si-OH and Al-OH abundances along the SiO_2-$NaAlSiO_4$ join by ^{1}H, ^{27}Al-^{1}H and ^{29}Si-^{1}H NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(2), 719–737.

Malinovsky, V. K., & Sokolov, A. P. 1986. The nature of Boson peak in Raman scattering in glasses. *Solid State Communications*, **57**, 757–761.

Mandeville, C. W., Carey, S., & Sigurdsson, H. 1996. Magma mixing, fractional crystallization and volatile degassing during the 1883 eruption of Krakatau volcano, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **74**, 243–274.

Manga, M., & Loewenberg, M. 2001. Viscosity of magmas containing highly deformable bubbles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **105**, 19–24.

Manga, M., Castro, J., Cashman, K. V., & Loewenberg, M. 1998. Rheology of bubble-bearing magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **87**, 15–28.

Marsh, B. D. 2006. Dynamics of magmatic systems. *Elements*, **2**(5), 287–292.

Marti, J., Soriano, C., & Dingwell, D. B. 1999. Tube pumices as strain markers of the ductile-brittle transition during magma fragmentation. *Nature*, **402**, 650–653.

Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S.Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., & Hoatson, G. 2002. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **40**(1), 70–76.

Massiot, D., Fayon, F., Montouillout, V., Pellerin, N., Hiet, J., Roiland, C., Florian, P., Coutures, J., Cormier, L., & Neuville, D. 2008. Structure and dynamics of oxide melts and glasses : A view from multinuclear and high temperature NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**(2-9), 249–254.

Maxwell, J. C. 1867. On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **157**, 49–88.

Mazurin, O. V., Streltsina, M. V., & Shvaiko-Shvaikovskaya. 1987. *Handbook of glass data.* Vol. C and B. Elsevier.

McCormick, M. P., Thomason, L. W., & Trepte, C. R. 1995. Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature*, **373**, 399–404.

McKeown, D. A., Galeener, F. L., & Brown Jr, G. E. 1984. Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **68**, 361–378.

McMillan, P., & Remmele, R. L. Jr. 1986. Hydroxylsites in SiO_2 glass : A note on infrared and Raman spectra. *American Mineralogist*, **71**, 772–778.

McMillan, P. F. 1984. Structural studies of silicate glasses and melts - Applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, **69**, 622–644.

McMillan, P. F., & Holloway, J. R. 1987. Water solubility in aluminosilicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **97**, 320–332.

McMillan, P. F., & Piriou, B. 1982. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **53**, 279–298.

McMillan, P. F., Piriou, B., & Navrotsky, A. 1982. A Raman spectroscopic study of glasses alon the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2021–2037.

McMillan, P. F., Wolf, G. H., & Poe, B. T. 1992. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology*, **96**, 351–366.

McMillan, P. F., Poe, B. T., Gillet, P., & Reynard, B. 1994. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3653–3664.

McMillan, P. F., Grzechnik, A., & Chotalla, H. 1998. Structural characterization of SiO_2-$CsAlO_2$ and SiO_2-$RbAlO_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **226**, 239–248.

Meier, R. J. 2005. On art and science in curve-fitting vibrational spectra. *Vibrational Spectroscopy*, **39**(2), 266–269.

Meyer, A., Horbach, J., Kob, W., Kargl, F., & Schober, H. 2004. Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Physical Review Letters*, **93**(2), 1–4.

Miller, C. F., & Wark, D. A. 2008. Supervolcanoes and their explosive supereruptions. *Elements*, **4**(1), 11–15.

Misiti, V., Freda, C., Taddeucci, J., Romano, C., Scarlato, P., Longo, A., Papale, P., & Poe, B. 2006. The effect of H_2O on the viscosity of K-trachytic melts at magmatic temperatures. *Chemical Geology*, **235**(1-2), 124–137.

Misiti, V., Vetere, F., Freda, C., Scarlato, P., Behrens, H., Mangiacapra, A., & Dingwell, D. B. 2011. A general viscosity model of Campi Flegrei (Italy) melts. *Chemical Geology*, **290**(1-2), 50–59.

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**, 45–60.

Moore, G. E. 1965. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, **38**(8), 114–117.

Moretti, R. 2005. Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts. *Annals of Geophysics*, **48**(N. 4/5), 583–608.

Moretti, R., Papale, P., & Ottonello, G. 2003. *A model for the saturation of C-H-O-S fluids in silicate melts.* Special Publications. London : Geological Society.

Moretti, R., Le Losq, C., & Neuville, D. R. 2012. The amphoteric behavior of water in silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution. *Chemical Geology*, **Submitted**.

Moretti, Roberto, & Baker, Don R. 2008. Modeling the interplay of fO_2 and fS_2 along the FeS-silicate melt equilibrium. *Chemical Geology*, **256**(3-4), 286–298.

Morizet, Y., Nichols, A. R. L., Kohn, S. C., Brooker, R. A., & Dingwell, D. B. 2007. The influence of H_2O and CO_2 on the glass transition temperature : insights into the effects of volatiles on magma viscosity. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 657–669.

Mosbah, M., Duraud, J.P., Métrich, N., Wu, Z., Delaney, J.S., & San Miguel, A. 1999. Micro-XANES with synchrotron radiation : a complementary tool of micro-PIXE and micro-SXRF for the determination of oxidation state of elements. Application to geological materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **158**, 214–220.

Moulson, A. J., & Roberts, J. P. 1961. Water in silica glass. *Transactions of the Faraday Society*, **57**, 1208–1216.

Mozzi, R. L., & Warren, B. E. 1969. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 164–172.

Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., & Carmichael, I. S. E. 1985. High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses : the effect of network-modifying cations. *American Mineralogist*, **70**, 332–343.

Mysen, B. O. 1988. *Structure and properties of silicate melts.* Developments in geochemistry, vol. 4. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo : Elsevier.

Mysen, B. O. 1990. Role of Al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems Li_2O-Al_2O_3-SiO_2, Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, and K_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist*, **75**, 120–134.

Mysen, B. O. 1995. Experimental, in situ, high-temperature studies of properties and structure of silicate melts relevant to magmatic processes. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 745–766.

Mysen, B. O. 1996. Haploandesitic melts at magmatic temperatures : In situ, high-temperature structure and properties of melts along the join $K_2Si_4O_9$-$K_2(KAl)_4O_9$ to 1236 °C at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3665–3685.

Mysen, B. O. 1999. Structure and properties of magmatic liquids : From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 95–112.

Mysen, B. O. 2003. Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of Mineralogy*, **15**(5), 781–802.

Mysen, B. O., & Frantz, J. D. 1993a. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *European Journal of Mineralogy*, **5**, 393–407.

Mysen, B. O., & Frantz, J. D. 1993b. Structure of silicate melts at high temperature : In-situ measurements in the system BaO-SiO_2 to 1669 °C. *American Mineralogist*, **78**, 699–709.

Mysen, B. O., & Frantz, J. D. 1994a. Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **117**, 1–14.

Mysen, B. O., & Frantz, J. D. 1994b. Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **117**, 1–14.

Mysen, B. O., & Frantz, J. D. 1994c. Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures : In situ, high-temperature study of melts on the join $Na_2Si_2O_5$-$Na_2(NaAl)_2O_5$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(7), 1711–1733.

Mysen, B. O., & Frantz, John D. 1992. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures : Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25-1475 °C. *Chemical Geology*, **96**, 321–332.

Mysen, B. O., & Richet, P. 2005. *Silicate glasses and melts - Properties and structure*. Developments in geochemistry, vol. 10. Amsterdam : Elsevier B.V.

Mysen, B. O., & Toplis, M. J. 2007. Structural behavior of Al^{3+} in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. *American Mineralogist*, **92**(5-6), 933–946.

Mysen, B. O., & Virgo, D. 1986a. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature 1. Interaction between OH groups and Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^+ and H^+. *Chemical Geology*, **57**, 303–331.

Mysen, B. O., & Virgo, D. 1986b. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature 2. Water in melts alon the join $NaAlO_2$-SiO_2 and a comparison of solubility mechanisms of water and fluorine. *Chemical Geology*, **57**, 333–358.

Mysen, B. O., Seifert, F., & Virgo, D. 1980. Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. *American Mineralogist*, **65**, 867–884.

Mysen, B. O., Virgo, D., Harrison, W. J., & Scarfe, C. M. 1980a. Solubility mechanisms of H_2O in silicate melts at high pressures and temperatures : a Raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, **65**, 900–914.

Mysen, B. O., Virgo, D., & Scarfe, C. M. 1980b. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, **65**, 690–710.

Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., & Seifert, F. A. 1982. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogist*, **67**, 686–695.

Mysen, B. O., Virgo, D., & Seifert, F. 1984. Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts : relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of rion-bearing silicate liquids. *American Mineralogist*, **69**, 834–847.

Mysen, B. O., Lucier, A., & Cody, G. D. 2003. The structural behavior of Al^{3+} in peralkaline melts and glasses in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist*, **88**, 1668–1678.

Navrotsky, A., Peraudeau, G., McMillan, P., & Coutures, J. 1982. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2039–2047.

Navrotsky, A., Geisinger, K. L., McMillan, P., & Gibbs, G. V. 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts - Inferences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals*, **11**, 284–298.

Neuville, D., Cormier, L., Montouillout, V., & Massiot, D. 2007. Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ^{27}Al MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**(2), 180–184.

Neuville, D. R. 1992. *Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus*. Ph.D. thesis, Institut de Physique du Globe de Paris.

Neuville, D. R. 2005. Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. *Physic and Chemistry of Glasses*, **46**, 112–118.

Neuville, D. R. 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, **229**(1-3), 28–41.

Neuville, D. R., & Mysen, B. O. 1996. Role of aluminium in the silicate network : In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAl0_2$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1727–1737.

Neuville, D. R., & Richet, P. 1990. Viscosité et entropie des silicates fondus. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, **6**, 213–220.

Neuville, D. R., & Richet, P. 1991. Viscosity and Mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and garnets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1011–1019.

Neuville, D. R., Courtial, P., Dingwell, D. B., & Richet, P. 1993. Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 572–581.

Neuville, D. R., Cormier, L., & Massiot, D. 2004a. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses : A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(24), 5071–5079.

Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A.-M., Briois, V., & Massiot, D. 2004b. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 153–163.

Neuville, D. R., Cormier, Laurent, Flank, Anne-Marie, Prado, Rogerio J., & Lagarde, Pierre. 2004c. Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses. *European Journal of Mineralogy*, **16**(5), 809–816.

Neuville, D. R., Cormier, L., & Massiot, D. 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses : Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, **229**(1-3), 173–185.

Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., & Massiot, D. 2008a. Structure of Mg and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist*, **83**, 1721–1731.

Neuville, D. R., Cormier, L., de Ligny, D., Roux, J., Flank, A. M., & Lagarde, P. 2008b. Environments around Al, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist*, **93**(1), 228–234.

Neuville, D. R., Florian, P., Le Losq, C., & Massiot, D. 2010. Structure et propriété des verres et des liquides : le rôle de l'aluminium. *Matériaux et Techniques*, **98**(6-7), 395–402.

Newhall, C. G., & Stephen, S. 1982. The volcanic explosivity index (VEI) : an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *Journal of Geophysical Research*, **87**(C2), 1231–1238.

Nguyen, Q. D., & Boger, D. V. 1992. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **24**, 47–88.

Ni, H., & Zhang, Y. 2008. H_2O diffusion models in rhyolitic melt with new high pressure data. *Chemical Geology*, **250**(1-4), 68–78.

Ni, H., Liu, Y., Wang, L., & Zhang, Y. 2009. Water speciation and diffusion in haploandesitic melts at 743-873 K and 100MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(12), 3630–3641.

Nowak, M., & Behrens, H. 1995. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(16), 3445–3450.

Ojovan, M. I. 2008. Configurons : thermodynamic parameters and symmetry changes at glass transition. *Entropy*, **10**, 334–364.

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.

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.

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.

Ottonello, G. 2001a. Thermodynamic constraints arising frim the polymeric approach to silicate slages : the system CaO-FeO-SiO_2 as an example. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **282**, 72–85.

Ottonello, G., Moretti, R., Marini, L., & Vetuschi Zuccolini, M. 2001b. Oxidation state of iron in silicate glasses and melts : a thermochemical model. *Chemical Geology*, **174**, 157–179.

Pal, R. 2003. Rheological behavior of bubble-bearing magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **207**(1-4), 165–179.

Pallister, J. S., Hoblitt, R. P., Meeker, G. P., Knight, R. J., & Siems, D. F. 1996. *Magma Mixing at Mount Pinatubo : Petrographic and Chemical Evidence from the 1991 Deposits.*

Papale, P. 1999. Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions. *Nature*, **397**, 425–428.

Papale, P., Moretti, R., & Barbato, D. 2006. The compositional dependence of the saturation surface of H_2O+CO_2 fluids in silicate melts. *Chemical Geology*, **229**(1-3), 78–95.

Pasquarello, A. 2001. First-principles simulation of vitreous systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, 503–508.

Pasquarello, A., & Car, R. 1998. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica. *Physical Review Letters*, **80, No. 23**, 5145–5147.

Pasquarello, A., Sarnthein, J., & Car, R. 1998. Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles : Comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. *Physical Review B*, 14133–14140.

Pastre, J. F., & Cantagrel, J. M. 2001. Téphrostratigraphie du Mont Dore / The Mont Dore tephrostratigraphy (Massif Central, France). *Quaternaire*, **12**(4), 249–267.

Persikov, E. S. 1991. The viscosity of magmatic liquids : experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. Applications. *Advances in Physical Geochemistry*, **9**, 1–40.

Phillips, J. C. 1984. Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **63**, 347–355.

Pinkerton, H., & Stevenson, R. J. 1992. Methods for determining the rheological properties of magmas at sub-liquidus temperatures. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **53**(47-66).

Poe, B., Romano, C., Liebske, C., Rubie, D., Terasaki, H., Suzuki, A., & Funakoshi, K. 2006. High-temperature viscosity measurements of hydrous albite liquid using in-situ falling-sphere viscometry at 2.5 GPa. *Chemical Geology*, **229**(1-3), 2–9.

Poirier, J. P. 1976. *Plasticité à haute température des solides cristallins.* Paris : Eyrolles.

Poole, J. P. 1949. Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **32**, 230–233.

Putirka, K. D., & Tepley III, F. J. (eds). 2008. Minerals, inclusions and volcanic processes. *In :* Putirka, K. D., & Tepley III, F. J. (eds), *Reviews in mineralogy and geochemistry*, vol. 69.

Rahmani, A., Benoit, M., & Benoit, C. 2003. Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica : A combined classical and ab initio study. *Physical Review B*, **68**(18).

Rammensee, W., & Fraser, D. G. 1982. Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry - I. The system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2269–2278.

Rammensee, W., & Fraser, D. G. 1987. The effect of changing Si/Al ratio on the mixing of melts in the system $NaAlSiO_4$-$KAlSiO_4$-SiO_2. *Chemical Geology*, **62**, 103–110.

Ravel, B., & Newville, M. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray obsorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 537–541.

Reed, S. J. B. 2005. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology.* New York : Cambridge University Press.

Richet, Nicolas F. 2009. Heat capacity and low-frequency vibrational density of states. Inferences for the boson peak of silica and alkali silicate glasses. *Physica B : Condensed Matter*, **404**(20), 3799–3806.

Richet, P. 1982. *Propriétés thermodynamiques des silicates fondus.* Ph.D. thesis, Université de Paris VII, Paris.

Richet, P. 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 471–483.

Richet, P. 1987. Heat capacity of silicate glasses. *Chemical Geology*, **62**, 111–124.

Richet, P. 2003. *Guides des Volcans de France.* Guides savant edn. PARIS : BELIN.

Richet, P. 2009a. Residual and configurational entropy : Quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**(10-12), 628–635.

Richet, P., & Bottinga, Y. 1983. Verres, liquides et transition vitreuse. *Bulletin de Minéralogie*, **106**, 147–168.

Richet, P., & Bottinga, Y. 1984. Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2, $NaAlSi_nO_{2n+2}$ and $KAlSi_3O_8$*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 453–470.

Richet, P., & Bottinga, Y. 1985. Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 471–486.

Richet, P., & Bottinga, Y. 1986. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids : a review. *Reviews of Geophysics*, **24**(1), 1–25.

Richet, P., & Neuville, D. R. 1992. Thermodynamics of silicates melts : Configurational properties. *Advances in Physical Geochemistry*, **10**, 132–161.

Richet, P., Bottinga, Y., & Téqui, C. 1984. Heat capacity of sodium silicate liquids. *Communications of the American Ceramic Society*, **67**, C–6 :C–8.

Richet, P., Robie, R. A., & Hemingway, B. S. 1986. Low-temperature heat capacity of diopside glass ($CaMgSi_2O_6$) : A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1521–1533.

Richet, P., Robie, R. A., Rogez, J., Hemingway, B. S., Courtial, P., & Téqui, C. 1990. Thermodynamics of open networks : ordering and entropy in $NaAlSiO_4$ glass, liquid and polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, **17**, 385–394.

Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., & Roux, J. 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chemical Geology*, **128**, 185–197.

Richet, P., Whittington, A. G., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S., & Wilke, M. 2000. Water and the density of silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **138**, 337–347.

Richet, P., Nidaira, A., Neuville, D. R., & Atake, T. 2009b. Aluminum speciation, vibrational entropy and short-range order in calcium aluminosilicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(13), 3894–3904.

Riebling, E. F. 1966. Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 molSiO_2 at 1500 °C. *The Journal of Chemical Physics*, **44**(8), 2857–2865.

Risbud, S. H., Kirkpatrick, R. J., Taglialavore, A. P., & Montez, B. 1987. Solid-state NMR Evidence of 4-, 5, and 6-Fold Aluminum Sites in Roller-Quenched SiO_2-A_2O_3 glasses. *Communication of the American Ceramic Society*, **70**, C–10 :C–12.

Romano, C., Poe, b., Mincione, V., Hess, K.U., & Dingwell, D.B. 2001. The viscosities of dry and hydrous $XAlSi_3O_8$ (X=Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$) melts. *Chemical Geology*, **174**, 115–132.

Romano, C., Giordano, D., Papale, P., Mincione, V., Dingwell, D. B., & Rosi, M. 2003. The dry and hydrous viscosities of alkaline melts from Vesuvius and Phlegrean Fields. *Chemical Geology*, **202**, 23–38.

Roscoe, R. 1952. The viscosity of suspensions of rigid speres. *British Journal of Applied Physics*, **3**, 267–269.

Rose, W. I., & Chesner, C. A. 1987. Dispersal of ash in the great Toba eruption, 75 ka. *Geology*, **15**, 913–917.

Roy, B. N., & Navrotsky, A. 1984. Thermochemistry of charge-coupled substitutions in silicate glasses : the systems $M_{1/n}{}^{n+}AlO_2$-SiO_2 (M=Li,Na,K,Rb,Cs,Mg,Ca,Sr,Ba,Pb). *Journal of the American Ceramic Society*, **67**(9), 606–610.

Ruffoni, M. P., & Pettifer, R. F. 2006. Calibration of spectra from dispersive XAS beamlines. *Journal of Synchrotron Radiation*, **13**(6), 489–493.

Ruzié, L., & Moreira, M. 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **192**, 142–150.

Ryerson, F. J., Weed, H. C., & Piwinskii, A. J. 1988. Rheology of subliquidus magmas, 1. Picritic compositions. *Journal of Geophysical Research*, **93**(B4), 3421–3436.

Sack, R. O., Carmichael, I. S. E., Rivers, M., & Ghiorso, M. S. 1980. Ferric-Ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75**, 369–376.

Santacroce, R., Cioni, R., Marianelli, P., Sbrana, A., Sulpizio, R., Zanchetta, G., Donahue, D., & Joron, J. 2008. Age and whole rock-glass compositions of proximal pyroclastics from the major explosive eruptions of Somma-Vesuvius : A review as a tool for distal tephrostratigraphy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **177**(1), 1–18.

Sarnthein, J., Pasquarello, A., & Car, R. 1997. Origin of the high-frequency doublet in the vibrational spectrum of vitreous SiO_2. *Science*, **275**, 1925–1927.

Sato, R. K., McMillan, P. F., Dennison, P., & Dupree, R. 1991. High-resolution ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation of SiO_2-Al_2O_3 glasses. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 4483–4489.

Scaillet, B., Pichavant, M., & Cioni, R. 2008. Upward migration of Vesuvius magma chamber over the past 20,000 years. *Nature*, **455**, 216–219.

Schairer, J. F. 1950. The alkali-feldspar join in the system $NaAlSiO_4$-$KAlSiO_4$-SiO_2. *Geology*, **58**, 512–517.

Schairer, J. F., & Bowen, N. L. 1955. The system K_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Journal of Science*, **253**, 681–746.

Schairer, J. F., & Bowen, N. L. 1956. The system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *American Journal of Science*, **254**, 129–195.

Schairer, J. F., & Yoder, H. S., JR. 1960. The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline-diopside-silica. *American Journal of Science*, **258-A**, 273–283.

Schreiber, H. D. 1986. Redox processes in glass-forming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **84**, 129–141.

Schuessler, J. A., Botcharnikov, R. E., Behrens, H., Misiti, V., & Freda, C. 2008. Amorphous Materials : Properties, structure, and Durability : Oxidation state of iron in hydrous phono-tephritic melts. *American Mineralogist*, **93**(10), 1493–1504.

Schulze, F., Behrens, H., Holtz, F., Roux, J., & Johannes, W. 1996. The influence of H_2O on the viscosity of a haplogranitic melt. *American Mineralogist*, **81**, 1155–1165.

Seifert, F., Mysen, B. O., & Virgo, D. 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. *American Mineralogist*, **67**.

Sen, P. N., & Thorpe, M. F. 1977. Phonos in AX_2 glasses : From molecular to band-like modes. *Physical Review B*, **15**, 4030–4038.

Serber, G. A. F., & Wild, C. J. 2003. *Nonlinear Regression*. Wiley-Interscience.

Sharma, S. K., Mammone, J. F., & Nicol, M. F. 1981. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature*, **292**, 140–141.

Sharma, S. K., Philpotts, J. A., & Matson, D. W. 1985. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses - A Raman spectroscopic study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **71**, 403–410.

Shaw, H. R. 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids : an empirical method of prediction. *American Journal of Science*, **272**, 870–893.

Shea, T., Gurioli, L., Larsen, J. F., Houghton, B., Hammer, J. E., & Cashman, K. V. 2010. Lining experimental and natural vesicle textures in Vesuvius 79AD white pumice. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **192**, 69–84.

Shelby, J. E. 1978. Viscosity and thermal expansion of lithium aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, **49**(12), 5885–5891.

Shen, A. H., & Keppler, H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H_2O system. *Nature*, **385**, 710–712.

Sheridan, M. F., Barberi, F., Rosi, M., & Santacroce, R. 1981. A model for Plinian eruptions of Vesuvius. *Nature*, **289**, 282–285.

Sherrod, D. R., Scott, W. E., & Stauffer, P. H. (eds). 2008. *A volcano rekindled : The renewed eruption of Mount St. Helens, 2004-2006*. USGS Numbered Series, no. 1750. U.S. Geological Survey.

Shintani, H., & Tanaka, H. 2006. Frustration on the way to crystallization in glass. *Nature Physics*, **2**(3), 200–206.

Shuker, Reuben, & Gammon, Robert. 1970. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Physical Review Letters*, **25**(4), 222–225.

Sibree, J. O. 1934. The viscosity of froth. *Transactions of the Faraday Society*, **30**, 325–331.

Sigurdsson, H., & Carey, S. 1989. Plinian and co-ignimbrite tephra fall from the 1815 eruption of Tambora volcano. *Bulletin of Volcanology*, **51**, 243–270.

Sipp, A., Bottinga, Y., & Richet, P. 2001. New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**, 166–174.

Smith, E., & Dent, G. 2004. *Modern Raman Spectroscopy : A pratical approach.* q.

Sowerby, J. R., & Keppler, H. 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, **84**, 1843–1849.

Sparks, R. S. J. 1978. Theoretical modeling of the generation, movement, and emplacement of pyroclastic flows by column collapse. *Journal of Geophysical Research*, **83**(B4), 1727–1739.

Sparks, R. S. J. 1986. The dimensions and dynamics of volcanic eruption columns. *Bulletin of Volcanology*, **48**(3-15).

Sparks, R. S. J., Young, S. R., Barclay, J., Calder, E. S., Cole, P., Darroux, B., Davies, M. A., Druitt, T. H., Harford, C., Herd, R., James, M., Lejeune, A. M., Loughlin, S., Norton, G., Skerrit, G., Stasiuk, M. V., Stevens, N. S., Toothill, J., Wadge, G., & Watts, R. 1998. Magma production and growth of the lava dome of the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies : November 1995 to December 1997. *Geophysical Research Letters*, **25**(18), 3421–3424.

Spera, F. J., Borgia, A., & Strimpe, J. 1988. Rheology of melts and magmatic suspensions, 1. Design and calibration of concentric-cylinder viscometer with application to rhyolite magma. *Journal of Geophysical Research*, **93**(10273-10294).

Spiekermann, G., Steele-MacInnis, M., Kowalski, P. M., Schmidt, C., & Jahn, S. 2012. Vibrational properties of silica species in MgO-SiO_2 glasses obtained from ab initio molecular dynamics. *Chemical Geology*.

Stebbins, J. 1991. NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure. *Nature*, **351**, 638–639.

Stebbins, J. F. 1988. Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics : Si-29 NMR results. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **106**(1-3), 359–369.

Stebbins, J. F., & Farnan, I. 1992. Effects of high temperature on silicate liquid structure : a multinuclear NMR study. *Science*, **255**, 586–589.

Stebbins, J. F., & Xu, Z. 1997. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, **390**, 60–62.

Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E., & Moret, L. K. 1984. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 131–148.

Stebbins, J. F., Farnan, I., & Xue, X. 1992. The structure and dynamics of alkali silicate liquids : A view from NMR spectroscopy. *Chemical Geology*, **96**, 371–385.

Stebbins, J. F., Kroeker, S., Lee, S. K., & Kiczenski, T. J. 2000. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **275**, 1–6.

Stein, D. J., & Spera, F. J. 1992. Rheology and microstructure of magmatic emulsions : theory and experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **49**, 157–174.

Stolper, A. 1982. Water in silicate glasses : An infrared spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **81**, 1–17.

Tangemann, J. A., & Lange, R. A. 1998. The effect of Al^{3+}, Fe^{3+}, and Ti^{4+} on the configurational heat capacities of sodium silicate liquids. *Physic and Chemistry of Minerals*, **26**, 83–99.

Tarantola, A. 2005. *Inverse problem theory and methods for model parameter estimation.* Philadelphia : Society for Industrial and Applied Mathematics.

Taraskin, S. N., & Elliott, S. R. 1997. Nature of vibrational excitations in vitreous silica. *Physical Review B*, **56**(14), 8605–8622.

Taylor, M., & Brown, G. E. 1979a. Structure of mineral glasses–I. The feldspar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 61–75.

Taylor, M., & Brown, G. E. 1979b. Structure of mineral glasses–II. The SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1467–1473.

Taylor, T. D., & Rindone, G. E. 1970. Properties of Soda Aluminosilicate Glasses : V, Low-Temperature Viscosities. *Journal of the American Ceramic Society*, **53**, 692–695.

Tazieff, H. 1994. Permanent lava lakes : observed facts and induced mechanisms. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **63**(1-2), 3–11.

Téqui, C., Robie, R. A., Hemingway, B. S., Neuville, D. R., & Richet, P. 1991. Melting and thermodynamic properties of pyrope ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1005–1010.

Thomas, N., Jaupart, C., & Vergniolle, S. 1994. On the vesicularity of pumice. *Journal of Geophysical Research*, **99**(B8), 15633–15644.

Thomas, R., Metrich, N., Scaillet, B., Kamenetsky, V. S., & Davidson, P. 2008a. Determination of water in Fe-rich basalt glasses with confocal micro-Raman spectroscopy. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, **36**(1-2), 31–37.

Toop, G. W., & Samis, C. S. 1962. Activities of ions in silicate melts. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **224**, 878–887.

Toplis, M. J. 1998. Energy barriers to viscous flow and the prediction of glass transition temperatures of molten silicates. *American Mineralogist*, **83**, 480–490.

Toplis, M. J. 2001a. Heat capacities of haplogranitic glasses and liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1985–1994.

Toplis, M. J. 2001b. Quantitative links between microscopic properties and viscosity of liquids in the system SiO_2-Na_2O. *Chemical Geology*, **174**, 321–331.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., & Lenci, T. 1997a. Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids : The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2605–2612.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K. U., & Lenci, T. 1997b. Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join SiO_2-$NaAlSiO_4$. *American Mineralogist*, **82**, 979–990.

Toplis, M. J., Kohn, S. C., Smith, M. E., & Poplett, J. F. 2000. Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR. *American Mineralogist*, **85**, 1556–1560.

Tucker, M. G., Keen, D. A., Dove, M. T., & Trachenko, K. 2005. Refinement of the Si–O–Si bond angle distribution in vitreous silica. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**(5), S67–S75.

Umari, P., & Pasquarello, A. 2002. Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica : concentration of small ring structures. *Physica B*, **316-317**, 572–574.

Umari, P., Gonze, X., & Pasquarello, A. 2003. Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum. *Physical Review Letters*, **90**(2), 1–4.

Urbain, G., Bottinga, Y., & Richet, P. 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1061–1072.

Verweij, H., Van Den Boom, H., & Breemer, R. E. 1977. Raman scattering of carbonate ions dissolved in potassium silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **60**(11-12), 529–534.

Villemant, B., & Boudon, G. 1998. Transition from dome-forming to plinian eruptive styles controlled by H_2O and Cl degassing. *Nature*, **392**, 65–69.

Villeneuve, N., Neuville, D. R., Boivin, P., Bachèlery, P., & Richet, P. 2008. Magma crystallization and viscosity : A study of molten basalts from the Piton de la Fournaise volcano (La Réunion island). *Chemical Geology*, **256**(3-4), 242–251.

Virgo, D., Mysen, B. O., & Kushiro, I. 1980. Anionic constitution of silicate melts quenched at 1 atm from Raman spectroscopy : Implications for the structure of igneous melts. *Science*, **208**, 1371–1373.

Vona, A., Romano, C., Dingwell, D. B., & Giordano, D. 2011. The rheology of crystal-bearing basaltic magmas from Stromboli and Etna. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(11), 3214–3236.

Vuckevitch, M. R. 1972. A new interpretation for the anomalous behavior of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **11**, 25–63.

Vuilleumier, R., Sator, N., & Guillot, B. 2009. Computer modeling of natural silicate melts : What can we learn from ab initio simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(20), 6313–6339.

Walrafen, G. E., & Samantha, S. R. 1978. Infrared absorbance spectra and interactions involving OH groups in fused silica. *Journal of Chemical Physics*, **69**, 493–495.

Warren, B. E. 1934. X-Ray determination of the structure of glass.

Watson, E. B. 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas. *In :* Carroll, M. R., & Holloway, J. R. (eds), *Volatiles in magmas*, vol. 30. Washington, D. C. : Mineralogical Society of America.

Webb, S. L. L. 2008. Configurational heat capacity of Na_2O–CaO–Al_2O_3–SiO_2 melts. *Chemical Geology*, **256**(3-4), 92–101.

White, B., & Montana, A. 1990. The effect of H_2O and CO_2 on the viscosity of Sanidine liquid at high pressures. *Journal of Geophysical Research*, **95**(B10), 15,683–15,693.

Whittaker, E. J. W., & Muntus, R. 1970. Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 945–956.

Whittington, A. G., Richet, P., & Holtz, F. 2000. Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(21), 3725–3736.

Whittington, A. G., Richet, P., Linard, Y., & Holtz, F. 2001. The viscosity of hydrous phonolites and trachytes. *Chemical Geology*, **174**, 209–223.

Whittington, A. G., Richet, P., Behrens, H., Holtz, F., & Scaillet, B. 2004. Experimental temperature-X(H_2O)-viscosity relationship for leucogranites and comparison with synthetic silicic liquids. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh : Earth Sciences*, **95**, 59–71.

Whittington, A. G., Hellwig, B. M., Behrens, H., Joachim, B., Stechern, A., & Vetere, F. 2008. The viscosity of hydrous dacitic liquids : implications for the rheology of evolving silicic magmas. *Bulletin of Volcanology*, **71**(2), 185–199.

Whittington, A. G., Bouhifd, M. A., & Richet, P. 2009. AMORPHOUS MATERIALS : PROPERTIES, STRUCTURE, AND DURABILITY : The viscosity of hydrous $NaAlSi_3O_8$ and granitic melts : Configurational entropy models. *American Mineralogist*, **94**(1), 1–16.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P-E., Brown Jr, G. E., & Martin, F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, **86**, 714–730.

Wilke, M., Partzsch, G. M., Bernhardt, R., & Lattard, D. 2004. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology*, **213**(1-3), 71–87.

Wilson, L., Sparks, R. S. J., & Walker, G. P. L. 1980. Explosive volcanic eruptions, IV, The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behavior. *Royal Astronomical Society Geophysical Journal*, **63**, 117–148.

Woltring, H. J. 1986. A FORTRAN package for generalized, cross-validatory spline smoothing and differentiation. *Advances in Engineering Software*, **8**(2), 104–113.

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.

Xu, Z., & Stebbins, J. F. 1995. ^{6}Li nuclear magnetic resonance chemical shifts, coordination number and relaxation in crystalline and glassy silicates. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **5**, 103–112.

Xue, X. 2009. Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses : Direct evidence from ^{29}Si-^{1}H and ^{27}Al-^{1}H double-resonance NMR. *American Mineralogist*, **94**(2-3), 395–398.

Xue, X., & Kanzaki, M. 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts : Constraints from ^{1}H and ^{29}Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(24), 5027–5057.

Xue, X., & Kanzaki, M. 2006. Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses : Direct evidence from ^{1}H-^{27}Al heteronuclear correlation NMR. *American Mineralogist*, **91**(11-12), 1922–1926.

Xue, X., & Kanzaki, M. 2007. Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses : Direct evidence from high-resolution heteronuclear ^{1}H–^{27}Al correlation NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **31**(1), 10–27.

Xue, X., & Kanzaki, M. 2008. Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join : A comprehensive one- and two-dimensional ^{1}H and ^{27}Al NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(9), 2331–2348.

Yazhenskikh, E., Hack, K., & Müller, M. 2011. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags, Part 5 : Potassium oxide–alumina–silica. *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **35**(1), 6–19.

Yoder, H. S. Jr. 1950a. The jadeite problem I. *American Journal of Science*, **248**, 225–245.

Yoder, H. S. Jr. 1950b. The jadeite problem II. *American Journal of Science*, **248**, 312–334.

Yokoyama, I. 2005. Growth rates of lava domes with respect to viscosity of magmas. *Annals of Geophysics*, **48**, 957–971.

Yuan, X., & Cormack, A. N. 2003. Si-O-Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **319**, 31–43.

Zachariasen, W. H. 1932. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, **54**(10), 3841–3851.

Zajacz, Z., Halter, W., Malfait, W. J., Bachmann, O., Bodnar, R. J., Hirschmann, M. M., Mandeville, C. W., Morizet, Y., Müntener, O., Ulmer, P., & Webster, J. D. 2005. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **150**(6), 631–642.

Zhang, Y. 1999. A criterion for the fragmentation of bubbly magma based on brittle failure theory. *Nature*, **402**, 648–650.

Zhang, Y., & Behrens, H. 2000. H_2O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chemical Geology*, **169**, 243–262.

Zhang, Y., Stolper, E., & Wasserburg, G. J. 1991. Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 441–456.

Zhao, D. 2007. Seismic images under 60 hotspots : Search for mantle plumes. *Gondwana Research*, **12**(4), 335–355.

Zimova, M., & Webb, S. L. 2006. The effect of chlorine on the viscosity of Na_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 melts. *American Mineralogist*, **91**(2-3), 344–352.

Zimova, M., & Webb, S. L. 2007. The combined effects of chlorine and fluorine on the viscosity of aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(6), 1553–1562.

12 Annexes

A-1 : Données Raman complémentaires des verres tectosilicatés

Le tableau ci-dessous présente les paramètres de nombre d'ondes ω, largueur à mi-hauteur FWHM et intensité pour un spectre normalisé à 100 des différents spectres acquis sur des verres tectosilicatés présentés dans cette thèse, si ces paramètres n'ont pas été fournis dans le texte. Pour les verres NA75.00, NA75.02, NA75.06, NA75.09 et NA75.16, voir l'article présenté dans la section 4.2. Pour les verres NAK75.12.0, NAK75.12.2, NAK75.12.5, NAK75.12.6, NAK75.12.7, NAK75.12.10, NAK75.12.12, NAK83.8.0, NAK83.8.2, NAK83.8.4, NAK83.8.6 et NAK83.8.8, voir l'article présenté dans la section 5.2.

KA90.05	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	1043.5(0.3)	89.2(0.4)	48.1(0.2)
Pic 2	1155.7(0.4)	104.7(0.5)	95.6(0.4)
Pic 3	1210.2(0.4)	55.7(1.0)	24.4(0.7)

NAK67.16.0	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	983.0(2.3)	94.5(1.8)	47.4(3.0)
Pic 2	1080.8(1.1)	114.1(6.9)	94.4(1.5)
Pic 3	1158.9(3.7)	74.8(5.2)	17.7(5.0)

NAK67.16.16	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	989.9(0.5)	77.934(0.63)	35.0(0.5)
Pic 2	1090.6(1.1)	111.3(1.7)	96.0(1.0)
Pic 3	1152.0(1.7)	69.4(3.8)	15.3(2.5)

NAK58.21.0	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	966.4(3.5)	93.7(2.3)	45.4(5.9)
Pic 2	1049.9(1.7)	113.2(7.9)	91.1(2.4)
Pic 3	1135.1(3.7)	76.1(4.1)	15.9(3.7)

NAK58.21.5	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	963.8(1.6)	85.8(1.4)	42.9(3.7)
Pic 2	1049.8(0.7)	118.5(5.5)	96.1(0.9)
Pic 3	1136.2(2.8)	72.7(4.5)	12.4(2.8)

NAK58.21.10	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	966.8(1.0)	81.9(1.1)	35.1(2.0)
Pic 2	1052.7(0.6)	121.1(3.0)	96.7(0.4)
Pic 3	1134.8(1.4)	65.5(4.0)	10.9(1.7)

NAK58.21.15	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	973.7(1.3)	85.3(1.0)	41.9(2.1)
Pic 2	1060.0(0.5)	109.8(3.6)	95.2(0.7)
Pic 3	1134.9(1.7)	65.4(3.5)	14.1(2.4)

NAK58.21.21	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	986.5(1.2)	100.5(1.0)	55.5(1.0)
Pic 2	1055.4(1.1)	77.7(2.1)	65.3(4.7)
Pic 3	1108.7(2.8)	90.7(1.9)	48.1(3.2)

NAK50.25.0	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	956.3(6.9)	91.7(3.5)	44.3(13.8)
Pic 2	1020.1(4.0)	101.7(11.8)	81.6(10.7)
Pic 3	1098.5(8.2)	95.6(5.0)	24.4(6.0)

NAK50.25.6	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	968.6(5.0)	99.1(6.2)	56.6(15.2)
Pic 2	1022.8(3.0)	88.7(10.3)	59.6(23.5)
Pic 3	1086.0(5.2)	98.0(8.7)	25.9(7.6)

NAK50.25.12	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	983.8(2.8)	107.4(2.6)	75.1(2.9)
Pic 2	1030.9(1.6)	65.3(5.5)	26.2(7.4)
Pic 3	1075.5(6.2)	104.6(5.4)	36.7(3.4)

NAK50.25.18	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	978.9(2.0)	97.8(1.4)	63.2(2.5)
Pic 2	1041.1(1.3)	82.5(3.3)	64.6(6.3)
Pic 3	1098.3(4.0)	91.3(2.6)	37.1(3.8)

NAK50.25.25	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	995.8(1.8)	117.2(1.6)	69.9(1.6)
Pic 2	1053.8(1.5)	74.0(2.9)	47.3(5.5)
Pic 3	1106.6(3.7)	87.4(2.7)	33.8(2.7)

LA75.12	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	966.2(0.7)	81.0(1.3)	32.4(1.1)
Pic 2	1097.8(1.1)	148.4(3.7)	97.7(0.4)
Pic 3	1180.7(1.2)	80.3(3.9)	22.9(2.6)

LA67.16	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	962.7(0.6)	80.8(0.9)	38.2(1.1)
Pic 2	1078.2(1.3)	143.78(4.0)	99.4(0.4)
Pic 3	1172.7(1.2)	82.7(2.8)	25.3(2.3)

LA50.25	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	939.9(0.6)	82.5(1.4)	31.7(1.3)
Pic 2	1011.6(1.0)	140.0(0.9)	94.5(0.6)
Pic 3	1122.9(1.4)	95.7(1.4)	15.1(0.6)

A-2 : Données Raman complémentaires pour les aluminosilicates de Li, Na et K dans le domaine peralcalin

Le tableau ci-dessous présente les paramètres de nombre d'ondes ω, largeur à mi-hauteur FWHM et intensité pour un spectre normalisé à 100 des différents spectres acquis sur des verres mélangeant Na et K, si ces paramètres n'ont pas été fournis dans le texte. Les données pour le NA75.06 sont disponibles dans l'article présenté dans la section 4.2.

NA65.09	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	952.9(1.3)	69.8(1.2)	19.1(0.6)
Pic 2	1022.0(2.4)	75.0(3.5)	37.4(2.3)
Pic 3	1074.4(1.1)	68.2(1.9)	68.6(6.3)
Pic 4	1116.4(3.1)	80.7(2.5)	43.1(3.8)
Pic 5	1175.5(1.9)	103.2(2.9)	3.7(0.3)

NA58.10	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	902.1(1.5)	55.2(2.0)	4.9(0.5)
Pic 2	939.9(1.5)	53.3(2.0)	24.9(2.0)
Pic 3	991.0(4.0)	63.3(5.0)	31.6(2.0)
Pic 4	1062.8(1.0)	94.2(3.0)	95.6(3.0)
Pic 5	1101.4(8.0)	63.9(10.0)	7.4(2.0)
Pic 6	1182.5(9.0)	91.2(10.0)	0.8(0.5)

KA80.05	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	1026.5(1.7)	87.1(1.8)	16.4(0.4)
Pic 2	1088.4(1.1)	59.4(1.4)	84.1(3.8)
Pic 3	1137.3(1.2)	60.8(4.1)	54.5(6.3)
Pic 4	1181.7(3.2)	70.1(2.1)	37.2(3.8)

KA72.07	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	946.4(1.0)	46.5(0.9)	994.5(1.0)
Pic 2	994.5(0.5)	64.5(1.9)	9.6(0.1)
Pic 3	1099.7(0.5)	91.4(0.8)	98.4(0.6)
Pic 4	1154.5(2.8)	65.0(3.3)	5.9(1.5)

KA65.09	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	937.1(0.2)	45.4(0.5)	6.3(0.1)
Pic 2	1030.2(1.4)	110.8(1.9)	25.5(0.5)
Pic 3	1092.4(1.0)	74.4(1.5)	87.1(1.0)
Pic 4	1155.7(2.5)	53.6(2.3)	2.5(0.2)

LA77.05	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	945.1(2.7)	62.7(1.9)	15.1(2.0)
Pic 2	1004.7(3.5)	74.6(7.3)	37.4(4.1)
Pic 3	1061.8(2.0)	72.9(2.8)	70.2(7.9)
Pic 4	1120.9(3.9)	104.4(10.5)	50.6(2.5)
Pic 5	1199.5(2.5)	66.0(3.4)	12.4(2.6)

LA72.07	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	940.2(2.0)	59.6(1.8)	14.7(2.3)
Pic 2	1002.6(3.7)	83.7(8.4)	42.1(3.7)
Pic 3	1062.4(2.1)	75.9(2.8)	65.2(7.7)
Pic 4	1117.0(3.8)	105.7(7.9)	48.6(2.7)
Pic 5	1194.8(2.6)	64.4(4.0)	8.8(2.0)

LA60.10	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	I (%)
Pic 1	936.3(2.5)	73.2(1.4)	32.0(3.7)
Pic 2	994.7(3.6)	80.9(7.1)	50.6(7.2)
Pic 3	1050.4(3.2)	82.1(5.3)	72.5(8.8)
Pic 4	1096.3(4.0)	78.9(4.7)	31.0(7.2)
Pic 5	1144.3(4.7)	90.0(2.7)	12.9(2.0)

A-3 : Données de viscosités des verres

Les tableaux ci-dessous contiennent toutes les mesures de viscosité effectuées durant cette thèse, à l'exception de celles déjà communiquées dans les articles. Pour les mesures sur les compositions NAK75.12.0 (NA75.12), NAK75.12.2, NAK75.12.5, NAK75.12.6, NAK75.12.7, NAK75.12.10, NAK75.12.12, NAK83.8.0, NAK83.8.2, NAK83.8.4, NAK83.8.6, NAK83.8.8, on se réfèrera à l'article Le Losq & Neuville (2012) présenté dans le chapitre 5. Pour les compositions NA75.00, NA75.02, NA75.06, NA75.09 et NA75.16, les valeurs sont communiquées dans l'article Le Losq *et al.* (Submitted), dans le chapitre 4. MD, Er et GP79 sont respectivement les viscosités des silicates fondus obtenus par fusion des produits naturels de l'éruption de 3.1 Ma du Mont-Dore, de l'Erebus, et de l'éruption de 79 AD du Vésuve (ponces grises, niveau stratigraphique Eu3F). ***Toutes les viscosités sont en log Pa.s dans les tableaux ci-dessous.***

T(K)	NAK67.16.0	T(K)	NAK58.21.0	T (K)	NAK58.21.5	T (K)	NAK58.21.10
1224.8	9.04	1173.3	9.33	1212.4	9.06	1231.7	9.05
1214.9	9.19	1154.1	9.75	1186.4	9.56	1217.2	9.34
1193.6	9.65	1139.2	10.12	1169.6	9.89	1202.6	9.62
1159.9	10.31	1122.7	10.56	1154.9	10.23	1185.8	9.98
1155.1	10.44	1106.3	10.99	1140.3	10.60	1175.6	10.20
1148.4	10.59	1094.3	11.34	1133.6	10.69	1152.0	10.78
1142.1	10.77	1086.4	11.58	1124.7	10.96	1141.0	10.99
1139.5	10.78	1073.2	11.97	1113.4	11.28	1125.3	11.42
1133.1	10.93	1063.1	12.33	1099.8	11.59	1117.8	11.60
1129.6	11.02			1079.2	12.19	1101.1	12.07
1122.8	11.15					1096.5	12.22
1112.2	11.44						
1091.4	12.00						
1071.5	12.59						

T (K)	NAK58.21.15	T (K)	NAK58.21.21	T(K)	NAK50.25.0	T (K)	NAK50.25.6
1247.3	9.77	1278.4	11.25	1172.5	9.26	1174.4	9.24
1236.5	9.99	1275.7	11.32	1150.7	9.72	1162.7	9.54
1227.1	10.17	1274.0	11.37	1134.3	10.12	1148.4	9.87
1226.2	10.20	1269.1	11.45	1121.1	10.50	1127.2	10.39
1215.5	10.41	1268.5	11.48	1110.7	10.79	1110.9	10.84
1200.4	10.73	1264.5	11.65	1102.1	11.09	1099.7	11.18
1174.3	11.25	1254.6	11.87	1093.2	11.33	1084.1	11.62
1155.1	11.73	1244.4	12.12	1085.4	11.59	1071.3	12.04
1135.1	12.26			1072.5	12.04	1065.6	12.23
				1058.9	12.57		

T(K)	NAK50.25.12	T (K)	NAK50.25.18	T (K)	NAK50.25.25	T (K)	KA80.05
1222.8	9.14	1227.1	9.49	1245.2	10.61	1013	9.10
1207.5	9.43	1202.8	9.98	1230.6	11.01	1001.8	9.32
1193.6	9.73	1188.0	10.35	1209.1	11.54	989.6	9.51
1172.6	10.19	1181.9	10.50	1194.3	11.96	981.6	9.78
1164.0	10.37	1172.2	10.78	1186.7	12.16	967.6	10.05
1148.8	10.78	1151.1	11.32			949.7	10.50
1132.3	11.20	1135.5	11.71			940.3	10.83
1119.7	11.56	1125.7	12.00			928.2	11.05
1105.7	11.99					918.4	11.32
1089.5	12.48					905.1	11.63
						896.6	11.92

T (K)	KA72.07	T (K)	KA65.09	T (K)	KA75.00	T (K)	NA65.09	T (K)	NA58.10
921.5	9.37	941.3	9.55	834.0	9.01	844.2	9.80	827.3	10.10
891.0	10.17	935.1	9.71	829.0	9.18	783.9	12.36	836.9	9.73
872.0	10.75	919.4	10.13	813.8	9.61	798.4	11.64	817.6	10.51
852.0	11.4	913.6	10.32	803.2	9.94	809.2	11.17	796.2	11.42
		898.7	10.78	798.6	10.09	819.1	10.75	805.7	10.97
		892.0	10.96	787.5	10.50	866.5	9.08	847.1	9.36
		882.1	11.28	779.9	10.81	831.0	10.30	855.9	9.09
		867.3	11.86	773.7	11.07	846.1	9.75	828.3	10.01
		855.4	12.29	772.9	11.07	818.2	10.83	834.4	9.81
				762.6	11.52	791.8	12.00	787.4	11.80
				756.3	11.74	858.6	9.35	777.4	12.36
				752.1	11.95	869.3	9.03		

T (K)	LA75.12	T (K)	LA67.16	T (K)	LA77.05	T(K)	LA72.07
1110.3	9.62	1109.4	9.51	871.0	9.66	842.7	9.69
1106.8	9.81	1098.4	9.78	849.7	10.05	832.1	9.97
1094.3	10.04	1089.1	10.02	826.3	10.73	810.4	10.69
1083.9	10.34	1081.9	10.20	809.1	11.40	805.6	10.93
1074.8	10.51	1069.1	10.53	776.6	12.64	786.3	11.63
1066.3	10.85	1066.4	10.62			781.3	11.90
1053.4	11.10	1055.6	10.93			780.6	11.92
1041.8	11.48	1046.3	11.23			759.8	12.76
1038.7	11.54	1028.4	11.70				
1029.2	11.82	1017.1	12.16				
1021.9	12.11	1008.7	12.42				
1010.0	12.37						

T (K)	LA60.10	T (K)	MD	T (K)	Er	T (K)	GP79
820.2	9.31	1208.9	10.21	1042.9	10.04	1046.3	9.18
813.0	9.49	1200.6	10.38	1034.4	10.26	1031.2	9.58
803.1	9.9	1195.8	10.37	1026.8	10.47	1015.6	10.05
795.1	10.32	1191.4	10.49	1019.4	10.68	1006.0	10.35
793.6	10.33	1185.0	10.63	1010.9	10.86	990.1	10.84
786.7	10.69	1169.8	10.90	998.8	11.30	984.6	11.00
780.5	10.85	1159.6	11.07	985.2	11.74	980.1	11.14
773.5	11.35	1154.9	11.08	976.6	11.96	965.5	11.73
772.0	11.36	1143.8	11.34	965.1	12.32	949.7	12.24
757.4	12.23	1117.3	11.70				
755.3	12.29	1106.5	11.96				
751.6	12.47	1087.7	12.39				

A-4 : Viscosités mesurées sur les ponces de la Grande Nappe du Mont-Dore

La viscosité de trois ponces différentes a été mesurée. Les échantillons ont préalablement été préparés comme les éprouvettes de verre. La viscosité a été mesurée sur des cylindres ou des parallélépipèdes. Les éprouvettes étaient d'une hauteur de 14 mm et d'un diamètre de 10 mm pour les cylindres. Pour les parallélépipèdes, leur taille est d'environ 10×7×7 (hauteur × largueur × profondeur). Aucune différence entre les mesures effectuées sur les cylindres ou les parallélépipèdes n'a été observée. Ces échantillons ont une taille très supérieure aux plus grosses vésicules observées (d'environ 0.5 mm), et ont donc un volume largement supérieur au volume élémentaire représentatif. Les ponces étudiées proviennent des dépôts de Farges. Comme souligné au chapitre 9, les ponces se sont déshydratées avant le début des premières mesures, par diffusion de l'eau au travers des parois vitreuses et exsolution à leur surface. Ne connaissant pas la Tg du silicate fondu hydraté lors des expériences sur l'échantillon P1 (premier échantillon analysé), nous avons passé la Tg en chauffant lentement l'échantillon sans observer un quelconque changement (augmentation du volume des ponces qui aurait traduit la formation de bulles par exemple) et donc sans le savoir. Pour l'échantillon P2, j'avais placé la ponce à 600°C dans un four pendant 24 heures avant d'effectuer les mesures de viscosité à plus hautes températures. Les viscosités des deux échantillons sont en très bon accord (voir ci-dessous et chapitre 9).

Pour deux des ponces (P1 et P2), nous avons appliqué la contrainte parallèlement à la direction d'élongation des vésicules. Dans ce cas, nous n'avons pas observé de comportements non newtoniens, comme le montrent les résultats visibles ci-dessous, et présentés au chapitre 9. De plus, nous avons pu faire des mesures jusqu'à des viscosités proches de 11.5 log Pa.s, à des contraintes de ∼17 MPa sans fragmenter les échantillons. Nous n'avons pas essayé à plus haute viscosité, le dispositif de fluage n'étant pas adapté aux essais de rupture.

T (K)	η (log Pa.s)	Ponce
1113.4	11.47	P1
1146.1	10.84	P1
1157.1	10.59	P1
1179.4	10.15	P2
1193.6	9.83	P2
1215.9	10.45	P2

TABLE 12.3: Viscosité des ponces P1 et P2, ponces de Farges, Grande Nappe du Mont-Dore. Les mesures ont été effectuées parallèlement à la direction d'élongation des vésicules.

Pour les mesures effectuées perpandiculairement à la direction d'élongation des vésicules, nous avons observé un comportement non-arrhénien de la viscosité apparente. Nous avons de plus observé la rupture de l'échantillon à une contrainte de 5 MPa et une viscosité de 10.38 log Pa.s. Le taux de

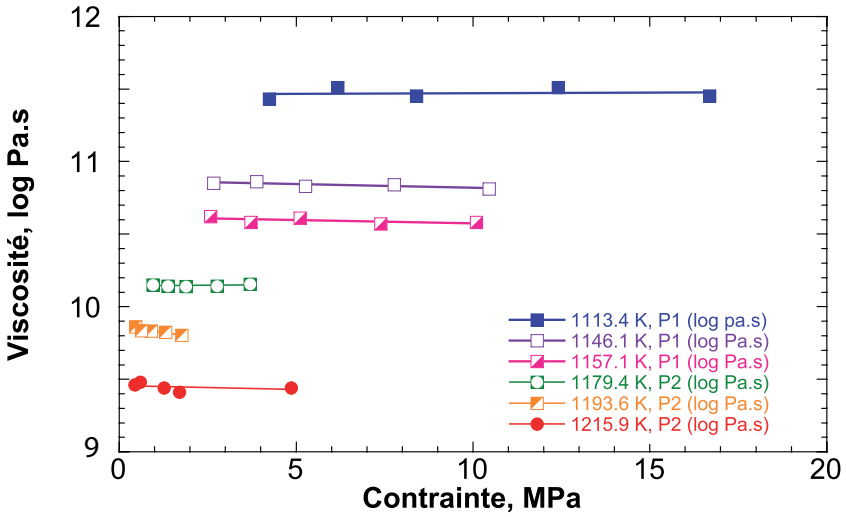


FIGURE 12.1: Viscosité à température constante en fonction de la contrainte, appliquée parallèlement à la direction d'élongation de la porosité sur les échantillons P1 et P2 (ponces du Mont Dore). La température est indiquée en K dans l'encart en bas à droite de la figure.

T (K)	σ (Pa)	η (log Pa.s)
1119.7	1401068	11.22
1119.7	2903276	11.15
1119.7	5806768	11.07
1119.7	3838342	11.14
1119.7	1826978	11.18
1108.3	2546903	11.44
1108.3	4999994	11.38

TABLE 12.4: Viscosité de la ponce P3, ponce de Farges, Grande Nappe du Mont-Dore. Les mesures ont été effectuées perpandiculairement à la direction d'élongation des vésicules.

déformation de l'échantillon était de 9 %, soit beaucoup moins que ceux des échantillons P1 et P2 après les mesures (15 et 19% respectivement). Le tableau ci-dessous indique la viscosité en fonction de la contrainte et de la température de la ponce P3, sur laquelle a été effectuée les mesures.

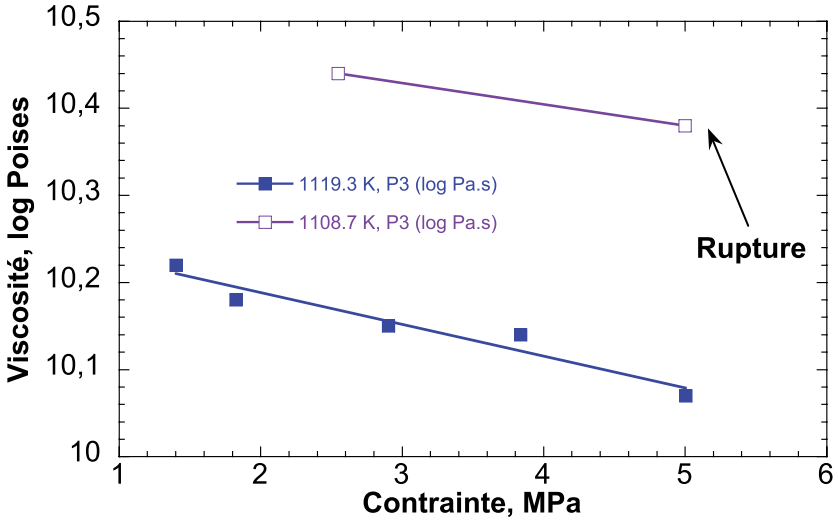


FIGURE 12.2: Viscosité à température constante en fonction de la contrainte, appliquée perpendiculairement à la direction d'élongation de la porosité sur l'échantillon P3 (ponces du Mont Dore). La température est indiquée en K dans la légende.

A-5 : The amphoteric behavior of water in silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution

Roberto Moretti, Charles Le Losq, Daniel R Neuville
Submitted to Chemical Geology

Abstract :

Dissociation of water into hydronium and hydroxyl ions is a fundamental feature of aqueous solutions. Although it exerts a profound influence on properties of magmas, this autoprotolysis reaction has been hitherto neglected for water dissolved in silicate melts. As made here with an acidbase model, one has in fact to deal with molecular water (H_2O_{mol}) and two kinds of hydroxyl groups, bonded or not to network-forming cations (OH and OH^-, respectively) in hydrous silicate melts. By mixing cations and anions on distinct sublattices and quantifying the disproportionation of water dissolved in silicate melts into its ionic products, H^+ and OH^-, we reconcile spectroscopic determinations of water speciation, and explain the contrasting rheology of hydrous basaltic and rhyolitic melts. In fact basalts show much less depression of viscosity by water addition because of a relative predominance of OH^-, such that water increase tends immediately to limit depolymerization rather than enhance it. This opens new perspectives to the understanding of the chemical control leading to either effusive or explosive eruptions. In addition, our model may be applied to precipitation of hydrous minerals such as amphiboles or micas from depolymerized melts.

*Manuscript
Click here to download Manuscript: Moretti_et_al_SMW9_12may2012.doc Click here to view linked References

The amphoteric behavior of water in silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution

Roberto Moretti [1,2], Charles Le Losq [3], Daniel R. Neuville [3]

[1] Dipartimento di Ingegneria Civile, Seconda Università degli Studi di Napoli, Real Casa dell'Annunziata, Via Roma 29, 81031 Aversa (CE), Italy

[2] Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Napoli 'Osservatorio Vesuviano', Via Diocleziano 328, 80124 Napoli, Italy

[3] Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu Paris Cedex 05, France

Running title: *Water autoionization in silicate melts*

CORRESPONDING AUTHOR:
Roberto Moretti
Tel./Fax: +39 081 5010416
roberto.moretti@unina2.it
roberto.moretti@ov.ingv.it

Abstract

Dissociation of water into hydronium and hydroxyl ions is a fundamental feature of aqueous solutions. Although it exerts a profound influence on properties of magmas, this autoprotolysis reaction has been hitherto neglected for water dissolved in silicate melts. As made here with an acid-base model, one has in fact to deal with molecular water (H_2O_{mol}) and two kinds of hydroxyl groups, bonded or not to network-forming cations (OH and OH^-, respectively) in hydrous silicate melts. By mixing cations and anions on distinct sublattices and quantifying the disproportionation of water dissolved in silicate melts into its ionic products, H^+ and OH^-, we reconcile spectroscopic determinations of water speciation, and explain the contrasting rheology of hydrous basaltic and rhyolitic melts. In fact basalts show much less depression of viscosity by water addition because of a relative predominance of OH^-, such that water increase tends immediately to limit depolymerization rather than enhance it. This opens new perspectives to the understanding of the chemical control leading to either effusive or explosive eruptions. In addition, our model may be applied to precipitation of hydrous minerals such as amphiboles or micas from depolymerized melts.

Keywords: water speciation, autoionization, amphoteric behavior, polymerization, acid-base properties

1. INTRODUCTION

One of the most fruitful concepts of general chemistry is autoionization (or autoprotolysis) of liquid water, that is, the reaction through which water molecules dissociates into solvated protons, H^+, and hydroxide ions, OH^-:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (1)$$

This reaction describes solvent-solute interactions in terms of the amphoteric nature of water, which can react as either an acid or a base, but it does not make any assumption as to the structural state of the water components in the solution.

A similar description should apply to water dissolved in silicate melts that, even at low concentration, profoundly affects their chemical and physical properties. Several lines of evidences display a dual behaviour of water that depends on the bulk melt composition. In silicic melts water is among strongest network modifiers breaking the silicate network (Burnham, 1975; Stolper, 1982a; Farnan et al., 1987; Zotov and Keppler, 1998; Zeng et al., 2000; Mysen and Richet, 2005, and references therein), whereas in depolymerized systems water tends to stabilize the silicate network because makes complexes with metals, thus subtracting them from their role of network modifiers. This points to the amphoteric behavior of water in melts (Fraser, 1977; Xue and Kanzaki, 2004; Moretti, 2005) and thus water autonionization.

Therefore, the important geochemical and geophysical implications of water dissolution, from deep mantle melting to magma fragmentation at a volcanic vent, warrant a detailed examination of the relationship between water autoionization and speciation in silicate melts. The distinction between solute and solvent becomes blurred in such systems, however, because speciation is not only complex but changes with the marked depolymerization of the silicate framework that obtains from pure SiO_2 to metal-oxide rich compositions (Hess, 1971; 1980; Ottonello, 2001; Toop and Samis, 1962; Mysen and Richet, 2005). The complex nature of such a solvent compared to aqueous solutions is, in fact, probably the reason why water autoprotolysis has not yet been assessed in silicate melts.

66 Our purpose is to show that it is nonetheless important to account correctly for the acid-base
67 reactions that take place in every kind of magmatic setting.
68 Solute and solvent are readily distinguished in aqueous solutions, where formation of ion complexes
69 *sensu stricto* is due to the high dielectric constant (ε=78.30 at 25°C) of aqueous medium (yielding
70 efficient shielding of charge), as also manifested by the formation of hydration spheres (Waddington,
71 1972). In contrast, none of these concepts is applicable to silicate melts, a special class of high-
72 temperature ionic solvents containing polymerized anions and in which the dielectric properties are
73 different (for instance, ε is 3.8 for vitreous silica at 20°C; Jordan, 1985), no volumetric electrostriction
74 is known, and electrostatic bond valences are generally too great to allow for such effects (Trémillon,
75 1971; Mysen and Richet, 2005). The anionic framework of silicate melts makes in fact solute and
76 solvents so intimately related that one cannot identify a solvation shell and then treat the solvent
77 outside such a shell like a polarizable continuum. This poses problems to identify directly, from
78 structural studies, the complexes needed to define acid-base reactions. For example, the connectivity
79 of the silicate structure is such that cations and anions have actual charges lower than formal ones,
80 and the residual charge distribution from bonding of bridging oxygen to silicon allows oxygen
81 bonding with other cations (Tangney and Scandolo, 2002; Mysen and Richet, 2005; Vuilleumier et al.,
82 2011). This makes the relative contribution of nonbridging and bridging oxygens to the oxygen
83 coordination of the other cations poorly known (Mysen and Richet, 2005). Therefore, the
84 oxocomplexes formed by dissolved cations are not fully discrete species because non-bridging
85 oxygens can intervene in their coordination sphere, with rapid exchanges of oxygen atoms between
86 the oxocomplexes and the solvent (Tilquin et al., 1997). These features do not allow proper
87 understanding of the actual physico-chemical role of many species detected by spectroscopic
88 techniques, a fact which can lead to confusing notation.
89 As caused by water dissolution, melt depolymerization is usually described by the reaction (e.g.,
90 Stolper, 1982a; Silver et al., 1990; McMillan, 1994; Dixon and Stolper, 1995; Zhang et al., 1995; 1999;
91 Behrens and Nowak, 2003):

92 $H_2O + O_{(melt)} \Leftrightarrow 2OH.$ (2)

93 This single reaction does not account for the different kinds of oxygens interacting with water.

94 - 1) If a bridging oxygen is involved, an -Si-O-Si- linkages is broken and two –Si-OH groups are
95 formed, one of them because of direct association of an –Si-O- terminal group with a proton freed by
96 the water molecule.

97 - 2) If a non-bridging oxygen is involved, an -Si-O- terminal group will be saturated by a proton
98 taken from water; thus one –Si-OH group and a hydroxyl anion, OH^-, will be produced.

99 - 3) Finally, if a so-called '*free*' oxygen (O^{2-}) is involved, two hydroxyl anions will be formed
100 without affecting the anionic framework.

101 In all these cases reaction (2) embodies the water self-dissociation products, H^+ and OH^-.
102 Therefore, we must accept that current knowledge of the speciation of water in melts, mostly built on
103 the (FTIR-based) detection of molecular water and undistinguished OH groups (e.g., Stolper, 1982b;
104 Ihinger et al., 1994; Zhang, 1999; Behrens and Nowak, 2003 and references therein), needs to be
105 moved a step forward, through description of the amphoteric behavior of water in silicate melts. This
106 can be achieved only by setting a formally consistent set of reactions, in which ionic species
107 intervene.

108 To obviate confusion over what is meant by 'complex formation' by metal ions, we need to
109 establish a similarity with aqueous solutions, by adopting an analogous symbolic notation for melt
110 species and define ionic thermodynamic identities. To do so, we define silicate melts as a fused salt
111 mixture in which polymerization takes place through high reactivity of negatively charged anionic
112 species (Fincham and Richardson, 1954; Bloom and Bockris, 1964; Hess, 1971; Fraser, 1977;
113 Ottonello et al., 2001). Then, the reactive properties of silicate melts can be based on the Lux-Flood
114 definition of acid-base equilibria in terms of exchange of O^{2-} anions, i.e. the aforementioned '*free*'
115 oxygens, that are oxygens not bound to network formers (Fincham and Richardson, 1954; Flood and
116 Forland, 1947; Hess, 1971, 1980).

By incorporating spectroscopic data (see references quoted in Appendix) on water speciation into a Temkin ionic-polymeric model of molten silicate (Temkin, 1945; Ottonello et al., 2001; Moretti, 2005), we have parameterized water autoionization and set up a framework to interpret the acid-base properties that drive chemical equilibria in the melt phase, and to give new insights into physical properties of hydrous magmas.

2. ASSESSMENT OF WATER AUTOIONIZATION

By analogy with aqueous solutions, the obvious starting point to assess water autoionization is the equilibrium constant of reaction (1), $K^{autoionization} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{OH^-}}{m_{H_2O_{mol}}}$, involving macroscopic quantities, which we express through an ideal solution model in terms of molalities, *m*, and not of mol fractions, because the actual speciation of all components is unknown. This can be conveniently circumvented by considering, first, completely dissociated oxide components (also water) into ions and anions constituting the cationic and anionic melt matrices (Temkin-level approach), in order to assess melt polymerization. Then it will be possible to re-evaluate available spectroscopic data in order to retrieve macroscopic quantities entering equation (1) from the measured amounts of OH and H_2O_{mol}.

2.1 Water in melts: chemical reactions involving ionic species and polymeric entities

By distinguishing anionic and cationic sub-lattices as embodied by Temkin model, one can apply the ionic-polymeric model of Toop-Samis (Toop and Samis, 1962) and its subsequent extensions (e.g. Ottonello et al., 2001; Moretti, 2005; Moretti and Ottonello, 2005). In this approach all oxide components are completely dissociated into ionic and anionic groups, such that melts are considered as ideal mixtures of three oxygen species according to the polymerization reaction (Fincham and Richardson, 1956; Toop-Samis, 1962; Hess, 1971, 1980; Ottonello et al., 2001):

$$O^{2-} + O^0 \Leftrightarrow 2O^-. \qquad (3)$$

Ottonello et al (2001) gave a parameterization of equilibrium (3) based on optical basicity through the following equation:

$$K_{3,melt} = \exp\left[4.662 \times \left(\sum_i X_{M_i^{\nu+}} \Lambda_{M_i^{\nu+}} - \sum_j X_{T_j^{\eta+}} \Lambda_{T_j^{\eta+}}\right) - 1.1445\right] \quad (4)$$

where $X_{M_i^{\nu+}}, \Lambda_{M_i^{\nu+}}$ and $X_{T_j^{\eta+}}, \Lambda_{T_j^{\eta+}}$ are the atom fractions and oxide optical basicities of network modifiers and network formers in one mole of the multicomponent melt/glass. Equation (4) establishes a formal link between acid-base properties of the medium (expressed as a balance between formers and modifiers' basicities) and polymerization constant, respectively. Moreover, equations (4) states that the melt bulk composition heavily affects the proportions of oxygen species entering eqn. (3), hence mixing properties. O^0 and O^- species schematize all the network-forming melt polymeric entities (ring, chains etc…) saturated or non-saturated by highly reactive covalent bondings, respectively (Toop and Samis, 1962; Hess, 1971; Henderson, 1982; Moretti, 2005). Similarly, O^{2-} are not representative of loose oxygen ions only, but express in an undistinguished way all oxide ions, including all the forms complexed with metals (e.g. $Na{\cdot}O^-$, $Ca^{2+}{\cdot}O^{2-}$,) but not making up the silicate network. Indeed, they represent the non-network associated oxygens measured by Nesbitt et al. (2010).

With the polymeric approach a consistent set of reactions between the various constituents (species or components) containing oxygen and hydrogen in a silicate melt can be established. The constituents considered will be: H_2O (molecular water, as the macroscopic component); H^+ ('*free*' protons); OH^- ('*free*' hydroxyl ions); OH (terminal oxygens singly bonded to network-former cations T and charge balanced by a proton); O^0 (doubly bonded oxygens not charge balanced with protons); O^- (singly bonded oxygen not charge balanced with protons); O^{2-} ('*free*' oxygen ions). We recall, again, that the qualifier '*free*' denotes species derived from the (hypothetical) complete dissociation of macroscopic components, without identifying true free ions. For example, in the actual melt or glass

165 structure both O^{2-} and OH^- can be actually linked to network modifier cations such as Na^+, K^+, Ca^{2+} or
166 Mg^{2+}, but not to network formers.

167 Following the algorithmic approach outlined in Thompson (1969) and Kress (2003), the
168 reaction space for species derived from complete water dissolution in melts is of dimension 4: there
169 are 7 species (O^0, O^-, O^{2-}, H_2O, H^+, OH and OH^-) and and 3 independent conservation equations
170 representing mass balances of O and H, and charge balance. The four independent reactions are :
171 a) the Toop and Samis reaction

172 $$O^{2-} + O^0 \Leftrightarrow 2O^-. \quad (3)$$

173 (b) basic dissociation of dissolved water:

174 $$H_2O \Leftrightarrow 2H^+ + O^{2-} \quad (5)$$

175 (d) further association of singly-bonded, non-bridging, oxygens with '*free*' protons:

176 $$O^- + H^+ \Leftrightarrow OH \quad (6)$$

177 c) and the acidic dissociation of water:

178 $$H_2O + O^{2-} \Leftrightarrow 2OH^- \quad (7)$$

179 which in turn summarizes all the possible contributions given by conjugated metal-oxygen and metal-
180 hydroxide complexes:

181 $$H_2O + M^{\nu+}O^{2-} \Leftrightarrow 2M^{\nu+}OH^- \quad (7a)$$

182 with ν+ the charge of the involved metal.
183 Therefore, both (i) water ionization:

184 $$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (1)$$

185 and (ii) silicate network depolymerization by water:

186 $$2OH \Leftrightarrow H_2O + O^0 \quad (8)$$

187 are linear combinations of the four independent reactions (3), (5) (6) and (7). In particular, joint
188 occurrence of both basic (5) and acidic dissociations (7) in the melt implies that reaction (1) must
189 also take place. Considering the combination of (metal) oxide-hydroxide exchanges of the type (7a),
190 intervening in reaction (7), the water ionization equilibrium shifts depending on melt chemistry. It

must be noted that reaction (6) does not directly contribute to melt depolymerisation, and summarizes the existence of (Si,Al)OH linkages, formed on saturation of singly-bonded oxygens with protons produced by reaction (5). This yields OH groups (eqn. 6), linked to network formers, and whose production breaks the silicate network (eqn. 8) yielding melt depolymerization.

Equation (6) is a suitable example of how what we have termed '*free*' hydrogen ion is in reality associated and spectroscopically detected with some major complexes including the network terminals schematized by non-bridging oxygen, O^-.

On the other hand, production of "free hydroxyls" via eqn. (7) favors melt polymerization as producing metal cation-hydroxide complexes whose influence on melt properties should be opposite to that of T-OH groups due to the consumption of O^{2-} This should also be the case of transport properties such as water diffusivity (e.g., Behrens and Nowak, 1997; Behrens et al., 2004; Ni et al., 2009; Persikov et al., 2010) and viscosity (e.g.; Dingwell et al., 1996; Hess and Dingwell, 1996; Richet et al., 1996; Giordano and Dingwell, 2003; Whittington et al.,2000, 2001; Vetere et al., 2006).

2.2 Solving procedure: tracking of two standard-states

In order to initialize equation 1 and compute its equilibrium constant, $K_1^{autionization}$, we must deal with the polymerization of silicate melts and first calculate equilibrium conditions for reaction (4), in order to compute oxygen species entering equations (3) to (7a) above.

Consistent with the Toop-Samis approach (eqn. 3), this occurs by assuming the Temkin standard state of complete dissociation for all oxide components. Following equations (5) and (7), the water component H_2O is completely dissociated into its ionic species H^+, O^{2-} and OH^-. These three ionic species are related by

$$OH^- \Leftrightarrow H^+ + O^{2-}, \qquad (9)$$

a chemical equation derived by subtracting eqn (7) from eqn (5). Only H^+ do contribute to the polymerization constant K_3, entering the $\sum_i X_{T_j^{y+}} \Lambda_{T_j^{y+}}$ term in equation 4, whereas OH^- anions

(speciating over the anionic matrix and contributing to the $\sum_i X_{M_i^{\nu+}} \Lambda_{M_i^{\nu+}}$ term) do not explicitly operate on the acid-base balance. Details on how the cationic and anionic matrices are computed, and polymeric quantities derived from adoption of equation 4, can be found in Moretti (2005) and references therein.

Similar to reaction (7), reaction (9) must be seen as a convenient bulk form, that sums up all electro-neutral reactions of the type:

$$M_{1/\nu}{}^{\nu}OH \Leftrightarrow H^{+} + M_{1/\nu}{}^{\nu}O^{-}, \qquad (9a)$$

where M is a generic metal cation of a basic oxide (i.e., behaving as a network modifier), and ν its cationic charge. Summing up all reactions of the type (9a) implies a dependence on melt composition of the bulk reaction (9), not yielding a unique equilibrium constant of the type *a+ b/T*.

Next steps are then to calculate *a*) the equilibrium constant of reaction (9), i.e. $K_9^{Temkin-ionic} = \frac{[H^+]\cdot[O^{2-}]}{[OH^-]}$, that holds in the frame of the ionic-polymeric modeling and in which square brackets denote Temkin-like ionic activities of completely dissociated components, and *b*) that of reaction (**1**), which reconsiders the existence of actual molecular water from available spectroscopic measurements (APPENDIX).

The first step allows estimating the effects of water speciation on melt polymerization (eqn. 3), which is assessed by dissociating all oxide components (including water) into ionic entities .At the Temkin-polymeric level of this step ideal ionic activities (Raoultian behavior) were assumed for both cationic and anionic sublattices (e.g. Ottonello et al., 2001; Moretti, 2005; Moretti and Ottonello, 2005). The second step returns the effective melt water autoionization accounting for the molalities of molecular water and ionic products of water dissociation.

In order to link ionic-polymeric water speciation between H^+ and OH^- in $K_1^{autoionization}$ to the macroscopic autoionization quantities in $K_9^{Temkin-ionic}$, we consider that the amphoteric character of water can be probed by the speciation data determined by Fourier Transform Infrared (FTIR)

measurements performed on supercooled liquids (i.e., above the standard glass transition temperature T_g) near 4500 and 5200 cm^{-1} for H_2O_m and T-OH groups, respectively (e.g., Behrens and Nowak, 2003 and references therein). In order to reproduce FTIR results on concentrations of molecular water and T-OH groups, we then calculate the H^+ and free OH^- concentrations with the Temkin-polymeric approach (reaction 9), considering that molecular water forms by recombination of H^+ and OH^-, obviously via reaction (1) and on the basis of $K_9^{autoionization}$, and that T-OH groups form with the residual H^+ ions as long as these ions are more numerous than non-bridging oxygens.

We denote as OH^{FTIR} all OH groups (OH groups linked to network-forming cations, T-OH, plus "free hydroxyls", OH^-) detected by FTIR spectroscopy, that is, the difference between total and molecular water ($n_{H_2O_m}$ and $n_{H_2O}^{TOT}$, respectively). The amount of OH^{FTIR}, $n_{OH^{FTIR}}$, is given by the sum of T-OH groups, n_{T-OH}, and '*free*' hydroxyls, n_{OH^-}, that in measurements on glasses are not distinguished. Under these conditions, the following mass balance for hydrogen in the melt applies:

$$n_{H^{TOT}} = 2n_{H_2O}^{TOT} = n_{OH^{FTIR}} + 2n_{H_2O_m} = n_{T-OH} + n_{OH^-} + 2n_{H_2O_m} \quad (10)$$

with $n_{H^{TOT}}$ the total amount of hydrogen in the melt. Equation 10 can be re-arranged such that when dealing with the real melt solution in the 'macroscopic' world the H^+ left from the recombination to H_2O_{mol} and bounded to non-briding oxygens to give T-OH groups, can be computed as:

$$n_{H^+} = n_{T-OH} = \frac{\Sigma cations\left(\frac{n_{OH^{FTIR}}}{2} - n_{H_2O}^{TOT}\right) + K^{Temkin-ionic} n_{O^{2-}}\left(n_{H_2O}^{TOT} + \frac{n_{OH^{FTIR}}}{2}\right)}{K^{Temkin-ionic} n_{O^{2-}} + \Sigma cations} \quad (11)$$

Equation (11) is the necessary link between completely dissolved ionic species in the Temkin standard state of the ionic-polymeric treatment, and the macroscopic one in which spectroscopic data for water speciation in melts are collected. Equation (11) is solved together with $K_1^{autoionization}$ and $K_9^{Temkin-ionic}$, because it allows considering spectroscopic data in both reference states. The sum over

cations ($\Sigma cations$) and anions ($\Sigma anions$) are computed as in Ottonello et al. (2001), with the few modifications reported in Moretti and Ottonello (2003a) and Moretti (2005), to which we refer for further details. By surveying the literature, the available FTIR database amounts to 507 OH^{FTIR}/H_2O_m speciation values, and consists of 86 *in-situ* measurements and 421 results on quenched glasses (APPENDIX Table A1).

In order to retrieve coefficients for the Arrhenian dependences of $\log K_1^{autoionization}$ and $\log K_9^{Temkin\text{-}ionic}$, we minimized the function $\chi^2 = \left(m_{H_2O_{mol}}\big|_{\exp} - m_{H_2O_{mol}}\big|_{calc} \right)^2$, defined on the basis of measured molalities of water in its molecular form ($m_{H_2O_{mol}}$), through a preliminary Monte Carlo exploration followed by the adoption of gradient migration and steepest descent techniques to fins the actual minimum (James and Roos, 1977).

The multiple contributions of network modifiers expressed by equilibria (7a) and (9a) must be accounted for to guarantee model accuracy. Therefore, a thermochemical Flood and Grjotheim (1952) cycle was adopted to define $\log K_9^{Temkin\text{-}ionic}$, in line with previous experiences for sulfur solubility and speciation (Moretti and Ottonello 2003a,b; Moretti and Ottonello, 2005; Baker and Moretti, 2011). The following sum is then adopted for equilibrium 9:

$$\ln K_{11a}^{Temkin-ionic} = \sum Y_{M^{\nu+}} \ln K_{M^{\nu+}} \qquad (12)$$

where Y terms represent so called electrically equivalent cationic fractions (Flood and Grjotheim, 1952; Moretti and Ottonello, 2005), defined as:

$$Y_{M_i^{\nu+}} = \frac{\nu_i^+ n_{M_i^{\nu+}}}{\sum \nu_i^+ n_{M_i^{\nu+}}} \qquad (13)$$

with n number of moles of the cation, and $K_{M\nu+}$ are single equilibrium constants of the type 9a, each expressed with a specific Arrhenian dependence of the type $\log K_{M^{\nu+}} = a_{M^{\nu+}} + b_{M^{\nu+}}/Y$ (Table 1), with a and b terms as fitting terms related to entropies and enthalpies of the specific metal-hydroxide – metal oxide reactions occurring in the melt phase. In order to reduced the number of fitting

parameters we imposed common *b* terms to Na-K and Mg-Ca pairs. Furthermore same *a* and *b* terms apply to both Fe^{2+} and Mn^{2+} (Table 1).

Based on equation (11), calibration indicates Arrhenian variations for equilibrium constant $K_1^{autoionization}$ too (Table 1).

FIGURE 1

Despite the many uncertainties arising from experimental and analytical conditions (e.g., in situ vs quench techniques, estimates of equilibrium temperatures, baseline corrections of spectra) and model limits in our approach to polymerization (for instance, equation 4 is T-independent), the developed model well agrees with measured quantities, from the lowest (0.18 wt%, by Zhang et al.,1991) to the highest (12.7 wt%, by Sowerby and Keppler, 1999) total water contents (Figure 1).

With increasing temperature in the Temkin standard state OH^- groups are generally stabilized at the expense of their dissociation products O^{2-} and H^+ (eqn. 9), unless Fe^{2+} and/or $Mn^{2+}$are predominant over metal cations. In fact, b_{MV+} values of K^+ and Na^+ have a positive value, whereas those of Ca^{2+} and Mg^{2+} are zero (Table 1). Therefore, typical melt compositions of geological interest (including parental melts) display a generally positive dependence of $\log K_9^{Temkin\text{-}ionic}$ on reciprocal temperature. This leads to increasing $[OH^-]$ values, hence concentrations, with increasing temperature, which in turn limit the extent of melt depolymerization (eqn. 3).

On the other hand, the "macroscopic" equilibrium of water ionization (1) has a well-defined negative dependence when plotted against reciprocal temperature. Therefore, OH^- groups are more easily detected spectroscopically at high temperatures than near T_g because their concentration increases at the expense of that of molecular water, and not only because of less extensive hydrogen bonding (e.g., Behrens et al., 2003).

Pressure was found not to appreciably affect water ionization in melts, in the same way as it does not affect reaction (2) (or reaction 5 as well) significantly (Richet et al., 2000). If a dependence

311 exists, it might be as small as that shown by liquid water (Eugster et al., 1987) and cannot be resolved
312 within our present analysis. However, this consideration must be limited to the low-pressure range
313 only (up to few kbar), as shown by evidences for the formation of extended structures in hydrous
314 $MgSiO_3$ melts at high pressures (up to 1360 kbar; Mookherje et al., 2008).
315
316 **3. DISCUSSION**
317
318 **3.1 Water speciation and the polymeric nature of melts**
319 Water species in silicate melts are commonly assumed to be molecular water and hydroxyl groups
320 bonded to tetrahedrally coordinated cations (Mysen and Richet, 2005; Stolper, 1982a; Zhang, 1999;
321 Schmidt et al., 2001). Some efforts have been pursued to define possible mechanisms for specific
322 compositional joins, essentially by mixing types of OH (MOH, AlOH, SiOH) and bridging oxygens either
323 following the Al avoidance principle (Xue and Kanzaki, 2008; Malfait and Xue, 2010). However, these
324 model do not establish acid-base relationship that very often involve species whose concentration
325 can be negligible but that in turn do provide a general framework for chemical reactivity of a
326 components (water in our case) within a substance (silicate melts) of varying composition.
327 Recently, strong NMR spectroscopic evidence has been provided for the existence of '*free*' hydroxyl
328 OH^- (Zavel'sky et al., 1998; Xue and Kanzaki, 2004, 2008; Xue, 2009), i.e., groups not covalently linked
329 to network-forming cations T (Si or Al) but associated with network-modifier cations. Their existence
330 has long been argued to explain *i*) water solubility (Fraser, 1977; Mysen and Richet, 2005 and
331 references therein), *ii*) Raman spectra of alkali-silicate systems (Mysen, 1998; Mysen and Cody,
332 2005), *iii*) high water diffusivity in andesite melts (Behrens et al., 2004) and *iv*) iron redox state in
333 hydrous melts (Moretti, 2005). Likewise, NMR experiments have systematically detected '*free*'
334 hydroxyl groups in CaO-MgO-SiO_2 depolymerized glasses and have suggested the presence of NaOH
335 groups in alkali silicate glasses (Xue and Kanzaki, 2004), therefore confirming independent ^1H NMR
336 observations on water-rich (up to 8.83 wt%) albitic glasses (Zavel'sky et al., 1998) quenched from

1100-1200°C. All these data point to the relevance of the amphoteric character of water to the study of silicate glasses and melts.

However, these evidences from studies of melt structure cannot provide a unique and coherent physico-chemical description of acid-base equilibria intervening in hydrous silicate melts. On the other hand, the advantage of ionic-polymeric approaches is to provide a syntax to write chemical exchanges, but they have no pretension to structural description. In fact the concept of melt polymerization is needed to identify basic anions and cations that can be used, along with their formal charge, to describe effectively acid-base interactions taking place in melts.

As a matter of fact, the commonly held notion of water as a depolymerizing agent in silicate melts (eqn. 5) is grounded on Lux-Flood basic dissociation (eqn. 7), whereas, as supported by infrared observations of molecular water and hydroxyl T-OH groups (e.g. Stolper, 1982a; Zhang, 1999), eqn. (5) is generally considered as the single dissolution/speciation reaction of water.

The structural evidences for water amphoteric behavior demonstrate that the depolymerizing role of water has been much overemphasized with respect to its actual acid-base properties. Although water is commonly thought to be the most basic oxide in silicate melts, its optical basicity, Λ_{H_2O}, has a value of 0.40 (e.g. Young et al., 1992; Ottonello et al., 2001) that is very close to the 0.48 reported for silica and alumina (Duffy, 1992; Ottonello et al., 2001), the two oxides which make up the network structure. Because of such a low intrinsic basicity, in the Lux-Flood sense of the term, it is then unrealistic to consider only the basic dissociation reaction (7) for water. All these issues are then well addresses within the description of acid-base exchanges based on the adopted ionic-polymeric treatment.

In polymeric models of silicate melts, one postulates that, for each composition at given P-T values, the melt is characterized by an equilibrium distribution of metal cations, ionic silicate polymers and of the three kinds of ionic oxygen species participating in reaction (3), (Toop and Samis, 1962; Ottonello, 2001; Ottonello et al.; 2001; Moretti, 2005; Ariskin and Polyakov, 2008). The driving force for melt polymerization is the basicity contrast between network formers and modifiers

(Ottonello et al., 2001; Ottonello and Moretti, 2004). Although it is developed on the basis of ionic fractions defined over ion sublattices, our approach has no direct implications for melt structure.

The used ionic-polymeric approach (e.g, Moretti, 2005 and references therein) simply accounts for the acid-base behavior of constituting oxides which drive the polymerization equilibrium reaction (3). Our interest is focused on the physico-chemical aspect, without any inference on coordination and polyhedron geometry. A main feature of the ionic-polymeric model is that it highlights the mutual correspondence between polymerization and acid-base properties of dissolved oxides through the Lux-Flood formalism (Flood and Forland, 1947) for molten oxides (equation 2). Therefore, basicity markedly affects the extent of polymerization by producing or consuming free oxygen ions (O^{2-}). For this reason, the chemical syntax of polymeric models is conveniently expressed as exchanges of O^{2-} ions, following the Lux-Flood formalism (e.g., Flood and Forland, 1947):

$$\text{Base} \Leftrightarrow \text{Acid} + O^{2-} \qquad (15)$$

A basic oxide is the one capable of furnishing oxygen ions whereas an acidic oxide is one that associates with oxygen ions.

For an oxide MO (Fraser, 1975; 1977), the reactions:

$$MO + O^{2-} \Leftrightarrow MO_2^{2-} \qquad (16a)$$

$$MO \Leftrightarrow M^{2+} + O^{2-} \qquad (16b)$$

thus describe acidic and basic dissociation, respectively. Because of this choice, it is convenient to write all reactions in silicate melts in terms of ionic species, derived from complete dissociation of the MO component (eqs. 16a,b). A direct consequence of the Lux-Flood formalism for acid-base exchanges (eqs. 15;16a,b), therefore, is that thermodynamic modeling of silicate melts can rely on the distinct anionic and cationic sub-lattices introduced by Temkin (1945) for fused salts. With this approximation the activity of the component MO in a two-component ideal mixture of molten salts MO and NP (P being a generic anion other than oxygen and N another generic cation), both experiencing basic dissociation, is given by

$$a_{MO_{melt}} = a_M a_O = X_M X_O = \frac{n_M}{n_M + n_N} \cdot \frac{n_O}{n_O + n_P} \quad (17)$$

where X denotes atom fractions over the appropriate sub-lattices. Because Temkin model assumes complete dissociation, the standard states will consider melt components as completely dissociated into their cations and anions. For complete dissociation, the standard state is such that

$$\frac{a_M a_O}{a_{MO_{melt}}} = 1 \quad (17a)$$

(Ottonello et al., 2001; Moretti and Ottonello, 2003a,b; 2005) whereas incomplete dissociation of macroscopic components in the real world implies that, in the more usual "pure components at the *P* and *T* of interest" convention, one has instead

$$\frac{a_M a_O}{a_{MO_{melt}}} = K_{16b} \neq 1 \quad (17b)$$

As given by $-RT\ln K_{4b}$, the Gibbs-free energy associated with equation (17b) thus represents the difference between complete dissociation as assumed in Temkin standard state and incomplete dissociation of the actual components in pure phase at the *P* and *T* of interest.

The ionic species relevant to the hypothetical standard state of complete dissociation include all complexes and associated pairs within the melt, including those actually detected by direct spectroscopic investigation. Thus, our treatment of chemical reactivity will be first based on completely dissociated ionic species, despite clear evidence for associated complexes. We have then used reactions in which '*free*' oxygen, O^{2-}, '*free*' hydroxyl group, OH^-, and '*free*' proton, H^+, appear as free or separate species, although it is well known that their actual proportions are very low or even undetectable in conventional spectroscopic investigations.

Direct application of Temkin model to silicate melts is inadequate, however, because the constitution and extension of the anion matrix varies in a complicated fashion with composition and polymerization (Toop and Samis, 1962; Ottonello et al., 2001; Ottonello, 2001, 2005). This complexity manifests itself in deviations of activity-composition relationships from the ideal (Raoultian) Temkin model behavior and may be fully accounted for by polymer chemistry, without considering the

activity coefficients of ionic species. Recent developments in polymeric models (Ottonello, 2001, 2005; Moretti, 2005; Ariskin and Polyakov, 2008) have shown that the mixing properties of a silicate melt is well reproduced by the distribution of anionic units, including oxide ions or '*free*' oxygens, based on equation (3) above. With ionic-polymeric models the chemical complexity of hydrous systems can be dealt with in terms of a simplified description of acid-base properties and of basic thermodynamic quantities involved in chemical equilibria, including activities of highly-reactive ionic species.

In spite of their low abundance, O^{2-} ions are an essential component in polymerization models of silicate melts, but they are not detected by techniques, such as Raman or NMR spectroscopies (despite the latter are more sensitive than the former to effects on oxygen sites; e.g., Oglesby et al., 2002; Stebbins et al., 2008; Lee and Stebbins, 2009), which are commonly used to identify bridging and non-bridging oxygens in silicate glasses and melts. Hence, polymerization model have often been criticized on the ground that it is not necessary to use undetected oxygen species to describe melt properties (e.g., Bottinga, 1991). A number of spectroscopic (Schaller et al., 1999; Park and Rhee, 2001; Nesbitt et al., 2010), experimental thermodynamic (Semkow and Haskin 1985; Colson et al. 2005) and computational studies (Du and Cormack, 2004; Jahn, 2008; de Koker et al., 2009; Villeumier et al., 2011) now reveal that O^{2-} ions do exist and that their abundances can be quantified. Very recent XPS results by Nesbitt et al. (2010) have for instance shown that O^{2-} ions, or '*free*' oxygens, are actually oxygens that are structurally disconnected from the melt network to bond instead to network-modifying cations, such as Ca^{2+} or Na^{+}. These evidences leave no doubt about the usefulness of ionic-polymeric models to approach the main chemical exchanges and acid-base properties of the melt phases.

3.2 Model testing and validation

In this study we have considered reactions (11) -to represent compositional averages (equations 11a and 13) of all possible reactions involving oxide-hydroxide couples in the melt phase. Despite the lack

439 of independent thermodynamic data, but because of the restricted compositional variability of
440 studied melts, we reduced as much as possible the *a* and *b* terms (Table 1) entering the equilibrium
441 constants of each reaction of the type of (11a). Nevertheless, combination of such reactions has been
442 deemed more demonstrative than a model based on a unique, composition independent, reaction of
443 the type (11), allowing us to assess the compositional effect of the melt on O^{2-} and H^{+} proportions and
444 their activities.

445 As shown for sulfur dissolution and speciation, the Flood-Grjotheim thermochemical cycle
446 (Flood and Grjotheim, 1952; Moretti and Ottonello, 2003a,b; 2005) proved its suitability in
447 addressing compositional dependences of the melt that determine the "shift" of standard state
448 energies that we routinely observe in apparently complex speciation states of elements and their
449 partitioning between phases at equilibrium.

450 Increasing the number of calibration parameters (now 11, i.e. ~50 data per model parameter)
451 would ameliorate fitting statistics, but would not improve model performances, because could result
452 in overfitting. As a matter of fact, whilst *b* terms for Ca^{2+} and Mg^{2+} approached zero during the
453 minimization procedure (implying a physical meaning), those of Ti^{4+} are so highly correlated, because
454 of the restricted compositional domain, that only *a* is retained in the whole minimization procedure.
455 Nonetheless, the purpose of the present study is to illustrate the amphoteric behavior of water rather
456 than improving the model reproducibility and providing a fit even better than that shown in figure 1.
457 This will be left to the calibration of a full dissolution model of water in melts, based on the much
458 more extended compilation of solubility data in different compositional domains.

459 A major point of our approach is that free-hydroxyls, together with Si-OH and Al-OH vibration
460 modes, contribute to the bulk OH content determined by using the InfraRed intensity of the
461 combination band at 4500 cm^{-1} , as reported, for instance, in the case of layered silicates and
462 hydrated titanite (Zhang et al., 2007). This is contrary, however, to what has been postulated by
463 Malfait (2009) who dismisses the presence of 'fee' hydroxyls in hydrated (H_2O_{tot} < 1 wt%) glasses
464 along the SiO_2-$NaAlSiO_2$ binary. Concerning the infrared absorption yielding the so-called total water

band, we did not find in the literature any attempt to identify free hydroxyls by specific bands in the 3600-3700 cm^{-1} range where stretching vibrations of free hydroxyls are observed in hydrous minerals (Burns and Law, 1970; Pelletier et al., 2003). Raman investigations show that these bands contribute to the peak assigned to total water but normally they cannot be discriminated because they overlap with bands resulting from extensive hydrogen bonding among OH/H_2O (Mysen, 1998; McMillan and Remmele, 1986; Di Muro et al., 2006) in observations made on glasses under ambient conditions. For example, analyses of Raman spectra on K_2O-SiO_2 systems suggest that K...OH complexing is less important in hydrous glasses than in water-saturated melts (Mysen, 1998). High-temperature Raman features near 3650 cm^{-1} were very recently observed and attributed to stretching of 'free' hydoxyls, i.e. M-OH groups (Le Losq et al., in prep.).

We validated our approach by cross-checking the obtained dependence on reciprocal temperature with the few quantitative NMR results available (Xue and Kanzaki, 2004; 2008) (Fig. **3**). These relatively data were not included in the calibration database because an estimate of H_2O_{mol} was not provided along with. However, they can be used to compare NMR-based and model computed amounts of '*free*' OH^- groups.

FIGURE 2

In figure 2, model computations were made at 850°C for SiO_2-CaO-MgO compositions and 800°C for those along the Diopside-Anorthite (Di-An) binary. These values correspond to glass transitions temperatures (T_g) calculated from Giordano et al. (2008) for such two systems. As T_g, we considered the temperature at which melt viscosities are 10^{12} Pa·s for samples considered in figure 2. The agreement between NMR and computed data is particularly good for SiO_2-CaO-MgO compositions, whereas along the Di-An join our model overestimates the proportion of 'free' hydroxyls, but returns a decreasing trend with decreasing NBO/T values that is similar to the experimental one. Many factors can contribute to such an overestimation, such as 1) model

491 departures at low NBO/T, 2) anomalous effects on the cooling histories of the considered samples
492 along the Di-An join, and 2) approximations in NMR signal peak fitting by adoption of Si-OH, Al-OH
493 and M-OH species only, under the approximation of no molecular water (Xue and Kanzaki, 2008).
494 It is worth noting that model computations would approximate very well NMR data for the Di-
495 An join at ~ 500°C (not shown). Therefore, we suggest that for such a system potential re-
496 equlibration of water species below T_g could responsible for the observed discrepancy. Since
497 Dingwell and Webb (1990) it is accepted that H_2O speciation in a glass represents the equilibrium at
498 the bulk T_g, such that relaxation of hydrous species is coupled to relaxation of the silicate network
499 (Behrens and Nowak, 2003). However, changes of H_2O/OH speciation occurring below *Tg* were
500 recently observed by in-situ Raman spectroscopy on cooling experiments (Le Losq et al., in prep.). We
501 then suggest that our model can be turned into a geothermometer of the temperature at which
502 interconversion of water species is locked. Such a temperature can be, in some cases, even lower
503 than T_g. Despite the relatively large temperature difference, however, we emphasize that our
504 computation returns the same increase of OH^- groups with increasing depolymerization, hence
505 NBO/Ts (Figure 3).
506
507 **3.3 Some implications of water autoionization in melts**
508 According to our results, depolymerized melts may bear appreciable amounts of free hydroxyls
509 (Fig. 3).
510
511 ***FIGURE 3***
512
513 Figure 3a shows that the production of water ionic dissociation are favored by increasing
514 temperature. However, increasing temperature tends to favor H+ in the rhyolite, whereas abundance
515 of '*free*' hydroxyl groups, OH^-, is enhanced in the olvine basalt melt.

Acidic compositions, such as rhyolites, keep H^+ values lower than basalt for total hydrogen contents larger than 0.2 moles (~2 wt% H_2O^{TOT}). H^+ reaches a maximum content of 0.20 moles (corresponding to ~2 wt% H_2O) at 1400°C at (Fig. 3a) for total hydrogen contents (> 0.7 moles or 6.3 % H_2O^{TOT}). The proportion of H^+ can even slightly decrease for lower temperatures. Figure 3a shows that at 800°C the maximum H^+ content is 0.16 moles (corresponding to 1.45 wt% H_2O) for a total hydrogen content of 0.2 moles (4.5 wt% H_2O^{TOT}). This point is actually a cross-over for the rhyolite composition at this temperature, as also OH^- content achieves nearly the same value as H^+ (0.15 moles, or 1.35% H_2O). At the same temperature, but for larger total water content, $.OH^-$ will predominate over H^+, creating the conditions for fluid transport and metal enrichments leading to ore deposits associated with the silicic magmatism (e.g., Vigneresse, 2009).

On the other hand, predominance of OH- groups over H+ in basaltic system would be attained (for example at 1200°C) for total hydrogen contents larger than 1 (or 9 wt% H_2O^{TOT}).

It is worth noting that from the reported trends (drawn at magmatic temperature conditions) the modeled OH^- content seems to contradict 1H NMR spectra of acidic melts/glasses (e.g., Schmidt et al., 2001) that contain no discernable peak for OH^- (expected around 1 ppm), even for water contents as high as 6 wt%. However, for such a glass T_g would no more than 350°C (e.g., Sowerby and Keppler, 1999), for which our model predicts a OH^- proportion of 8.5% (over total hydrogen), in our view hard to be discerned among the many NMR spectral fitting issues (e.g., Massiot et al., 2002).

In all cases, autoniozation equilibrium (1) demands that with increasing temperature dissociation of molecular water into its ionic products increases, determining the observed increase of $n_{H^+} + n_{OH^-}$ (or n_{OHFTIR}), hence the decrease of molecular water following mass balance eqn. 11 (Figure 3b).

With increasing temperature, Figures 3b shows that the FTIR-like speciation returns increasing bulk OH^{FTIR} and decreasing H_2O_{mol} contents, at parity of total water concentration.

FIGURE 4

Figures 3b and 4a show that the typical water FTIR-based speciation in H_2O_{mol} and bulk OH groups is not significantly different between rhyolite and olivine basalt., which trends tend to overlap. By diminishing the temperature down to 500°C and 400°C (Figure 4b) some differences between rhyolite and basalt are enhanced, such as the higher H_2O_{mol} proportion of basalt at same total water content in mass. At 400° C, our computed H_2O_{mol} and bulk OH^{FTIR} species compare favorably with early speciation measurements used to set water solubility models based on FTIR measurements (see for example Dixon and Stolper, 1995, and Figure 8 in Holloway and Blank, 1994). These two temperature values correspond to T_g of these two melt systems under hydrous conditions (> 2 tw% for rhyolite and 3.5 wt% for olivine basalt), based on the Giordano et al. (2008) model. Again, we do not discard the hypothesis that water species interconversion may continue even below T_g, as seen in recent Raman measurements on albite, basalt and rhyolite (Le Losq et al., in prep.).

In our view, the small (≤ 10%) contribution of OH^- at low water contents in acidic systems (< 0.2 of total H moles, or 1.8 wt%, in fig, 3a) explains why Malfait (2009) inferred that the 4500 cm^{-1} band should not be used to quantify the proportion of '*free*' hydroxyls, being a combination band of a (Si,Al)-OH and O-H vibration. In fact, this author analyzed samples from the SiO_2-$NaAlSiO_4$ join, but with water contents below 1 wt% and equilibrated at the glass transition, hence low temperature, after a fast quench.

FIGURE 5

In Figure 5a we have plotted the relative proportions of water given as H_2O_{mol} and its ionic products, H^+, and OH^- (reaction 1). Let us recall that H^+ and OH^- are in turn associated with Si-O^- (or Al-O^-) radicals (see equation 6) and metals, respectively, and as such they are detected by methods based on vibrational spectroscopy. Data in figure 5a show that the dominant water species is H^+ (corresponding to T-OH groups of vibrational spectroscopy measurements), with a maximum at low Al/[Si+Al], which are the lower the smaller the water content and the larger the polymerization

568 degree. At 500°C, a temperature that we take as representative of glass transition, H_2O_{mol} and '*free*'
569 OH^- represent around 20% and 10% of total hydrogen, respectively, when the total water content is 1
570 wt%. Their relative amounts diminish when the water content decreases, but they both tend to the
571 same value for small water abundances (Figure 5). On the other hand, the relative proportion of H^+
572 increases with the decrease of total water, because of the consequent larger polymerization degree
573 (Figure 5b). This implies that when the water content decreases, a larger fraction of it is used to beak
574 the network-forming -O-Si-O-Si-O- chains.

575 Finally, Figure 5 shows again that the role of melt composition (including the water content) and
576 temperature must be well evaluated, at both the Temkin-ionic and macroscopic level, to quantify the
577 contribution of M-OH groups to all water absorbing species.

578 With Temkin formalism, increasing amounts of OH^- with increasing temperature affect
579 mineral-melt equilibria through solubility products. In basalts and depolymerized melts, this
580 temperature dependence qualitatively accounts for the occurrence of hydrous minerals such as
581 amphiboles or micas at the liquidus. These minerals precipitate because of the availability of OH^- in
582 the parent melt, whereas rupture of T-OH groups, which implies breaking of TO_4^{4-} tetrahedra, is not a
583 viable mechanism for energetic reasons (for example, the Si-OH bond dissociation enthalpy is 479.1
584 kJ/mol in $Si(OH)_4$ molecules; Allendorf et al., 1995).

585 At the trace concentration level of defect chemistry, similar arguments can be raised for the
586 incorporation of OH^- bonded in nominally anhydrous minerals (e.g. Matveev and Stachel; 2007). We
587 suggest, for instance, that water recycled via subduction into the mantle is easily hosted in these
588 phases that coexist with mafic to ultramafic melts (Kohn, 2000), in which free OH^- groups would
589 largely prevail.

590 As already pointed out, silicate melts differ from aqueous solutions in which a clear solute-
591 solvent distinction can be operated. Although it is difficult to describe the speciation state of cations
592 and anions, polymeric models allow complexities not directly relevant to the chemical reactivity of

593 water in melts to be avoided, and permit different analytical methodologies to be reconciled. In this
594 way the amphoteric nature of water and the different roles played by H^+ and OH^- in the melt is
595 described with a model in which not even a single fit parameter is introduced to account for changing
596 silicate composition. Water dissociation in melts and its amphoteric behavior might be further fine-
597 tuned if systematic bias caused by the differences in fictive temperature between samples could be
598 eliminated.
599 But our most important result is that the fundamental chemical property of water, water
600 ionization, also holds in high-temperature systems that are far from being dominated by liquid water
601 as the solvent. For silicate melts this feature could have far-reaching consequences in view of the
602 strong control exerted by the bulk composition on the properties of the silicate network. This is
603 evident when comparing viscosity patterns of basalt and rhyolite, under increasing water contents,
604 with corresponding trends of polymerization and water dissociation (fig. 6).
605
606 ***FIGURE 6***
607
608 The correspondence between the isothermal changes of viscosity and water speciation for
609 increasing water contents (Fig. 6**a**) explains why these changes are more pronounced for rhyolite
610 than for basalt. Particularly in the case of basalt, increasing temperatures result in decreases of both
611 the polymeric H^+/OH^- and the macroscopic H^+/OH^- ratios upon water addition (fig. 6c,d). Such
612 variations somehow parallel the viscosity trends for the same composition, as seen by a comparison
613 of the 800°C and 1400°C isotherms. Despite the dynamics of the whole melt, i.e., bond breaking and
614 reforming, is the first order control on viscosity (Farnan and Stebbins, 1994) , we can reasonably
615 argue that the speciation state of water in silicate melt plays a significant role in controlling the
616 viscosity of homogeneous hydrous melts. In fact, the extent of polymerization for both rhyolitic and
617 basaltic melt shows a similar variation trend upon water addition (Fig. 6b). On a log-scale, the relative
618 variations of isotherms in panel c) are roughly the same as for corresponding viscosity isotherms in

619 panel a). The correspondence between viscosity (Fig. 6a) and water autoionization quantities (Fig.
620 6c,d) is better than that observed with IR-related species (Fig. 4a) and reflects our improved
621 assessment of the fine structural control operated by water dissolution on melt polymerization (Fig.
622 6b) and acid-base character. The inversion in the order of isotherms for basalt with respect to
623 rhyolite (Fig. 6c,d), likely reflects the fact that the decreasing depolymerizing role played by
624 continuous water addition in basalts is slightly stronger at higher temperatures.

625 In basaltic systems, therefore, water ionization for example limits depolymerization by
626 enhancing O^{2-} consumption via acidic dissociation (8), hence inhibiting the rightward shift of reaction
627 (3) upon water addition. Similar effects explain why the viscosity of basalts is much less depressed by
628 addition of water than that of rhyolites and why the effect is less pronounced at high than at low
629 temperatures (Fig. 4). In the Temkin-polymeric representation, the increase of $[OH^-]$ with increasing
630 temperatures indeed results in similar variations (Fig. 4a,c), also causing a slight increase of
631 polymerization (O^0/O^-; Fig. 4b) in acidic melts because of O^{2-} consumption. This behavior points to
632 the relative predominance of the acidic dissociation of water at high temperatures, especially in
633 systems already depolymerized. This limits further depolymerization, especially in already
634 depolymerized melts, and explains the counterintuitive effect of water dissolution on melt fragility,
635 larger for the most fragile melt (Fig. 4).

636

637 **4. CONCLUSIONS**

638

639 This paper shows that the basic property of water in aqueous solutions, autoionization or
640 autoprotolysis, can also be well defined and quantified in silicate melts, by accounting for the
641 different acid-base conditions (defined by polymerization) that this solvent must have with respect to
642 aqueous solutions.

643 Based on an ionic-polymeric approach incorporating the well-known Temkin model, we have
644 set an ensemble of consistent chemical equations to investigate and quantitatively describe the acid-

base interaction taking place between silicate melt and dissolving water. Water autoionization was then calibrated in two different standard states: that of completely dissociated component (Temkin-ionic standard state) and the macroscopic one at P and T of interest. Their join consideration allows using spectroscopic data within the ionic-polymeric frame that we established for acid-base exchanges. In particular, we show that the 4500 cm^{-1} band of FTIR spectra contains all the information about the joint presence of M-OH and T-OH groups, despite FTIR investigations are not used to distinguish between them.

The model relies on 11 parameters, strictly necessary to calibrate the Arrhenian dependencies of two equilibrium constants, which hold for all silicate melt compositions.

Future calibration of a water solubility model based on chemical speciation of this component in melts should benefit of the Flood-Grjotheim approach for solving multicomponent interactions, which already proved to be essential to model solubility in melts of highly reactive sulfur (e.g. Moretti and Ottonello, 2005). This should bring to a better assessment of temperature dependences of involved chemical equations.

Because the physical and chemical properties of terrestrial magmas are enormously affected by dissolved water, we open new perspectives to the understanding of magma evolution by quantifying the disproportionation of water dissolved in silicate melts into its ionic products, H^+ and OH^-. For example, in basalts, depolymerization tends to be inhibited because OH^- contents are larger than H^+ as soon as water is added, whereas the opposite holds for rhyolites. Thus, water ionization and amphoteric behavior give insights into the chemical control driving magmas toward either effusive or explosive eruptions, with benefit for the mitigation of associated risk.

Acknowledgments - R.M. acknowledges IPGP for visiting partnership and *Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca* of the Italian Government for financial support via PRIN 2009 funds.

670 **References**

671

672 Allendorf, M.D., Melius, C.F., Ho, P., Zacharia, M.R., 1995. Theoretical study of the thermochemistry of
673 molecules in the Si-O-H system. J. Phys. Chem., 99, 15285-15293.
674 Ariskin, A.A., Polyakov, V.B., 2008. Chemical interactions and configurational disorder in silicate
675 melts. Geochem. Int. 46, 429-447.
676 Baker, D.R., Moretti, R., 2011. Modeling the solubility of sulfur in magmas: a 50-year old geochemical
677 challenge. Reviews in Mineralogy and Geochemistry., 58, 167-213.
678 Behrens, H., Nowak, M., 1997. The mechanisms of water diffusion in polymerized silicate melts.
679 Contrib. Mineral. Petrol. 126, 377-385.
680 Behrens, H., Nowak, M., 2003. Quantification of H_2O speciation in silicate glasses and melts by IR
681 spectroscopy - In situ versus quench techniques. Phase Transition*s*, 76, 45-61.
682 Behrens, H., Yamashita, S., 2008. Water speciation in hydrous sodium tetrasilicate and hexasilicate
683 melts: Constraint from high temperature NIR spectroscopy. Chemical Geology, 256, 306-315.
684 Behrens H., Zhang Y., Xu, Z.G., 2004. H_2O diffusion in dacitic and andesitic melts. Geochimica et
685 Cosmochimica Acta, 68, 5139-5150.
686 Bloom, H., Bockris, J. O'M., 1964. *Fused Salts* (Sundheim B.R., ed.), McGraw-Hill, New York.
687 Botcharnikov, R.E., Behrens, H., Holtz, F., 2006. Solubility and speciation of C-O-H fluids in andesitic
688 melt at T=1100-1300 degrees C and P=200 and 500MPa. Chemical Geology, 229, 125-143.
689 Bottinga, Y. 1991. Thermodynamic properties of silicate liquids at high pressure and their bearing on
690 igneous petrology. In: *Physical chemistry of magmas* (Perchuk, L.L., ed.), Advances in Physical
691 Geochemistry, 9, 213-232.
692 Burnham, C.W., 1975. Water and magmas: a mixing model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39,
693 1077-1084.
694 Burns, R.G., Law, A.D., 1970. Hydroxyl stretching frequencies in infrared spectra of anthophyllite and
695 gedrite. Nature, 226, 73-75.

696 Colson, R.O., Floden, A.M., Haugen, T.R, Malum, K.M., Sawarynski, M., Nermoe, K.E., Holder, J.D., 2005.
697 Activities of NiO, FeO, and O^{2-} in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 3061-3073.
698 de Koker, N.P., Stixrude, L., B.B., 2009. Thermodynamics, structure, dynamics, and freezing of
699 Mg2SiO4 liquid at high pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 1427-1441
700 Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., Reynard, B., 2006. Quantification of water content
701 and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman
702 spectrometry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 2868-2884.
703 Dingwell, D.B., Webb, S., 1990. Relaxation in silicate melts. Europan Journal of Mineralogy, 2, 427-449.
704 Dingwell, D. B., Romano, C., Hess, K. U., 1996. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic
705 melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. Contrib. Mineral. Petrol. 124, 19-28.
706 Dixon, J., Stolper, E.M., 1995. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-
707 ocean ridge basaltic liquids: Part II, Applications to degassing. Journal of Petrology, 36, 1663-1646.
708 Du, J., Cormack, A.N., 2004. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular
709 dynamics simulation. Journal of Non-Crystalline Solids, 349, 66-79.
710 Duffy, J.A., 1992. A review of optical basicity and its application to oxidic systems. Geochimica et
711 Cosmochimica Acta, 57, 3961-3970.
712 Eugster, H.P., Baumgartner, L., 1987. Mineral solubilities and speciation in supercritical metamorphic
713 fluids. In: Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts
714 (Carmichael, I.S.E., & Eugster, H.P., eds.), Reviews in Mineralogy, 17, 367-403.
715 Farnan, I., Kohn, S.C., Duprée, R., 1987. A study of the structural role of water in hydrous silica glass
716 using cross-polarisation magic angle spinning NMR. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 2869-
717 2873.
718 Farnan, I., Stebbins, J. F., 1994. The nature of the glass transition in a silica-rich oxide melt. Science
719 265, 1206–1209.
720 Fincham, C.J.B., Richardson, F.D., 1954. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts.
721 Proceedings of the Royal Society, A223, 40-62.

722 Flood, H., Forland, T., 1947. The acidic and basic properties of oxides. Acta Chemica Scandinavica, 1,
723 592-604.
724 Flood, H., Grjotheim, T., 1952. Thermodynamic calculation of slag equilibria. J. Iron Steel Inst. 171, 64–
725 80.
726 Fraser, D.G., 1975. Activities of trace elements in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39,
727 1525-1530.
728 Fraser, D.G., 1977. Thermodynamic properties of silicate melts. In: *Thermodynamics in Geology*
729 (Fraser, D.G., ed.), 301-325. D. Reidel Publishing Company.
730 Giordano, D., Dingwell, D. B., 2003. Viscosity of hydrous Etna basalt: Implications for Plinian style
731 basaltic eruptions. Bull. Volcan. 65, 8-14.
732 Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. Earth and
733 Planetary Science Letters, 271, 123-134.
734 Henderson, P., 1982. Inorganic Chemistry. Pergamon Press. Oxford
735 Hess, P.C., 1971. Polymer model of silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 35, 289-306.
736 Hess, P. C., 1980. Polymerization model for silicate melts. In Physics of Magmatic Processes (ed. R. B.
737 Hargraves). Princeton University Press, Princeton, NJ.
738 Hess, K.-U., Dingwell, D. B., 1996. Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non-Ahrrenian model.
739 Amer. Mineral. 81, 1297-1300.
740 Holloway, J.R., Blank, J.G., 1994. Application of experimental results to C-O-H species in natural melts.
741 In Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 30, 187–230.
742 Hui, H., Zhang, Y., Xu, Z., Behrens, H., 2008. Pressure dependence of the speciation of dissolved water
743 in rhyolitic melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 3229-3240.
744 Ihinger, P.D., Hervig, R.L., McMillan, P.F., 1994. Analytical methods for volatiles in glasses. In: Volatiles
745 in Magmas, (Carroll, M.J., and Holloway J.R., eds.), Reviews in Mineralogy, 30, 67-121.
746 Ihinger, P.D., Zhang Y., Stolper, E., 1999. The speciation of dissolved water in rhyolitic melt.
747 Geochimica et Cosmochimica Acta, 21, 3567-3578.

748 Jahn, S., 2008. Atomic structure and transport properties of MgO-Al_2O_3 melts: A molecular dynamics
749 simulation study. American Mineralogist, 93, 1486–1492.
750 James, F., Roos, M., 1977. *MINUIT: a System for Function Minimisation and Analysis of Parameters*
751 *Errors and Correlations.* CERN Computer Center, Geneva, Switzerland.
752 Jordan, E.C., 1985. Reference Data for Engineers, Seventh Edition, Second Printing, Howard W. Sams &
753 Co., Inc., Indianapolis.
754 Kohn, S.C., 2000. The dissolution mechanisms of water in silicate melts; a synthesis of recent data.
755 Mineralogical Magazine, 64, 389-408.
756 Kress, V.C., 2003. On the mathematics of associated solutions. American Journal of Science, 303, 708-
757 722.
758 Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium
759 silicate and aluminosilicate glasses and melts: An ^{17}O NMR study. Geochimica et Comsochimica
760 Acta, 73, 1109-1119.
761 Liu, Y., Behrens, H., Zhang, Y., 2004. The speciation of dissolved H_2O in dacitic melt. American
762 Mineralogist, 89, 277-284.
763 Malfait, W.J., 2009. The 4500 cm^{-1} infrared absorption band in hydrous aluminosilicate glasses is a
764 combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations. American Mineralogist, 94,
765 849-852.
766 Malfait, W.J., Xue, X., 2010 The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses: Quantifying Si–
767 OH and Al–OH abundances along the SiO_2–$NaAlSiO_4$ join by ^{1}H, ^{27}Al–^{1}H and ^{29}Si–^{1}H NMR
768 spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 719-737.
769 Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z.,
770 Hoatson, G., 2002. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. Magn. Res. Chem.
771 40, 70–76.
772 Matveev, S., Stachel, T., 2007. FTIR spectroscopy of OH in olivine: A new tool in kimberlite
773 exploration. Geochimica et Cosmchimica Acta, 71, 5528-5543.

McMillan, P.F., 1994. Water solubility and speciation models. In: *Volatiles in Magmas* (Carroll M.R. and Holloway J.R., eds.), Reviews in Mineralogy, 30, 132-154. Mineralogical Sociaty of America.

McMillan, P.F., Remmele, R.L., 1986. Hydroxyl sites in SiO_2 glass – a note on infrared and Raman spectra. American Mineralogist, 71, 772-778.

Mookherjee, M., Stixrude, L., Karki, B., 2008. Hydrous silicate melt at high pressure. Nature, 452, 983-986.

Moretti, R., 2005. Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of silicate melts, Annals of Geophysics, 48, 583-608.

Moretti, R., Ottonello, G., 2003a. A polymeric approach to the sulfide capacity of silicate slags and melts. Metallurgical and Materials Transactions B 34B, 399-410.

Moretti, R., Ottonello, G., 2003b. Polymerization and disproportionation of iron and sulfur in silicate melts: insights from an optical basicity-based approach. Journal of Non-Crystalline Solids, 323, 111-119.

Moretti, R., Ottonello, G., 2005. Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the Conjugated-Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model. Geochimica et Cosmochimica Acta. 69, 801-823.

Mysen, B.O., 1998. Interaction between aqueous fluid and silicate melt in the pressure and temperatures regime of the Earth's crust and upper mantle. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen, 172, 227-244.

Mysen, B.O., Cody, G., 2005. Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 5557-5566.

Mysen, B.O., Richet, P., 2005. *Silicate glasses and melts: properties and structure*. Developments in Geochemistry 12, Elsevier Science.

Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., Henderson, G.S., Ho, R., Dalby, K.N., Huang, Y., Yan Z., 2010. Bridging, Non-Bridging and Free (O^{2-}) Oxygen in Na_2O-SiO_2 Glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Jornal of Non-Crystyalline Solids, 357, 170-180.

799 Ni, H., Liu, Y., Wang, L., Zhang, Y., 2009. Water speciation and diffusion in haploandesitic melts at 743–
800 873 K and 100 MPa. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 3630-3640.
801 Nowak, M., Behrens, H., 2001. Water in rhyolitic magmas: getting a grip on a slippery problem. Earth
802 and Planetary Science Letters, 184, 515-522.
803 Oglesby, J. V., Zhao, P., Stebbins, J. F., 2002. Oxygen sites in hydrous aluminosilicate glasses: the role of
804 Al–O–Al and H_2O. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 291–301.
805 Ottonello, G., 2001. Thermodynamic constraints arising from the polymeric approach to silicate slags:
806 the system CaO-FeO-SiO_2 as an example. Journal of Non-Crystalline Solids, 282, 72-85.
807 Ottonello, G., 2005. Chemical interactions and configurational disorder in silicate melts, Annals of
808 Geophysics, 48, 561-581.
809 Ottonello, G., Moretti, R., 2004. Lux-Flood basicity of binary silicate melts. Journal of Physics and
810 Chemistry of Solids., 65, 1609-1614.
811 Ottonello, G., Moretti, R., Marini, L., Vetuschi Zuccolini, M., 2001. Oxidation state of iron in silicate
812 glasses and melts: a thermochemical model. Chemical Geology, 174, 157-179.
813 Park, J.-H., Ree, C.-H., 2001. Ionic properties of oxygen in slag. Journal of Non-Crystalline Solids, 282,
814 7-14.
815 Pelletier, M., Micht, L.J., Humbert, B., Barrès, O., d'Espinose de la Caillerie, J.-B., Robert, J.-L., 2003.
816 Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals: A vibrational
817 study of synthetic Na- and K-saponites. American Mineralogist, 88, 1801-1808.
818 Persikov, E.S, Newman, S., Bukhtiyarov, P.G., Nekrasov, A.N., Stolper, E.M., 2010. Experimental study
819 of water diffusion in haplobasaltic and haploandesitic melts, Chemical Geology, 276, 241-256.
820 Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., Roux J., 1996. Water and the viscosity of andesite melts. Chemical
821 Geology 128, 185-197.
822 Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S., Wilke, M., 2000. Water and the density of
823 silicate glasses. Contributions to Mineralogy and Petrology, 138, 337-347.

824 Romano, C., Dingwell, D.B., Behrens, H., 1995. The temperature-dependence of the speciation of water
825 in $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$ melts – An application of fictive temperatures derived from synthetic fluid
826 inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology, 122, 1-10.
827 Schaller, T., Stebbins, J.F., Wilding, M.C., 1999. Cation clustering and formation of free oxide ions in
828 sodium and potassium lanthanum silicate glasses: nuclear magnetic resonance and Raman
829 spectroscopic findings. Journal of Non-Crystalline Solids, 243, 146-157.
830 Schmidt, B.C., Behrens, H., Riemer, T., Kappes, R., Dupree, R., 2001. Quantitative determination of
831 water speciation in aluminosilicate glasses: a comparative NMR and IR spectroscopic study.
832 Chemical Geology, 174, 195-208.
833 Semkow, K.W., Haskin, L.A., 1985. Concentrations and behavior of oxygen and oxide ion in melts of
834 composition CaO-MgO-$xSiO_2$. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1897-1908.
835 Shen, A., Keppler, H., 1995. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000 degrees C and 10
836 kbar: Direct observation of H_2O speciation in a diamond-anvil cell. American Mineralogist, 80,
837 1335-1338.
838 Silver, L., Ihinger, P.D., Stolper, E., 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water
839 in silicate glasses. Contribution to Mineralogy and Petrology, 104, 142-162.
840 Sowerby, J.R., Keppler, H., 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared
841 spectroscopy. American Mineralogist, 84, 1843-1849.
842 Stebbins, J. F., Dubinsky, E. V., Kanehashi, K., Kelsey, K. E., 2008. Temperature effects on non-bridging
843 oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts.
844 Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 910-925
845 Stolper, E., 1982a. The speciation of water in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta. 46,
846 2609-2620.
847 Stolper, E., 1982b. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. Contributions to
848 Mineralogy and Petrology 81, 1-17.

849 Tangney, P., Scandolo, S., 2002. An ab initio parametrized interatomic force field for silica. Journal of
850 Chemical Physics, 117, 8898-9904.
851 Temkin, M., 1945. Mixtures of fused salts as ionic solutions. Acta Physica Chimica URSS, 20, 411-420.
852 Tilquin, J.Y., Duveiller, P., Glibert, J., Claeset, P., 1997. Effect of basicity on redox equilibria in sodium
853 silicate melts: An in situ electrochemical investigation. Journal of Non-Crystalline Solids, 211, 95-
854 104.
855 Thompson, J.B., 1969. Chemical reactions in crystals. American Mineralogist, 54, 341-375.
856 Toop, G.W., Samis, C.S., 1962. Activities of ions in silicate melts. Transactions of the Metallurgical
857 Society of AIME, 224, 878-88.
858 Trémillon, B., 1971. *La chimie en solvants non-aqueux*. Presses Universitaires de France, Paris. 239 pp.
859 Vetere, F., Behrens, H., Holtz, F., Neuville, D.R., 2006. Viscosity of andesitic melts—new experimental
860 data and a revised calculation model. Chemical Geology, 228, 233-245
861 Vigneresse, J L., 2009. Evaluation of the chemical reactivity of the fluid phase through hard–soft acid–
862 base concepts in magmatic intrusions with applications to ore generation. Chemical Geology 263,
863 69-81.
864 Vuilleumier, R., Sator, N., Guillot, B., 2011. Electronic redistribution around oxygen atoms in silicate
865 melts by ab initio molecular dynamics simulation. Journal of Non-Crystalline Solids, 357, 2555-
866 2561.
867 Waddington, T.C., 1972. *Solventi non acquosi*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano. 87 pp.
868 Whittington, A., Richet, P., Berndt, J., 2000. Water and the viscosity of depolymerised aluminosilicate
869 melts. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3725-3736.
870 Whittington, A., Richet, P., Linard, Y., Holtz, E., 2001. The viscosity of hydrous phonolites and
871 trachytes. Chem. Geol. 174, 209-224.
872 Xue, X., 2009. Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from
873 ^{29}Si-^{1}H and ^{27}Al-^{1}H double-resonance NMR. American Mineralogist, 94, 395-398.

874 Xue, X., Kanzaki, M., 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts:
875 Constraints from ^{1}H and ^{29}Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. Geochimica et
876 Cosmochimica Acta, 68, 5027-5057.
877 Xue, X., Kanzaki, M., 2008. Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside-anorthite
878 join: A comprehensive one- and two-dimensional ^{1}H and ^{27}Al NMR study. Geochimica et
879 Cosmochimica Acta, 72, 2331-2348.
880 Young, R.W., Duffy, J.A., Hassall, G.J., Xu, Z., 1992. Use of optical basicity concept for determining
881 phosphorous and sulfur slag metal partitions. Ironmaking Steelmaking, 19, 201-219.
882 Zavel'sky, V.O., Bezmen, N.I., Zharikov, V.A., 1998. Water in albite glasses: OH-groups, isolated
883 molecules, and clusters. Journal of Non-Crystalline Solids, 224, 225-231.
884 Zeng, Q., Nekvasil, H., Grey, C.P., 2000. In support of a depolymerization model for water in sodium
885 aluminosilicate glasses: Information from NMR spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta,
886 64, 883-896
887 Zhang, Y.X., 1999. H_2O in rhyolitic glasses and melts: Measurement, speciation, solubility, and
888 diffusion. Rev. Geophys. 37, 493–516.
889 Zhang, Y., Stolper, E.M., Wasserburg, G.J., 1991. Diffusion of water in rhyolitic glasses. Geochimica et
890 Cosmochimica Acta, 55, 441-456.
891 Zhang, Y., Stolper, E.M., Ihinger, P.D., 1995. Kinetics of the reaction $H_2O + O = 2OH$ in rhyolitic and
892 albitic glasses – preliminary results. American Mineralogist, 80, 593-612.
893 Zhang, Y., Belcher, R., Ihinger, P.D., Wang, L., Xu, Z., Newman, S., 1997. New calibration of infrared
894 measurement of dissolved water in rhyolitic glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 3089-
895 3100.
896 Zhang, M., Salje, E.K.H., Carpenter, M.A., Wang, J.Y., Groat, L.A., Lager, G.A., Wang, L., Beran, A.,
897 Bismayer, U., 2007. Temperature dependence of IR absorption of hydrous/hydroxyl species in
898 minerals and synthetic materials. American Mineralogist, 92, 1502-1517.

899 Zotov, N., Keppler, H., 1998. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate
900 glasses. American Mineralogist, 83, 823-834.
901

902

903 **FIGURE CAPTIONS**

904

905 **Figure 1.** Comparison between mol fractions of molecular water observed by FTIR spectroscopy and
906 values derived from the optimization procedure used to calculate the equilibrium constants
907 $LogK_9^{Temkin\text{-}ionic}$ and $LogK_1^{autonionization.}$ The analytical errors are estimated to be 15% at most, mainly
908 reflecting the uncertainties due to the choice of baseline for collected absorption peaks. The model
909 errors can be larger, in part because the used fictive temperatures might be lower than glass
910 transition temperatures derived from measurements of bulk properties. See Appendix for source of
911 data

912

913 **Figure 2.** Comparison between model predictions and independent NMR data for water speciation
914 (Xue and Kanzaki, 2004; 2008) that were not part of the model calibration database. Empty symbols
915 denote original NMR estimates, whereas filled ones represent model outcomes. Nominal NBO/Ts
916 refer to the anhydrous melt formula.

917

918 **Figure 3.** Patterns of water dissociation products vs. total amount of hydrogen. Water speciation
919 resulting from water autoprotolysis (eqn. 1) in silicate melts either as ionic products of the
920 dissociation (H^+ and OH^-, panel *a*), or recombined as IR-detectable species (in panel *b* OH^{FTIR} is
921 obtained by summing up OH^- and T-OH groups), for two different compositions and for different
922 temperatures.

923

924 **Figure 4.** Panel a) displays the ratio between IR-related species, not very different for the two melt
925 compositions. Panel b) shows the water FTIR-like speciation at 500°C and 400°C, corresponding to T_g
926 of rhyolite with 2 wt% H_2O) and basalt with 3.5 wt% H_2O (500°C) and rhyolite with 4wt% H_2O
927 (400°C), based on the Giordano et al. (2008) model.

928

929 **Figure 5:** Panel a) Relative proportions of molecular water (H_2O) ad its ionic dissociation products,
930 H^+, and OH^- along the join SiO_2-$NaAlSiO_4$ (Malfait, 2009), who studied samples in the 0.083-0.5
931 Al/[Al+Si] range and for water contents between 0.54 and 0.93 wt%. Total water contents are 1 wt%
932 (black lines), 0.75 wt% (blue lines) and 0.5 wt% (red lines). Computations were performed at 500°C,
933 which is grossly representative of the glass transition along the whole binary range for the studied
934 water contents. Note that samples from Malfait (2009) were quenched down to 60°C. Relative
935 proportions are given with respect to hydrogen. Panel b) Plot of the Al/[Al+Si] compositional ratio vs.
936 the O^0/O^- ratio, which is a measurement of the extent of polymerization computed at the Temkin-
937 ionic level via equation 4. Variations are shown for the three modeled water contents

938

939 **Figure 6** Patterns of melt viscosity, polymeric and water dissociation quantitities vs. melt water
940 content. Plots of the viscosity of hydrous rhyolitic and basaltic melts (panel a; calculated as in
941 Giordano et al., 2008), O^0/O-. i.e., the extent of polymerization (eqn. 7; panel b) and water
942 dissociation, as described by reaction (1) (panel c and d, respectively). At low SiO_2 content (basalt)
943 the amphoteric behavior is such that the extent of depolymerization and the decrease of viscosity are
944 limited upon addition of water. The effect also emerges in the H^+/OH^- diagrams. Panel c considers
945 completely dissociated species (eqn. 9), from polymeric treatment; panel b deals with effective
946 species from autoionization of water on a molality basis.

947

948

949 **APPENDIX**

950

951 The adopted database is reported in Table A1. We considered all the available data from the pertinent
952 literature. The equilibrium temperature for water speciation was taken as the fictive temperature of
953 the sample, thus assuming coupling of melt structure and water species relaxations. The fictive
954 temperature should be in principle that temperature at which the equilibrium configuration of the
955 liquid is quenched at glass transition, because of the kinetic barrier separating relaxed and unrelaxed
956 behavior. Usually, the fictive temperature is based upon viscous relaxation of the liquid sample
957 (Dingwell and Webb, 1990). However, different authors adopt the apparent temperature of
958 equilibrium for water interconversion species (Zhang et al., 1991; 1995; 1997; Ihinger et al., 1999).
959 Nevertheless, water re-equilibration can occur below glass transition, and the apparent temperature
960 of water equilibrium can be lower than the fictive temperature for glass transition (Le Losq et al., in
961 prep.). These differences are possible sources of bias, that sum up to uncertainties deriving from
962 different measurement techniques (*in situ* vs. quench) and due to the change of absorption
963 coefficients with temperature (Nowak and Behrens, 2001). Combination of these uncertainties may
964 heavily affect the proportions of water species H_2O_{mol} and OH^{FTIR}.

965

966

Figure 1
Click here to download high resolution image

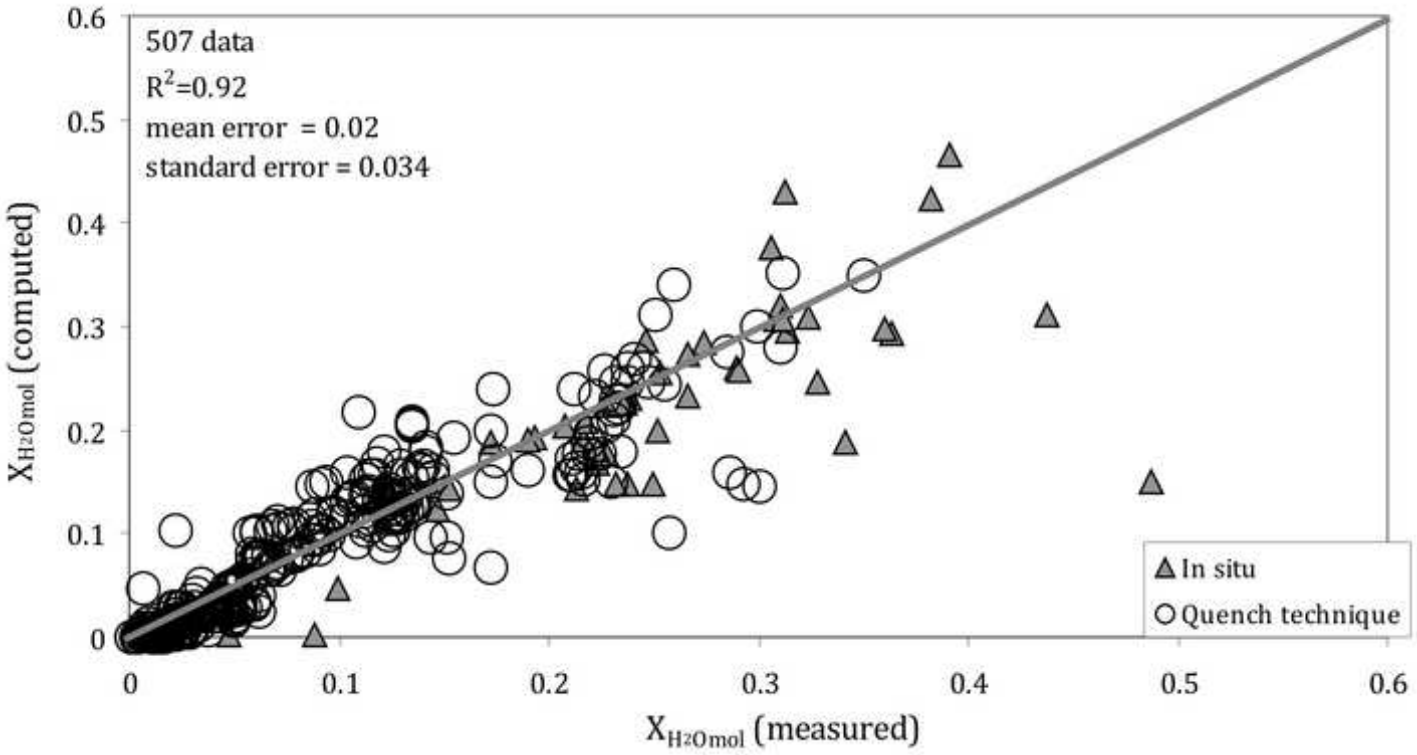


Figure 2
Click here to download high resolution image

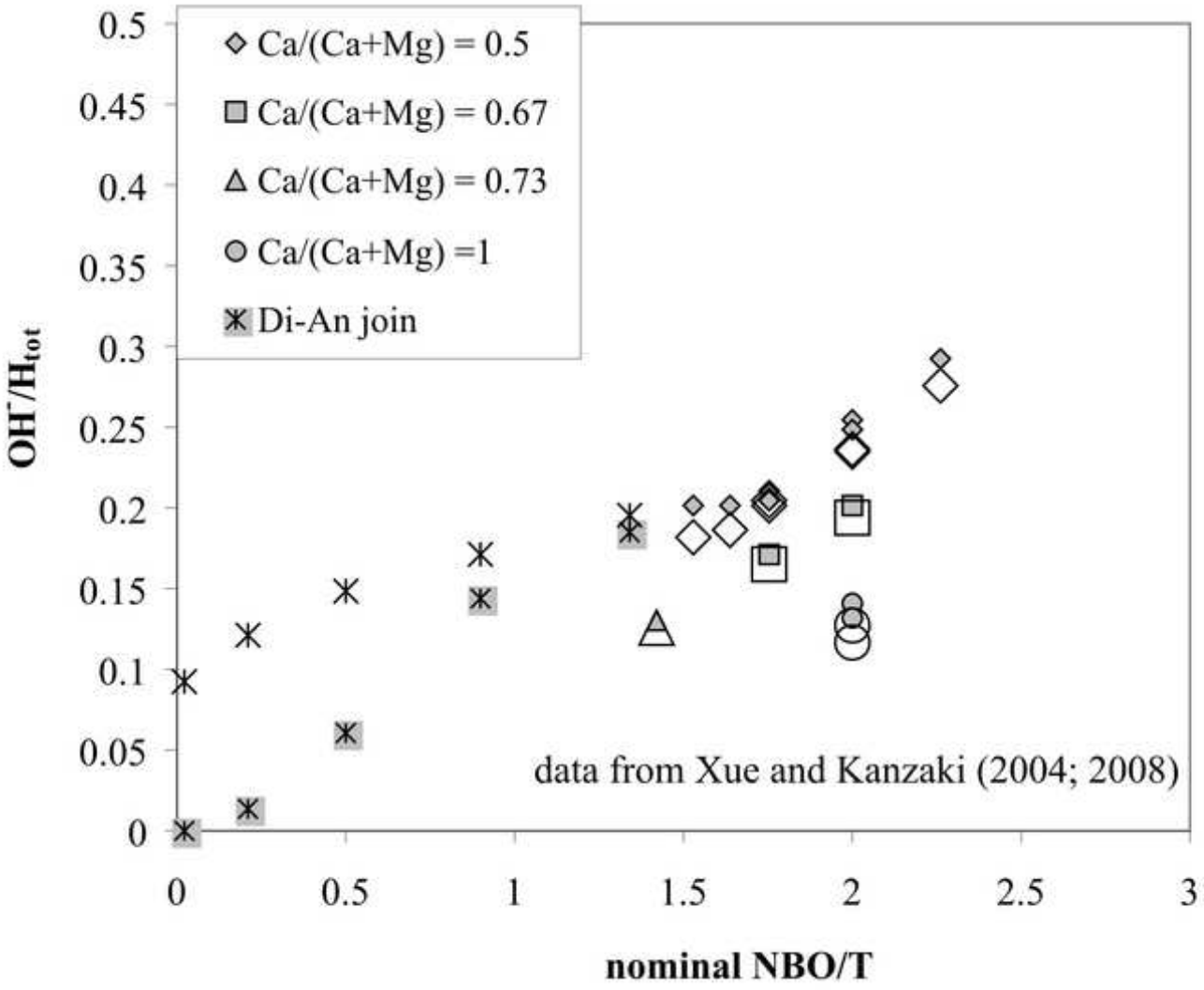


Figure
Click here to download high resolution image

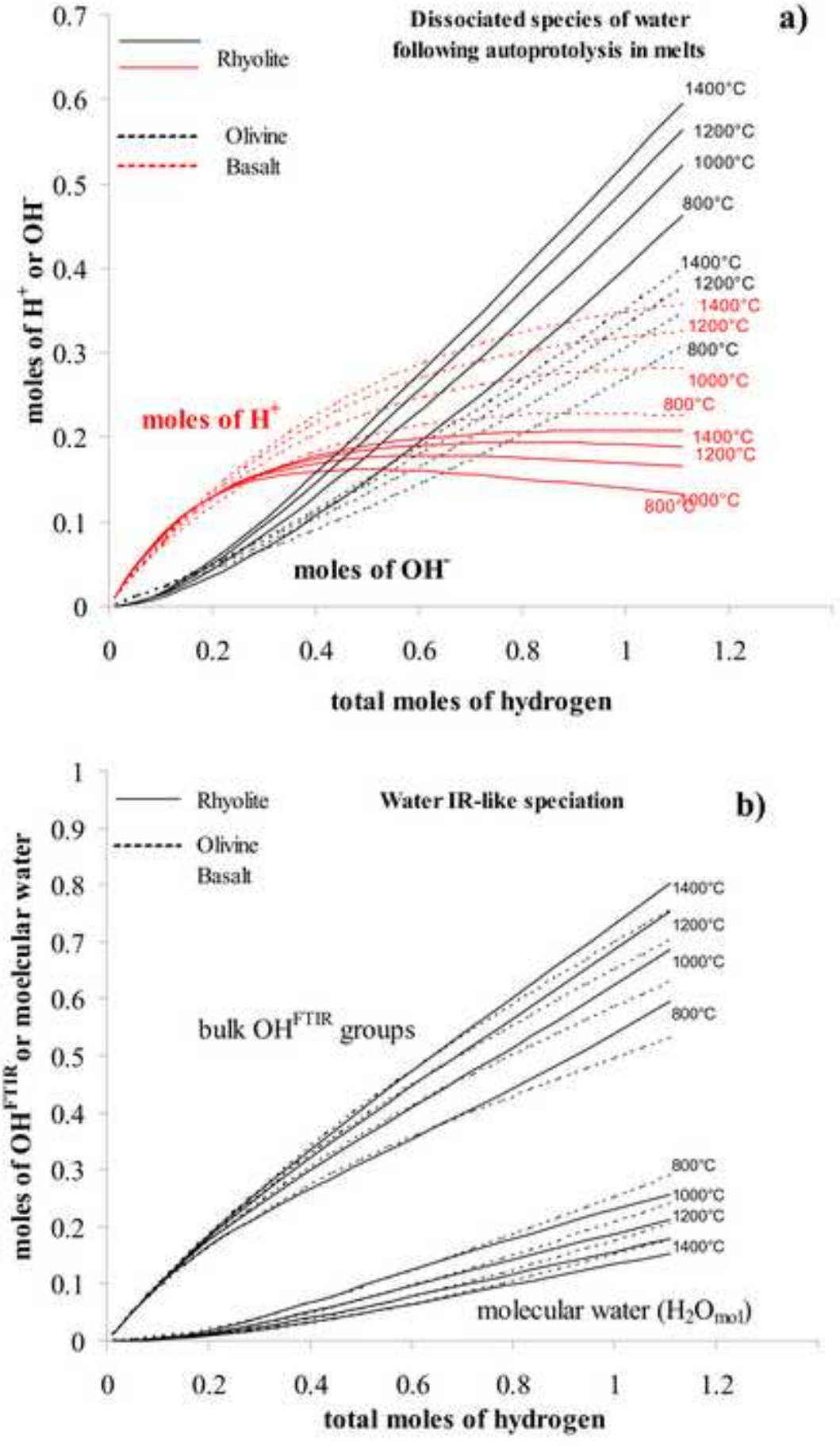


Figure 4
Click here to download high resolution image

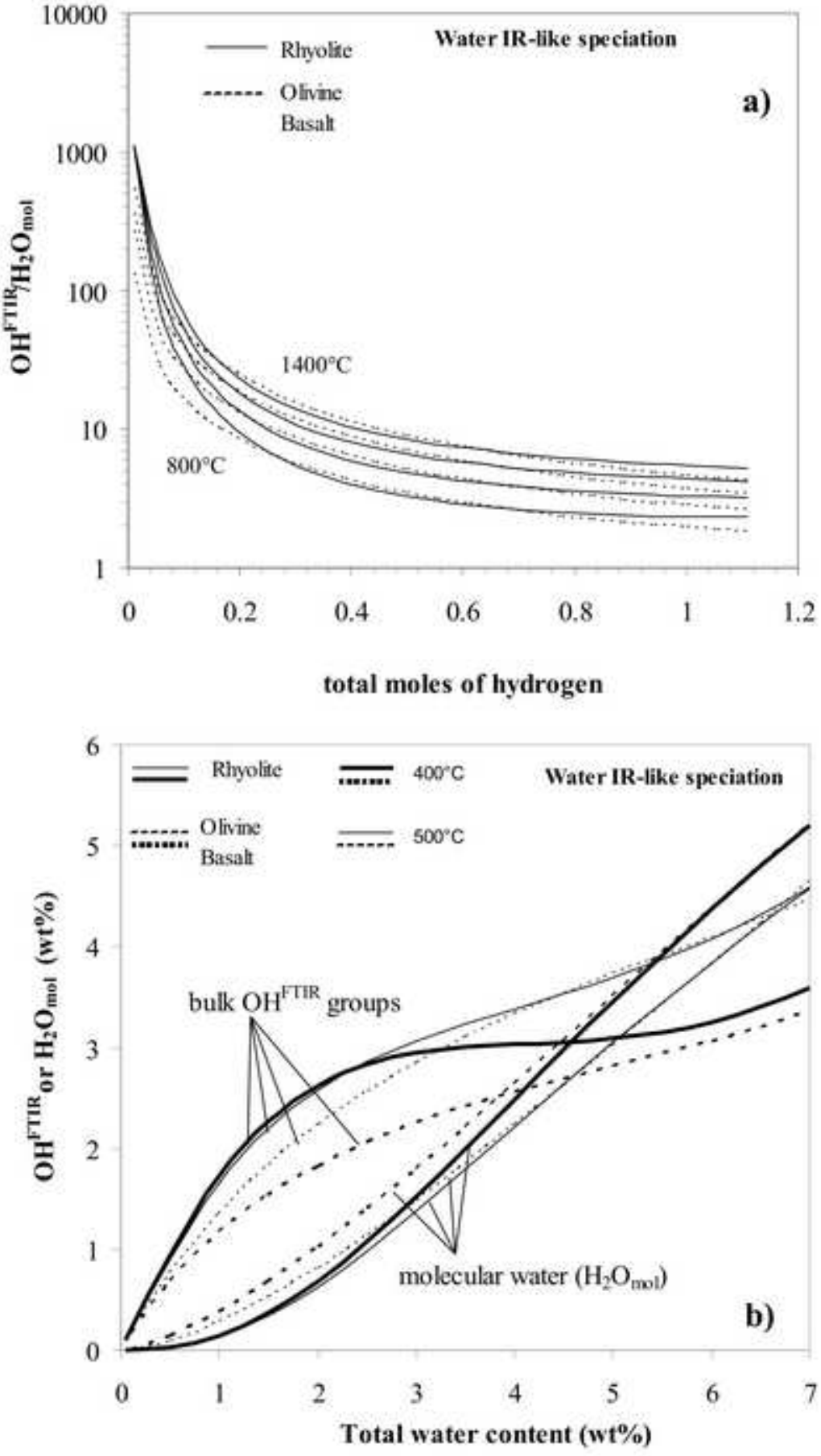


Figure 5
Click here to download high resolution image

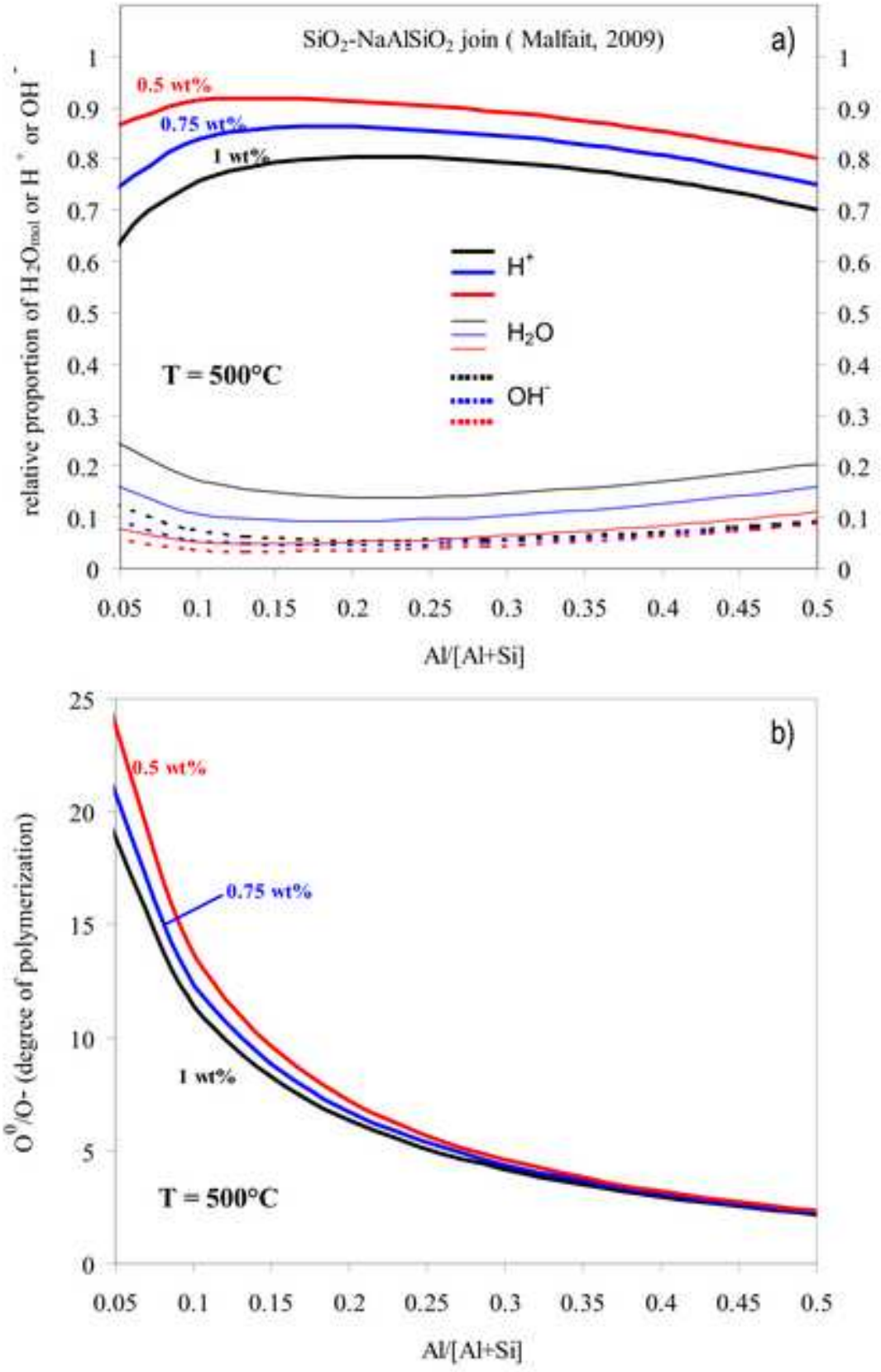


Figure 6
Click here to download high resolution image

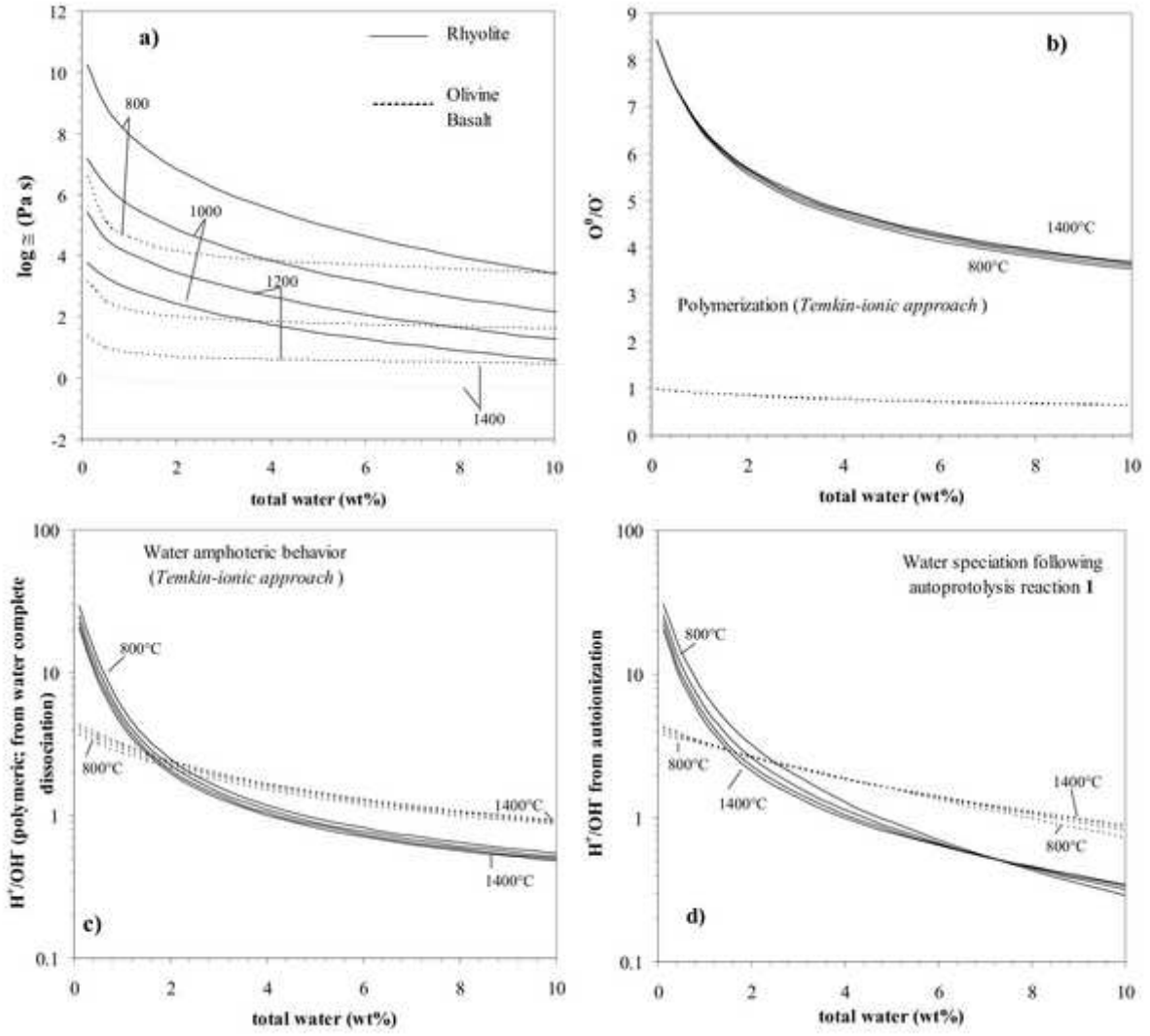


Table 1 (main text)
Click here to download Table: Table1_12may2012.doc

Table 1: Arrhenius coefficients of $K_1^{autoionization}$ and K_{MV+} relations entering equation 11

M	a (K_{MV^+})	b (K_{MV^+})
Ti^{4+}	3.910	0
Fe^{2+}	1.528	-4884.38
Mn^{2+}	1.528	-4884.38
Ca^{2+}	-1.200	0
Mg^{2+}	-1.500	0
Na^+	-2.714	707.26
K^+	-2.795	707.26

	a	b
$K_1^{autoionization}$	4.359	-3629.69

Table A1 (appendix)
Click here to download Table: TableA1_12may2012.doc

Table A1: Constitution of the adopted database(507 data from FTIR-based determinations of water speciation).

Melt composition	*T_g range* (°C)	*H_2O range* (wt%)	*Technique*	*Source of data*
Rhyolite	300-900	1.13–12.71	In situ	Sowerby and Keppler (1999)
Peraluminous Sodium Silicate	347-855	7.59–8.65	In situ	Shen and Keppler (1999)
Rhyolite	500-800	1.26–5.41	Quench	Nowak and Behrens (2001)
$(Na,K)AlSi_3O_8$	422-515	5.04–6.08	Quench	Romano et al. (1995)
Rhyolite	403-550	0.18-1.80	Quench	Zhang et al. (1991)
Rhyolite-Albite	500-600	0.76–2.29	Quench	Zhang et al. (1995)
Rhyolite	260-692	0.75–5.50	Quench	Zhang et al. (1997)
Rhyolite	403-600	0.44–4.72	Quench	Ihinger et al. (1999)
$Na_{0.39}K_{0.31}Al_{0.69}Si_{3.31}O_8$	332-634	1.00–7.89	Quench	Behrens and Nowak (2003)
Dacite	480-590	1.41–2.52	Quench	Liu et al. (2004)
Andesite	544-764	0.83–7.97	Quench	Botcharnikov et al. (2006)
Rhyolite	351-754	0.76–4.11	Quench	Hui et al. (2008)
$Na_2O{\cdot}4SiO_2$ $Na_2O{\cdot}6SiO_2$	200-320	1.02–6.78	Quench	Behrens and Yamashita (2008)

A-6 : On the speciation and amphoteric behavior of water in aluminosilicate melts and glasses : High-Temperature Raman spectroscopy and reaction equilibria

Charles Le Losq, Roberto Moretti, Daniel R. Neuville
Submitted to European Journal of Mineralogy

Abstract :

Combining the Raman spectroscopy method to theoretical considerations allow us to refine knowledge about the water incorporation into the structure of aluminosilicate melts and glasses. Raman spectroscopy allows quantifying both the water concentration and speciation. It particularly highlights the existence of OH groups differently bonded to (Si,Al) network formers or $M^{+/2+}$ charge compensating / network modifying cations, thus confirming previous results obtained by NMR spectroscopy for instance. *In situ* experiments using Raman spectroscopy on basalt, rhyolite and albite melts shows that the water speciation is profoundly affected by temperature, and that the amphoteric behavior of water drives its diffusion and exsolution processes.

On the speciation and amphoteric behavior of water in aluminosilicate melts and glasses: High-Temperature Raman spectroscopy and reaction equilibria

Charles Le Losq[1], Roberto Moretti[2,3], Daniel R. Neuville[1]

[1] *Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, CNRS-IPGP, Université Paris Diderot-Paris VII, Pres Paris Sorbonne Cité 1 rue Jussieu 75005 Paris, France*

[2] *Dipartimento di Ingegneria Civile, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via Roma 29, 81031 Aversa (CE), Italy*

[3] *Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, sezione Osservatorio Vesuviano, Via Diocleziano 328, 80124 Napoli, Italy*

Running title: *HT Raman study of water in silicate melts and glasses*

Abstract – Combining the Raman spectroscopy method to theoretical considerations allow us to refine knowledge about the water incorporation into the structure of aluminosilicate melts and glasses. Raman spectroscopy allows quantifying both the water concentration and speciation. It particularly highlights the existence of OH groups differently bonded to (Si,Al) network formers or $M^{+/2+}$ charge compensating / network modifying cations, thus confirming previous results obtained by NMR spectroscopy for instance. *In situ* experiments using Raman spectroscopy on basalt, rhyolite and albite melts shows that the water speciation is profoundly affected by temperature, and that the amphoteric behavior of water drives its diffusion and exsolution processes.

Keywords: Raman spectroscopy, silicate melts, glasses, water speciation

1. Introduction

Silicate melts are materials of primary importance in Earth sciences as well as glass-making industry. They represent the liquid portion of magmas, and control heat and mass transfers at all scales throughout the whole geological history of our planet. An important issue is the understanding of the role played by the water component on their rheological and thermodynamic properties. Water is in fact the major volatile component dissolved in magmas and its low density and high solubility greatly affect their transport and physico-chemical properties (e.g., Burnham, 1975; Carroll and Holloway, 1994; Spera, 1999). A well-observed effect due to water impact on volcanic activity is the great difference between eruptions involving basaltic (silica-poor) and rhyolitic (silica-rich) magmas. Indeed, the low viscosity (~10^{2-3} Pa.s) of basalts at eruptive temperature (~1200 °C) allows them to loss easily gas bubbles (mainly H_2O), while degazing of highly viscous rhyolitic magmas (~10^{6-9} Pa.s near ~900 °C) form foams in volcanic conduits that can lead to explosive eruptions.

Therefore, understanding the interplay between melts viscosity/structure and dissolved water is of prime importance in order to better understand magma degassing, evolution and fragmentation.

It is usually inferred that water breaks bonds within the tetrahedral network, depolymerizing the melts, and leading to viscosity decrease (Fig.1, Richet and Lejeune, 1996; Whittington et al., 2001, 2004, 2009; Mysen and Richet, 2005 and references therein). However, water plays a tricky role on melt properties, depending on the water content, speciation and melt chemistry. Two different forms of water are commonly assessed to cohabit in melts and glasses: molecular water (hereafter denoted as H_2O_{mol}) and hydroxyl groups (OH; Walrafen, 1975; Stolper, 1982). Available FTIR and NMR studies have shown that these species do not affect melt structure and properties in the same way (Mysen and Richet, 2005; Malfait and Xue, 2010a,b). Furthermore, water speciation depends on temperature, pressure, and water concentration of melts (Stolper, 1982; Nowak and Behrens, 1995; Sowerby and Keppler, 1999; Mysen and Richet, 2005; Xue and Kanzaki, 2004, 2008). Several lines of evidences display a dual behaviour of water that depends on the bulk melt composition. In silicic melts, water is among strongest network modifiers breaking the silicate network (Zeng et al., 2000). Contrary to that, water tends to stabilize the silicate network of depolymerized melts (such as basalts) by complexing metal cations, thus subtracting them from their role of network modifiers. This points to the amphoteric behavior of water in melts (Fraser, 1977; Xue and Kanzaki, 2004; Moretti, 2005) and thus water autonionization. Recently, strong NMR spectroscopic evidence has been provided for the existence of '*free*' hydroxyl OH^- (Xue and Kanzaki, 2004, 2008; Xue, 2009), i.e., groups not covalently linked to network-forming cations T (Si or Al) but associated with network-modifier cations (Na, K, Mg, Ca…). Their existence has long been argued to explain *i*) water solubility (Fraser, 1977; Mysen and Richet, 2005 and references therein), *ii*) Raman spectra of alkali-silicate systems

(Mysen, 1998; Mysen and Cody, 2005), *iii*) high water diffusivity in andesite melts (Behrens et al., 2004) and *iv*) iron redox state in hydrous melts (Moretti, 2005). Recent modeling of melt reactivity based on an ionic-polymeric approach (Moretti, 2005; Moretti et al.; 2012) allows computing OH groups that are bonded to tetrahedron-forming cations (Si^{4+} and Al^{3+}) or to metal cations (network modifiers, such as Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}).

It is also worth noting that the existence of such '*free*' hydroxyls in melts has a counterpart in hydrous minerals, where several of these bands can be distinguished, and each specific OH-stretching frequency can be associated with a particular cationic environment (Novak, 1974 and references therein). On the other hand, in melts and glasses, no consensus exists hitherto about OH and H_2O_{mol} linkages to the silicate network when looking for the OH-stretching region in FTIR or Raman spectra near 3600 cm^{-1}, despite the several hypotheses for Raman band attribution in this region. We ascribe this limit to the chosen procedures for band deconvolution, aimed at its best mathematical fit by allowing peaks frequencies in the 3000-4000 cm^{-1} region to shift considerably in order to reproduce the observed band shape. Furthermore, hydrogen bonding affects the entire spectral region (Holtz et al., 1996; Mysen, 1998), limiting present knowledge on how, and to which extent, different hydroxyl groups are connected to the silicate network depending on melt chemistry. Consequently, this strong uncertainty on species determination results in a poor attribution of absorption bands to specific OH-stretching modes in the high-frequency region (3000-4000 cm^{-1}).

The difficulties are accentuated particularly for IR spectra that show nearly continuous and unresolved absorption in the region of interest, particularly in high temperature (HT) *in situ* analyses (Keppler and Bagdassarov, 1993; Shen and Keppler, 1995; Nowak and Behrens, 1995; Sowerby and Keppler, 1999). On the other hand, HT *in situ* Raman analyses (e.g.,

187 Frantz et al., 1993; Holtz et al., 1996; Mysen, 1998; Mysen, 2010; Mysen et al., 2011) appear
188 to be the best tool for exploring the 3000-4000 cm^{-1} region.

189 In this paper, we report on a preliminary assessment and interpretation of water speciation
190 in glasses and melts, by interpreting Raman spectra acquired on samples at both room- and
191 high-temperature conditions within the framework of the ionic-polymeric model of water
192 speciation. These results show that the temperature firstly drives water speciation
193 equilibriums. We will also see that melts chemistry affect water speciation, and its amphoteric
194 behavior.

195

196 **2. The amphoteric behavior of water**

197 Observation of differently bonded OH groups by Xue and Kanzaki (2004, 2008) for
198 instance implies that OH interactions within the melt network are driven by different
199 reactions. The following equations can be considered as taking place within the silicate melt
200 network, with M representing network modifiers and Si and Al being among network
201 formers:

202

203 $$Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2\ Si\text{-}OH\ , \quad (1)$$

204 $$Si\text{-}O\text{-}Al + H_2O_{mol} \Leftrightarrow Si\text{-}OH + Al\text{-}OH\ , \quad (2)$$

205 $$Al\text{-}O\text{-}Al + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2Al\text{-}OH\ , \quad (3)$$

206 $$M\text{-}O\text{-}M + H_2O_{mol} \Leftrightarrow 2M\text{-}OH\ , \quad (4)$$

207 $$Si\text{-}O\text{-}M + H_2O_{mol} \Leftrightarrow Si\text{-}OH + M\text{-}OH\ . \quad (5)$$

208 $$Al\text{-}O\text{-}M + H_2O_{mol} \Leftrightarrow Al\text{-}OH + M\text{-}OH. \quad (6)$$

209

210 Application of the "Al avoidance" principle (e..g, Loewenstein, 1954; Malfait, 2009; Malfait
211 and Xue, 2010a) could lead to dismissing reaction 3, at least in some systems. The occurrence

of reactions 4-6 was already suggested on the basis of previous NMR (Xue and Kanzaki, 2004; 2008) and water diffusion (Behrens et al., 2004) studies, as well as early water solubility (chapter 14 of Mysen and Richet, 2005 and refs. therein) and Raman studies (Mysen and Virgo, 1986a,b). Such reactions show that part of water dissolved in melts and glasses does not contribute to melt depolymerization, as instead occurs for reactions 1-3. Therefore, formation of "free" OH groups non-associated to the silicate network limits the network modifying behavior of metal cations by complexing them. This results from the amphoteric nature of H_2O, which can be dissolved as an acid or a base depending on the melt/glass matrix's chemistry (Moretti, 2005; Moretti et al., 2012). In practice, water amphoteric behavior in melts demands dissociation of H_2O molecules into H^+ and OH^- ions, same as for water as a liquid solvent, i.e.:

$$H_2O_{mol} \Leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad (7)$$

Moretti et al. (2012) have revised the approach of Moretti (2005) and calibrated the autoprotolysis equation (7) in silicate melts by adopting an ionic-polymeric approach to silicate melts. The calibration database is given by the FTIR-based water speciation in molecular water (H_2O_{mol}) and indifferentiated OH groups. Moretti et al. (2012) show that i) H^+ and OH^- may recombine to form H_2O_{mol}; ii) OH^- are associated with network modifiers (M-type cations), whereas H^+ can be linked to non-bridging oxygens (O^-, Mysen and Richet, 2005 and refs. therein) to form T-OH groups (with T = Si,Al) as follows:

$$T\text{-}O^- + H^+ = Si\text{-}OH\ , \qquad (8)$$

$$M^+ + OH^- = M\text{-}OH\ , \qquad (9)$$

The Arrhenius dependence for water dissociation, eqn. 7, has the form (Moretti et al., 2012):

237

238 $\log K_{10} = 4.359 - 3629.59/T$, (10)

239

240 and testifies for a strong control of temperature on the equilibrium constant, stronger than
241 chemical effects due to the silicate matrix composition. This equilibrium implies a strong
242 dependence of H_2O/OH speciation on temperature, consistent with FTIR data. Several studies
243 (Mysen and Virgo, 1986a,b; Holtz et al., 1996; Efimov and Pogareva, 2006) have shown that,
244 in both IR and Raman spectra, the 3600 cm^{-1} band records the signal of T-OH and M-OH
245 groups, as well as OH groups vibrating within H_2O molecules. Therefore, the Raman signal
246 near 3600 cm^{-1} should reveal the occurrence of equations 7, 8 and 9.

247

248 **3. Experimental Methods**

249 *3.1 Analytical Techniques*

250 In addition to Raman spectra available from the literature (Behrens et al., 2006; Le
251 Losq et al., 2012a), a complete set of glasses of basaltic, albitic and rhyolitic compositions
252 was characterized (Table 2). Raman spectra of these samples were recorded using a triple
253 grating Raman spectrometer T64000 Jobin-Yvon® equipped with a confocal system, a 1024
254 CCD (Charge-Couple Detector) cooled by liquid nitrogen and an Olympus® microscope. The
255 optimal spatial resolution allowed by the confocal system is 1-2 μm^2 with a x100 Olympus®
256 objective, and the spectral resolution is 0.7 cm^{-1}. A Coherent® laser 70-C5 Ar^+, having a
257 wavelength of 514.532 nm, is used as the excitation line. Samples are excited with a laser
258 power of 20 to 250 mW.

259 For high-T *in situ* studies, we have used the set-up reported in the picture of Figure 2,
260 consisting of a platinum string furnace (Mysen and Frantz, 1992) aligned to a Mitutoyo® lens
261 for Raman acquisition. The furnace is composed of a $Pt_{90}Rh_{10}$ rod (1mm diameter), crossed

262 by a current of intensity I and perforated in its centre (diameter of the hole: 200 to 500 mm).
263 The finely powdered glass sample is loaded into the central hole. Then, heating occurs in air,
264 without any confining pressure. Current intensity can be converted in temperature by means
265 of calibration against the melting point of components such as NaCl or $CaSiO_3$ (Neuville and
266 Mysen, 1996; Neuville et al., 2008a).
267
268 *3.2 Spectral treatment*
269 Acquired spectra have firstly been corrected for temperature and excitation line effects
270 (see Neuville and Mysen [1996] and Le Losq et al. [2012a] for the correction, and Shucker
271 and Gammon [1970], Long [1977] and Galeener [1978] for its theoretical grounds). This
272 correction precedes baseline subtraction and spectra deconvolution, and allows comparing
273 spectra taken with different incident excitation lines, or/and to compare spectra acquired at
274 different temperatures, such as in the case of *in situ* measurements.
275 On corrected spectra, different bands are observed, arising from stretching and bending
276 vibrations of melts and glasses' molecules (Fig. 3). Raman interaction of light with the silicate
277 network, composed of covalently bonded entities (e.g., SiO_4 tetrahedra, Fig. 1), yields
278 stretching and bending vibrations at frequencies typically comprised between 20 and 1500
279 cm^{-1} (low frequency region; Mysen et al., 1980b, 1982; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984;
280 McMillan et al., 1992; Neuville and Mysen, 1996; Neuville, 2006; Neuville et al., 2008b; Le
281 Losq and Neuville, 2012). On the other hand, H_2O molecules and OH groups dissolved in
282 melts and glasses are characterized by stretching vibrations of O-H giving a signal between
283 3000 and 4000 cm^{-1} (high frequency region; Walrafen, 1975; Walrafen and Samantha, 1978;
284 Mysen et al., 1980a, Mysen and Virgo, 1986a,b, McMillan and Remmele, 1986, Holtz et al.,
285 1996; Chabiron et al., 2004; Behrens et al., 2006; Mercier et al., 2010; Le Losq et al., 2012).
286 Therefore, the low frequency part of Raman spectra can be used as a fingerprint for glass/melt

connectivity and structure, hence composition (Mysen et al., 1980, 1982b; McMillan, 1984; McMillan et al., 1992). Features of the low frequency region are not significantly affected by water concentration, unless it exceeds 6 wt% (Le Losq et al., 2012). Indeed, they are essentially determined by the network former content (in terms of corresponding oxide components, SiO_2 and Al_2O_3, Fig. 1) and the network connectivity (Mysen et al., 1982; McMillan, 1984). On the other hand, the shape of the high frequency envelope strongly depends on the amount of dissolved water. In particular, the water-envelope is the higher and wider the larger the water concentration (Le Losq et al., 2012a).

3.3 Determination of the water concentration

In order to determine dissolved water concentration of glasses, Le Losq et al. (2012a) have set up an internal calibration independent of acquisition conditions and of glass chemistry. They defined the ratio $R_{w/s}$ between the area of the "silicate" region, A_s (wavenumber range is between 20 and 1500 cm^{-1}), and the area of the "water" region, A_w (wavenumber range is between 3000 and 4000 cm^{-1}). $R_{w/s}$ is thus equal to A_w/A_s. To determine this ratio, a spline cubic baseline is firstly constrained by using zones devoided of signal and valleys of minimum between peaks (both identified as Background Interpolation Regions, or BIRs) along the Long-corrected spectra (see examples for basaltic, rhyolitic and albitic glasses in Fig. 4). BIRs location depend on melt chemistry, and allow to take into account the cross-sections changes of the 500 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} modes as a function of glass/melt composition. After background subtraction a compositional independent relationship between the $R_{w/s}$ ratio and the concentration of water in glasses can be obtained (Le Losq et al., 2012a). A unique calibration can be proposed over a broad compositional range (basalt to rhyolite) to calculate the water content in glass from the $R_{w/s}$ ratio in corrected

311 Raman spectra. Figure 3 shows an example of BIRs' location and baseline subtraction for an
312 albitic glass (Fig 3,, see Le Losq et al., 2012a for further details).
313
314 *3.4 Determination of water speciation and Raman band assignment*
315 Water speciation can be determined by deconvolution of the Raman water signal
316 between 3000 and 4000 cm^{-1}. Eight OH-stretching contributions in glasses can be
317 distinguished, corresponding to H_2O_{mol}, T-OH, M-OH, i.e., molecular water, hydroxyl groups
318 linked to network formers (Si, Al, P etc…) and hydroxyl groups linked to network modifiers
319 (Mg, Ca, Na , K, etc…) (see APPENDIX). Using a large set of hydrous glasses, we
320 determined that these eight peaks are situated at 3268 ± 18, 3423 ± 13, 3506 ± 12, 3590 ± 8,
321 3630 ± 5, 3661 ± 5 and 3690 ± 6 cm^{-1} (Le Losq et al., 2012b). They are determined,
322 respectively, by: 1) water molecular stretching with strong hydrogen bonds, 2) symmetric
323 stretching of OH in H_2O_{mol}, 3) asymmetric stretching of OH in H_2O_{mol}, 4) OH stretching in
324 H_2O_{mol} entities interacting with the network modifiers: H-**OH**···MO (with M: Ca, Mg, Na
325 K…), 5) stretching of OH in T-**OH**···XO entities (with T:Si,Al and
326 X:Si,Al,Ca,Mg,Na,K,H…), 6) stretching of "free" OH, i.e., not associated with the silicate
327 network and either completely free, or complexed by metal cations (M**OH**), and 7-8)
328 stretching of OH only bonded to network formers (T-**OH** stretching, with T=Si,Al), not
329 interacting through hydrogen bonds with other surrounding cations.
330 Deconvolution of the water band of Raman spectra with these eight bands was
331 performed using the quasi-Newton algorithm based on the non-linear least square
332 minimization method (Tarantola, 2005; Le Losq and Neuville, 2012). This algorithm is
333 initialized with the processed spectral data, their errors, and the chosen fitting model, which in
334 our case is the sum of different Gaussian bands (Mysen et al., 1982), each carrying along
335 appropriate starting values of characteristic parameters and estimate of related uncertainties.

Parameter uncertainties and data errors are accounted for into the least square minimization criterion by using the step-by-step quasi-Newtonian algorithm. For each peak, values of frequency, FWMH and intensity, and related uncertainties, were the same for all spectra. In particular, adopted uncertainties, which have been constrained by *in situ* observations, are -i) 20 cm^{-1} for the wavenumbers; -ii) up to 60 cm^{-1} for FWMH, depending on the considered band and -iii) maximum height of the water band for intensity, in order to have the less constrains as possible for this parameter.

An example of deconvolution of the water envelope is reported in Figure 5 for the hydrous basaltic, albitic and rhyolitic glasses at room temperature. Spectra deconvolution allows determining the Raman ratio H_2O_{mol}/SOH as $(A_{3268}+A_{3420}+A_{3510}+A_{3550})/(A_{3590}+A_{3630}+A_{3660}+A_{3690})$ (Fig. 6). This ratio does not provide a direct estimation of the true H_2O_{mol}/SOH because of different cross-sections of OH groups related to H_2O molecules or to the silicate network (Le Losq et al., 2012b). This results in a shift of the calculated Raman H_2O_{mol}/SOH ratios with respect to FTIR-based H_2O_{mol}/SOH ratios (Fig. 6). We will show in the following that the same shift is observed when the equilibrium constant of reaction 7, computed by using Raman speciation from our model, is compared to equation 10.

4. Results and discussion

The study of hydrous aluminosilicate melts through Raman spectroscopy allows the understanding of their structure, and the role water dissolution plays on it. By developing an opportune internal calibration, it is possible to show the existence of a chemical independent relationship between spectral and chemical ratios of water and glass proportions (Le Losq et al., 2012a). Background subtracted spectra are highly suited to assess the speciation of

dissolved water species, and thus to establish how relevant quantities, such as the H_2O_{mol}/SOH ratio (SOH representing the sum of all TOH and MOH related species), vary (Fig. 5,6). Despite water speciation has an intrinsic dependence on bulk chemistry in melts, FTIR and Raman data show that it is not the case in glasses (Fig. 6).

Figure 7 shows the comparison between the equilibrium constant of reaction 7 determined using the Raman data on albite, rhyolite and basalts glasses, and that based on the model of Moretti et al. (2012), i.e., equation 7. At parity of 1/T values, the model of Moretti et al. (2012) returns values of the equilibrium constant higher than those from Raman data. Therefore, it yields model-returned amounts of H_2O_{mol} are lower than those obtained from Raman data. This leads to an offset similar to that observed in figure 6, consistent with the fact that the model is based on FTIR-data. Nevertheless, the slope of the $\log K_{10}$ vs 1/T relationship is the same for Raman data and model computation (Fig. 7). Therefore, the model-based and the Raman-based equilibrium constants are in fairly good agreement, especially considering uncertainties in both assessments (i.e., model errors and uncertainties in the attribution of Raman spectral features). Obtained data thus confirm that equation 7 can be used to describe the speciation *versus* temperature relationship, and that Raman spectroscopy is more sensitive to H_2O_{mol} than T-OH and M-OH groups. Both approaches highlight that temperature strongly drives water speciation in melts. High temperature Raman spectroscopy experiments clearly show the strong differences between melts and glasses. At high temperature, the water band shape is modified by the appearance of T-OH related peaks around 3660 and 3700 cm^{-1}, particularly evident in depolymerized basaltic melts (Fig. 8). A strong decrease of contributions located below 3500 cm^{-1} is also observed, sometimes leading to the disappearance of any H_2O_{mol}-related signal between 3000 and 3500 cm^{-1}. The $R_{w/s}$ ratio also (not shown) decreases due to water loss upon heating. Observations suggest that, during heating, molecular H_2O is preferentially lost and OH groups strongly bonded to the glass

aluminosilicate network are promoted (Figs. 5,8).). Because experiments were performed in an open system, this effect can arise from the -i) temperature dependence of the H_2O_{mol}/OH speciation (Sowerby and Keppler, 1999) and -ii) decrease of water concentration essentially due to tle loss of molecular H_2O, thus yielding a relative enrichment in OH groups (Stolper, 1982). In both cases, it appears that at high temperature, thermal energy breaks hydrogen bonds, determining the relative increase of T-OH and M-OH vibrational modes intensities and the relative decrease of H_2O_{mol}-related modes (Figure 8). This behavior determines the negative 1/T-dependence of $\log K_{10}$ (Fig. 7).

Observed evolutions of Raman spectra during quench suggest that OH groups are quite mobile near or just above the glass transition temperature, in agreement with observations from Nowak and Behrens (1995) (Fig. 8). When decreasing the temperature, significant amounts of T-OH and M-OH groups reconvert to H_2O_{mol} (Figure 8), and reaction 7 shifts to left. This implies fast build-up of hydrogen bonds. Hydrogen bonding is responsible of the association into H_2O_{mol} of different T-OH and likely M-OH groups (Mysen, 1998; Holtz et al., 1996; Le Losq et al., 2012b), making H_2O_{mol} highly favored in glasses with respect to melts. The higher the temperature, the less the hydrogen interactions and the larger the relative proportion of OH species. This behaviour explains why the H_2O_{mol}/SOH ratio in glasses at room temperature is chemically independent, at first approximation at least (Figure 6). Temperature plays a first order role on the H_2O_{mol}/SOH ratio (Fig. 7,8), while chemistry affects it at the second order, mainly in the melt phase rather than in glass. As a result, speciation of water in melts must be studied *in situ*, at temperatures erasing hydrogen bonding effects and thus revealing ionic bonding of OH and H_2O_{mol} to the melt structure.

5. Conclusions and final remarks

410 The important geochemical and geophysical implications of water dissolution, from deep
411 mantle melting to magma fragmentation at a volcanic vent, warrant a detailed theoretical and
412 experimental examination of the speciation of water in silicate melts, particularly accounting
413 for the amphoteric behavior that water plays. We have shown in this paper that Raman spectra
414 can provide a complete picture of water dissolution in melts, including structural impacts of
415 water on the silicate network. It is possible with the provided method to identify the Raman
416 spectral background, and to isolate “silicate” and “water” regions of the spectrum. Because a
417 change in the silicate matrix chemistry produces modifications of the molecular vibrational
418 landscape, Raman inelastic diffusion processes naturally depend on glasses/melts'
419 compositions. This can be accounted using chemically dependent BIRs in order to define the
420 spectral background. As a result, after baseline subtraction it appears that Raman spectra of
421 glasses presenting different chemistry can be compared. Therefore, they can be used to
422 characterize water dissolution processes into them. Unraveling the quantitative information
423 carried by each molecule, in virtue of its Raman cross-section, allows a full retrieval of
424 dissolved water speciation.

425 In particular, this study demonstrates that quenching to a glass erases the high-temperature
426 speciation, as expected since Dingwell and Webb (1990). Fast build-up of hydrogen bonds
427 leads to a nearly chemical-independent re-equilibration of the H_2O_{mol}/OH ratio upon quench.
428 Moreover, high-temperature spectra show that OH groups are linked to the glass network by
429 means of different chemical mechanisms that depend on the bulk glass composition and that
430 disclose the amphoteric behaviour of water dissolved in melts. The latter implies a dual
431 behaviour of the water component, which may also limit melt depolymerization on water
432 addition. A multiple reaction scheme involving water species was then proposed, in
433 agreement with Raman band assignment and recent modelling results based on an ionic-
434 polymeric approach to silicate melts.

Acknowledgments

RM acknowledges funding by Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca via PRIN 2009.

References

Behrens, H., Roux, J., Neuville, D., and Siemann, M., 2006. Quantification of dissolved H_2O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. *Chemical Geology* 229, 96-112.

Behrens, H., Zhang, Y., and Xu, Z., 2004. H_2O diffusion in dacitic and andesitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 5139-5150.

Burnham, C. W., 1975. Water and magmas - Mixing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1077-1084.

Carroll, M. R. and Holloway, J. R., 1994. Volatiles in magmas. In: Ribbe, P. H. (Ed.), *Reviews in Mineralogy 30*. Mineralogical Society of America.

Chabiron, A., Pironon, J., and Massare, D., 2004. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 485-492.

Dingwell, D. B. and Webb, S. L., 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy* 2, 427-449.

Efimov, A. and Pogareva, V., 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, 198-217.

Fraser, D.G., 1977. Thermodynamic properties of silicate melts. In: *Thermodynamics in Geology* (Fraser, D.G., ed.), 301-325. D. Reidel Publishing Company.

Frantz, J. D., Dubessy, J., and Mysen, B. O., 1993. An optical cell for Raman spectroscopic studies of supercritical fluids and its application to the study of water to 500°C and 2000 bar *Chemical Geology* 106, 9-26.

462 Galeener, F. L. and Sen, P. N., 1978. Theory of the first-order vibrational spectra of
463 disordered solids. *Physical Review B* 17, 1928-1933.
464 Holtz, F., Bény, J. M., Mysen, B. O., and Pichavant, M., 1996. High-temperature Raman
465 spectroscopy of silicate and aluminosilicate hydrous glasses: Implications for water
466 speciation. *Chemical Geology* 128, 25-39.
467 Keppler, H. and Bagdassarov, N. S., 1993. High-temperature FTIR spectra of H_2O in rhyolite
468 melt to 1300 °C. *American Mineralogist* 78, 1324-1327.
469 Le Losq, C., 2012. *Étude des propriétés rhéologiques et thermodynamiques des*
470 *aluminoslicates d'alcalins fondus et vitreux: implications volcanologiques*. PhD
471 Thesis, IPGP/Université Paris VII.
472 Le Losq, C., Neuville, D. R., 2012. Effect of the Na/K mixing on the structure and the
473 rheology of tectosilicate silica-rich melts, *Chemical Geology*, In press.
474 Le Losq, C., Neuville, D., Moretti, R., and Roux, J., 2012a. Determination of water content in
475 silicate glasses using Raman spectrometry: implications for the study of explosive
476 volcanism. *American Mineralogist* 97, 779-790.
477 Le Losq, C., Moretti, R., Neuville, D. R., 2012b. Raman spectroscopy assessment of water
478 speciation in silicate melts at room and high temperature: implications for water
479 dissolution chemistry and exsolution microphysics. *Geochimica & Cosmochimica*
480 *Acta*. Submitted.
481 Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and
482 aluminates. *American Mineralogist* 39, 92-97.
483 Long, D. A., 1977. *Raman spectroscopy*, MacGraw-Hill, New York.
484 Malfait, W. J., 2009. The 4500 cm^{-1} infrared absorption band in hydrous aluminosilicate
485 glasses is a combination band of the fundamental (Si,Al)-OH and O-H vibrations.
486 *American Mineralogist* 94, 849-852.

487 Malfait, W. J. and Xue, X., 2010a. The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses:
488 Quantifying Si–OH and Al–OH abundances along the SiO_2–$NaAlSiO_4$ join by ^{1}H,
489 ^{27}Al–^{1}H and ^{29}Si–^{1}H NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 719-
490 737.
491 Malfait, W. J. and Xue, X., 2010b. The partial ^{1}H NMR spectra of Al–OH and molecular H_2O
492 in hydrous aluminosilicate glasses: Component-Resolved analysis of ^{27}Al–^{1}H cross
493 polarization and ^{1}H spin-echo MAS NMR spectra. *Solid State Nuclear Magnetic*
494 *Resonance* 37, 60-68.
495 McMillan, P., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts - applications and
496 limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist* 69, 622-644.
497 McMillan, P. and Remmele, R. L. J., 1986. Hydroxyl sites in SiO_2 glass: A note on infrared
498 and Raman spectra. *American Mineralogist* 71, 772-778.
499 McMillan, P. F., Wolf, G. H., and Poe, B. T., 1992. Vibrational spectroscopy of silicate
500 liquids and glasses. *Chemical Geology* 96, 351-366.
501 Mercier, M., Muro, A. D., Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O., and Mandeville, C. W.,
502 2010. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate
503 glasses and glass inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5641-5656.
504 Moretti, R., 2005. Polymerisation, basicity, oxidation state and their role in ionic modelling of
505 silicate melts. *Annals of Geophysics* 48, 583-608.
506 Moretti, R., Le Losq, C., and Neuville, D. R., 2012. The amphoteric behavior of water in
507 silicate melts from the point of view of their ionic-polymeric constitution. *Chemical*
508 *Geology* (Under Review).
509 Mysen, B. O., 1998. Interaction between Aqueous Fluid and Silicate Melt in the Pressure and
510 Temperatures Regime of the Earth's Crust and Upper Mantle. *Neues Jahrbuch fur*
511 *Mineralogie - Abhandlungen* 172, 227-244.

512 Mysen, B. O., 2010. Structure of H_2O-saturated peralkaline aluminosilicate melt and
513 coexisting aluminosilicate-saturated aqueous fluid determined in-situ to 800°C and ~
514 800MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4123-4139.
515 Mysen, B. O. and Cody, G., 2005. Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline
516 melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5557-5566.
517 Mysen, B. O., Kumamoto, K., Cody, G. D., and Fogel, M. L., 2011. Solubility and solution
518 mechanisms of C–O–H volatiles in silicate melt with variable redox conditions and
519 melt composition at upper mantle temperatures and pressures. *Geochimica et*
520 *Cosmochimica Acta* 75, 6183-6199.
521 Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., and Seifert, F. A., 1982. Curve-fitting of Raman
522 spectra of silicate glasses. *American Mineralogist* 67, 686-695.
523 Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1992. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic
524 temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the
525 temperature range 25-1475°C. *Chemical Geology* 96, 321-332.
526 Mysen, B. O. and Richet, P., 2005. *Silicate glasses and melts - Properties and structure*.
527 Elsevier B.V., Amsterdam.
528 Mysen, B. O. and Virgo, D., 1986a. Volatiles in silicate melts at high pressure and
529 temperature 1. Interaction between OH groups and Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+} and H^{+}.
530 *Chemical Geology* 57, 303-331.
531 Mysen, B. O. and Virgo, D., 1986b. Volatiles in silicate melts at high pressure and
532 temperature 2. Water in melts alon the join $NaAlO_2$-SiO_2 and a comparison of
533 solubility mechanisms of water and fluorine. *Chemical Geology* 57, 333-358.
534 Mysen, B. O., Virgo, D., Harrison, W. J., and Scarfe, C. M., 1980a. Solubility mechanisms of
535 H_2O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopy study.
536 *American Mineralogist* 65, 900-914.

537 Mysen, B. O., Virgo, D., and Scarfe, C. M., 1980b. Relations between the anionic structure
538 and viscosity of silicate melts - A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*
539 65, 690-710.
540 Mysen, B. O., Finger, L. W., Virgo, D., and Seifert, F. A., 1982. Curve-fitting of Raman
541 spectra of silicate glasses. *American Mineralogist* 67, 686-695.
542 Neuville, D. R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical*
543 *Geology* 229, 28-41.
544 Neuville, D. R. and Mysen, B. O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ,
545 high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAlO_2$. *Geochimica et*
546 *Cosmochimica Acta* 60, 1727-1737.
547 Neuville D.R. Cormier L., Flank AM, de Ligny D., Roux J. and Lagarde P. 2008a
548 Environment around Al, Si and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray
549 absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist* 93, 228-234.
550 Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., and
551 Massiot, D., 2008b. Structure of Mg and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR
552 and Raman spectroscopy investigations. *American Mineralogist* 83, 1721-1731.
553 Novak, A., 1974. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and
554 crystallographic data. *Structure and Bonding* 18, 177-216.
555 Nowak, M. and Behrens, H., 1995. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts
556 determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
557 59, 3445-3450.
558 Richet, P. and Lejeune, A.-M., 1996. Water and the viscosity of andesite melts. *Chemical*
559 *Geology* 128, 185-197.
560 Seifert, F., Mysen, B. O., and Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of
561 quenched melts (glass) in the systems SiO_2-$NaAlO_2$,SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-

562 $MgAl_2O_4$. *American Mineralogist* 67.
563 Shen, A. and Keppler, H., 1995. Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C
564 and 10 kbar: Direct observation of H_2O speciation in a diamond-anvil cell. *American*
565 *Mineralogist* 80, 1335-1338.
566 Shuker, R. and Gammon, R., 1970. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the
567 Density of States in Amorphous Materials. *Physical Review Letters* 25, 222-225.
568 Sowerby, J. R. and Keppler, H., 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ
569 infrared spectroscopy. *American Mineralogist* 84, 1843-1849.
570 Spera, F. J., 1999. A Slippery Problem with Explosive Consequences. *Science* 283, 1275-
571 1276.
572 Stolper, E., 1982. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. *Contributions*
573 *to Mineralogy and Petrology* 81, 1-17.
574 Tarantola, A., 2005. *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*.
575 Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia.
576 Walrafen, G. E., 1975. Raman spectra from Si-OH groups in solid optical fibers. *The Journal*
577 *of Chemical Physics* 62, 297-298.
578 Walrafen, G. E. and Pugh, E., 2004. Raman combinations and stretching overtones from
579 water, heavy water, and NaCl in water at shifts to ca. 7000 cm-1. *Journal of Solution*
580 *Chemistry* 33, 81-97.
581 Walrafen, G. E. and Samantha, S. R., 1978. Infrared absorbance spectra and interactions
582 involving OH groups in fused silica. *Journal of Chemical Physics* 69, 493-495.
583 Whittington, A., Richet, P., Linard, Y., and Holtz, F., 2001. The viscosity of hydrous
584 phonolites and trachytes. *Chemical Geology* 174, 209-223.
585 Whittington, A., Richet, P., Behrens, H., Holtz, F., and Scaillet, B., 2004. Experimental
586 temperature-X(H2O)-viscosity relationship for leucogranites and comparison with

synthetic silicic liquids. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* 95, 59-71.

Whittington, A. G., Bouhifd, M. A., and Richet, P., 2009. The viscosity of hydrous $NaAlSi_3O_8$ and granitic melts: Configurational entropy models. *Amorphous Materials: properties, Structure, and Durability*, *American Mineralogist* 94, 1-16.

Xue, X., 2009. Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^{29}Si-^{1}H and ^{27}Al-^{1}H double-resonance NMR. *American Mineralogist*, 94, 395-398.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2004. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from H and Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 5027-5057.

Xue, X. and Kanzaki, M., 2008. Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join: A comprehensive one- and two-dimensional ^{1}H and ^{27}Al NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2331-2348.

Zeng, Q., Nekvasil, H., Grey, C.P., 2000. In support of a depolymerization model for water in sodium aluminosilicate glasses: Information from NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 883-896

605 **Table 1:** Microprobe analysis of rhyolite (Rh), basalt (BI) and albite (Abt) glasses, given in
606 weight percent. M_{ANH} is the molecular weight of the anhydrous glass calculated on the one
607 formula unit basis.

	Abt	**BI**	***Rh***
SiO_2	68.71	49.17	69.66
TiO_2	0.00	0.86	0.28
Al_2O_3	19.49	15.91	16.74
Fe_2O_3	-	9.49	-
FeO	0.00	-	0.04
MgO	0.00	9.68	0.63
CaO	0.00	12.32	6.37
Na_2O	11.80	2.26	3.71
K_2O	0.00	0.08	1.52
Total	100.00	99.92	98.95
M_{ANH}	65.56	64.70	67.93

608

609

APPENDIX

In the following, we summarize the eight-band assignment used to deconvolute Raman spectra. We attribute these bands to arise from, respectively: 1) water molecular stretching with strong hydrogen bonds, 2) symmetric stretching of OH in H_2O_{mol}, 3) asymmetric stretching of OH in H_2O_{mol}, 4) stretching of H_2O_{mol} interacting with alkaline-earth and network formers elements, 5) stretching of O-H in T-**OH**···XOH entities (with T: Si,Al and X:Ca,Mg,Na,K…), 6) stretching of "free" OH not-associated with the glass network, and 7,8) stretching of OH strongly bonded to network formers (T-**OH** stretching). Full details can be found in the PhD thesis of the first author (Le Losq, 2012) and also in an oncoming paper (Le Losq et al., 2012b).

H_2O_{mol}

Three bands near 3260, 3423 and 3510 cm^{-1} are related to different stretching modes of O-H in H_2O molecules dissolved in glasses. These bands are observed when water concentration exceeds ~0.1 wt% in glasses and melts. They are particularly expressed in products containing more than 3 wt% of dissolved water. Their intensities are highly sensitive to water concentration. They present full width at middle height (FWMH) from 70 up to 150 cm^{-1}. These bands are also observed in Raman spectra of pure liquid water (Walrafen and Pugh, 2004).

T-OH

Three bands near 3590, 3660 and 3690 cm^{-1} arise from the stretching of OH groups linked to tetrahedral species such as Si and Al. The 3660 and 3690 cm^{-1} bands are particularly expressed in glasses containing a small amount (less than 1000 ppm) of water (Walrafen and

635 Samantha, 1978; McMillan and Remmele, 1986, Le Losq et al, 2012b). They are particularly
636 visible at high temperature. Therefore, the comportement of these bands depends on water
637 concentration and temperature, and indicates that they arise from stretching modes of OH
638 groups strongly linked to tetrahedral species. Such groups do not interact with other glass ions
639 through hydrogen bonds.
640 Contrary to that, the 3590 cm^{-1} band appears in glasses containing more than 1000 ppm of
641 water. Its frequency is not affected by presence and nature of modifiers cations, indicating
642 that this contribution arises mainly from OH linked to the aluminosilicate network. Its
643 relashionship with water concentration indicates interaction of these OH groups with other
644 oxygen atoms of the aluminosilicate network through hydrogen bonds.
645
646 *M-OH and free OH*
647 Two other bands located at 3550 and 3630 cm^{-1} are related to stretching of OH groups
648 interacting in different ways with network modifiers and other OH groups. The case of the
649 3550 cm^{-1} band is particularly ambiguous. Indeed, its frequency is close to that of the 3590
650 cm^{-1}. However, its intensity depends strongly on water concentration, in a manner comparable
651 to H_2O_{mol}-related bands. Therefore, someone can be tempted to attribute this band to another
652 stretching mode of H_2O molecules. However, its frequency slightly depends on the nature of
653 network modifiers. From these informations, we have concluded that this band arises from
654 OH groups interacting both with network modifiers and H_2O molecules.
655 The 3630 cm^{-1} band is observed in many state of matter containing H_2O molecules: minerals
656 (gibbsite, etc.), water (liquid, glass, ice...), hydrous silicate glasses whatever their
657 composition. From this observation, we concluded that it arises from the stretching of "free"
658 OH- groups, i.e. OH groups not associated to the silicate network. Raman analyses of
659 hydroxyl phases indicate however that this frequency is slightly affected by the nature of the

network modifier. Therefore, it appears that such "free" OH groups interact slightly with network modifiers cations, probably through hydrogen bonding.

663 **Figure Captions**

664

665 **Figure 1**: Schematic view of the depolymerizing effect of water. When introducing water into
666 silicate melts, bounds between silicate tetrahedral species are broken, therefore leading to a
667 drastic decrease of viscosity.

668

669 **Figure 2**: Picture of the high-temperature set-up used for *in situ* Raman experiments. The
670 sample is into a hole at the middle of a platinum wire. Focalisation of the laser beam through
671 a Mitutoyo lens allows acquiring in situ Raman spectra.

672

673 **Figure 3**: Example of the Long-corrected Raman spectrum of an albite glass containing 3.8
674 ±0.1 wt% of water, to which baseline subtraction is applied. Note the significant spectral
675 portions for water and silicate groups, for which main vibrational modes have been labeled.

676

677 **Figure 4**: Long-corrected Raman spectrum of a hydrous albite glass. At the top: a spline cubic
678 baseline, marked by the dotted black line, is fitted to BIRs (colored areas in the inserts).
679 Subtraction of this baseline allows obtaining a spectrum where the $R_{w/s}$ ratio can be calculated
680 and is independent of glass chemistry (at the bottom).

681

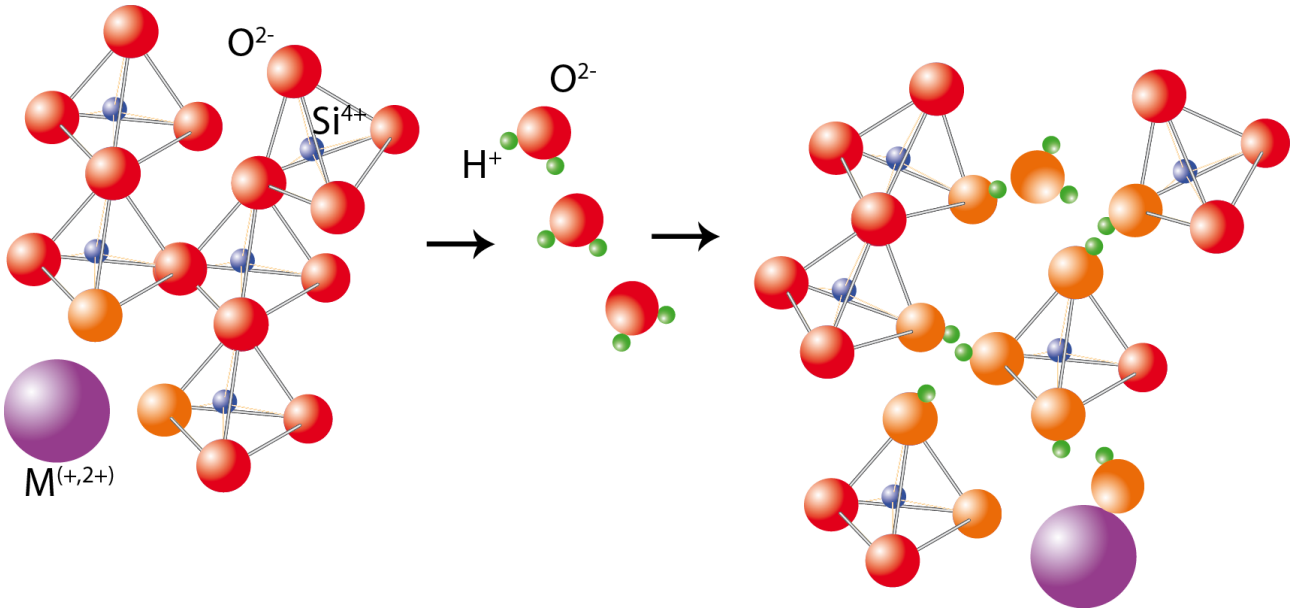
682 **Figure 5**: Example of 8-band deconvolution of the 3000-3800 cm^{-1} region, corresponding to
683 the water envelope, of hydrous basaltic, albitic and rhyolitic glasses (room temperature data).

684

685

686 **Figure 6**: Comparison between $H_2O_{mol}/\Sigma OH$ ratios computed by Raman and FTIR for all
687 studied compositions plotted versus the proportion of dissolved water over the proportion of

688 silicate matrix. Note the linearity of both ratios, which are quite independent of chemistry but
689 strongly controlled by temperature (see text).
690
691 **Figure 7**: Comparison between the equilibrium constant (log scale) of reaction (7) computed
692 by the model of Moretti et al. (2012) (red line; based on FTIR-data) and that returned by our
693 Raman analysis of water speciation.
694
695 **Figure 8**: Raman spectra of basaltic, albitic and rhyolitic melts after 1h of heating, and of
696 corresponding glasses obtained after quench. Strong decrease of T-OH contributions is
697 observed in quenched glasses, especially for the basaltic sample, whereas no change in the
698 band intensity occurs, indicating that the water concentration in the melt or in the glass is the
699 same.
700
701

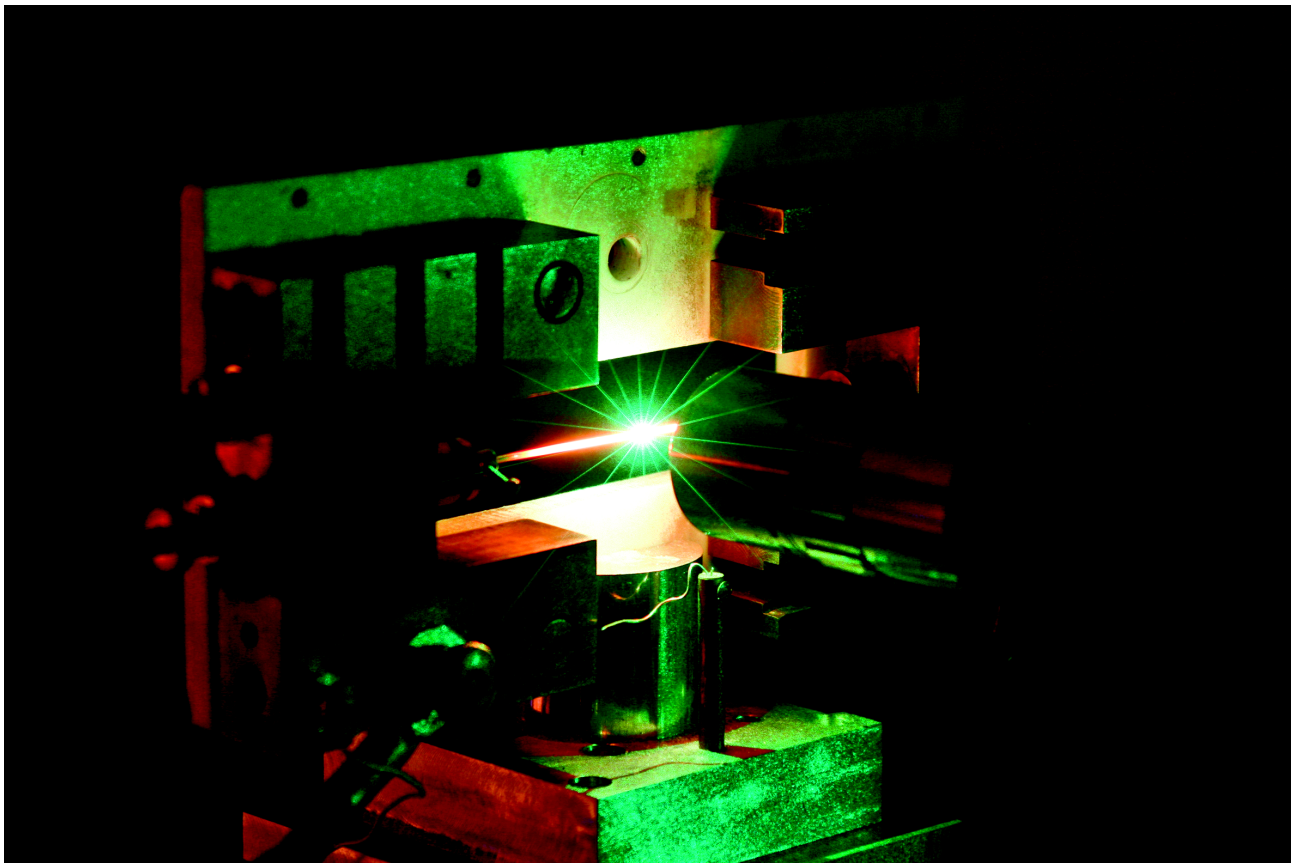


702

703

704 **Figure 1**

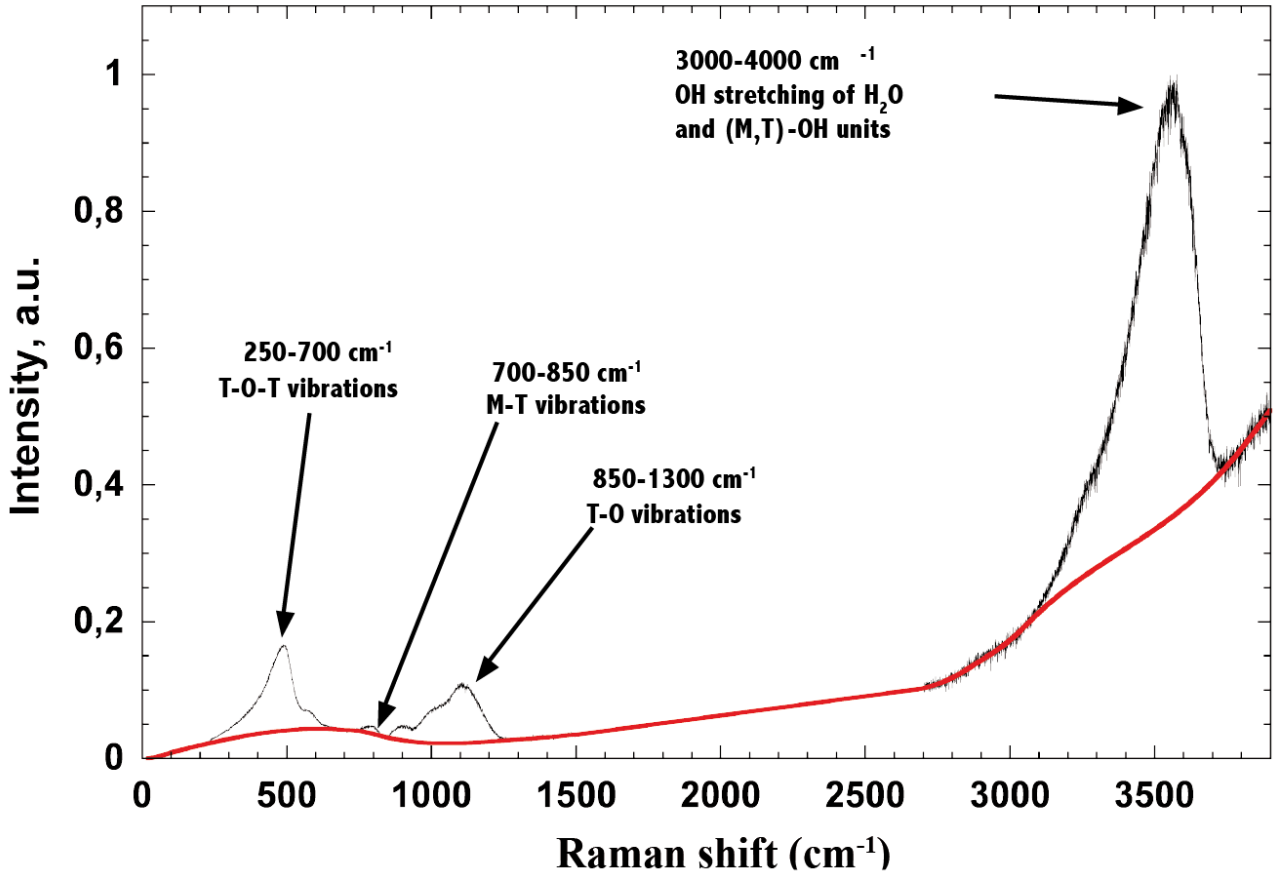
705

706 

707

708 **Figure 2**

709

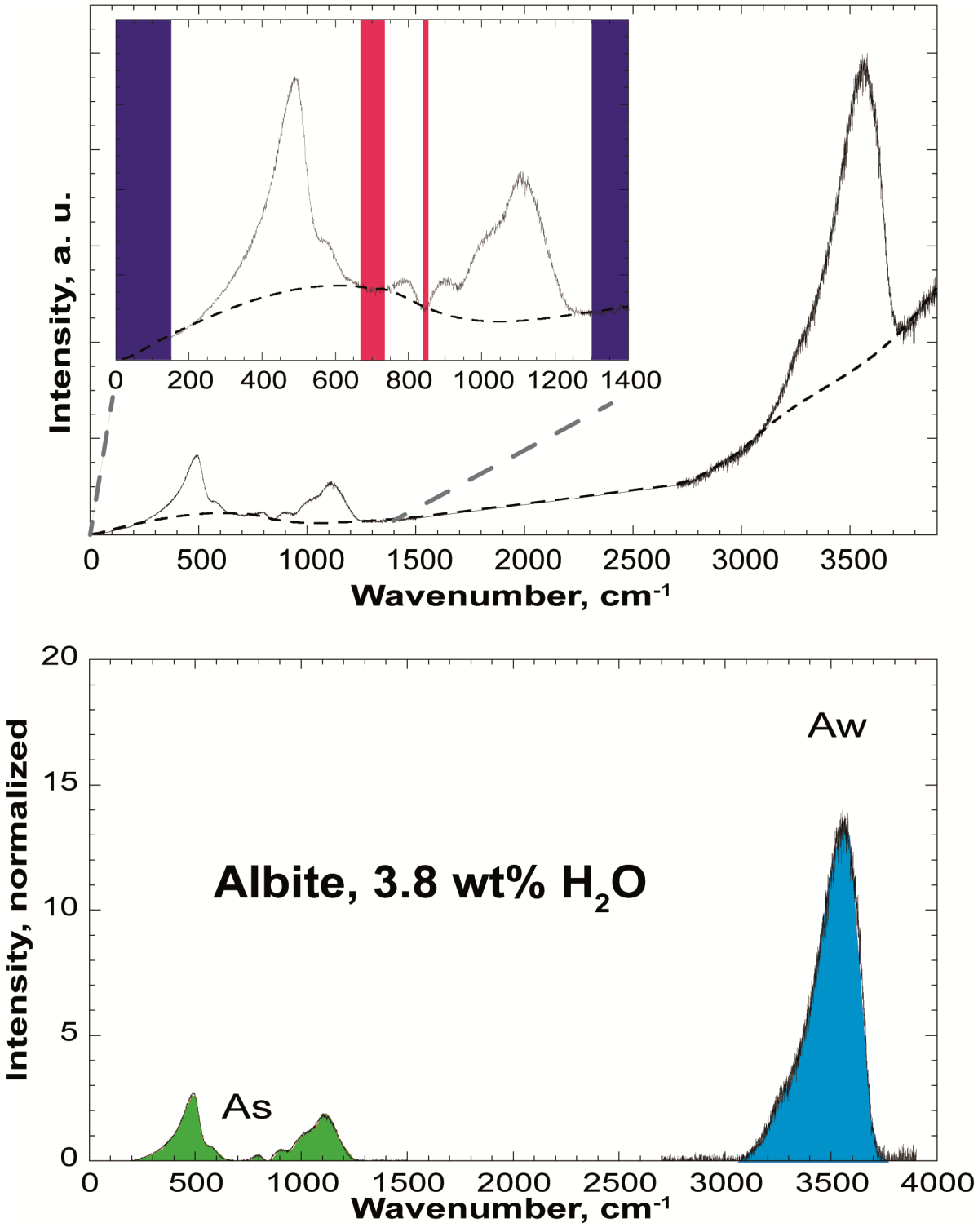


710

711

712 **Figure 3**

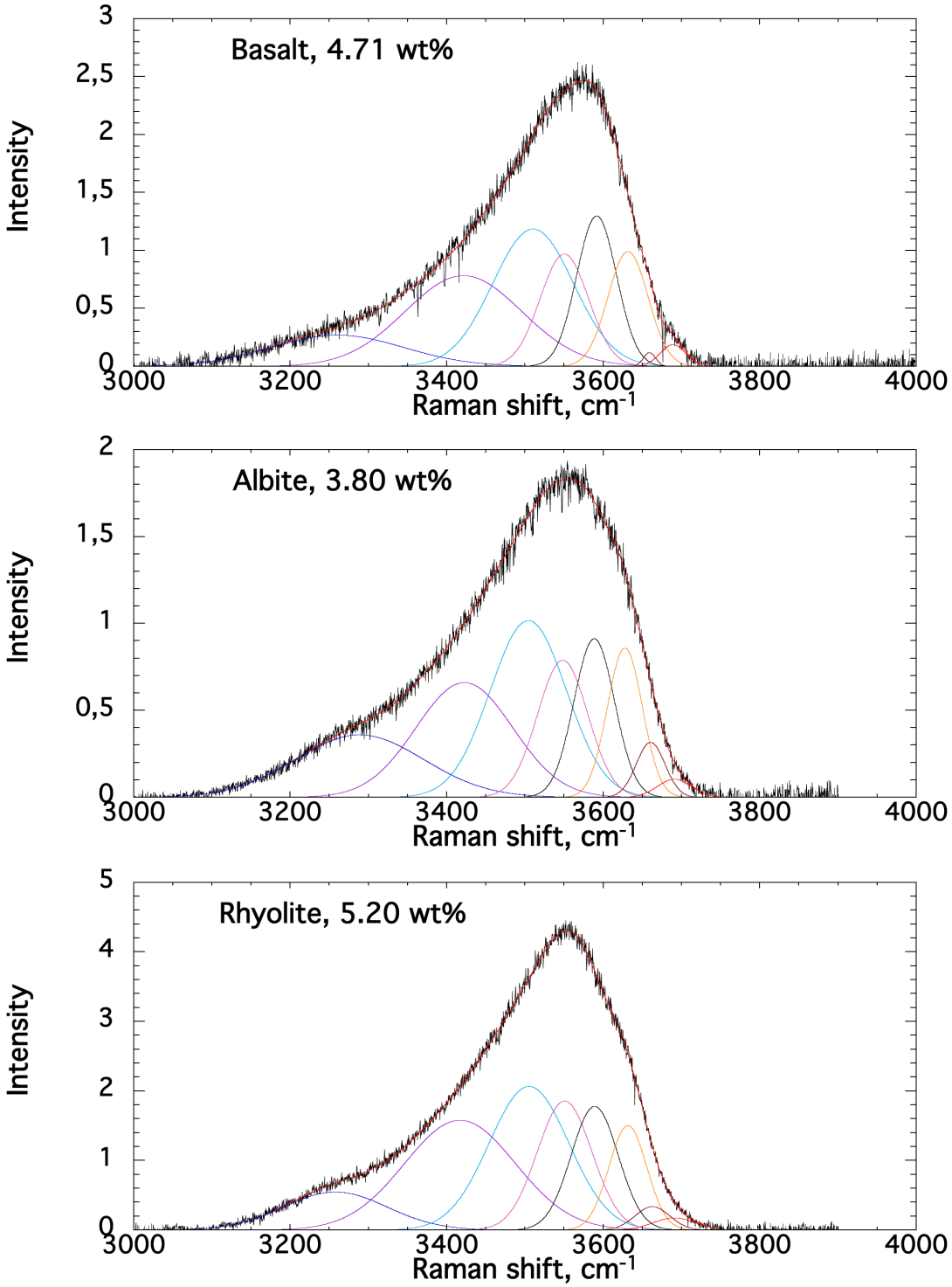
713



714

715 **Figure 4**

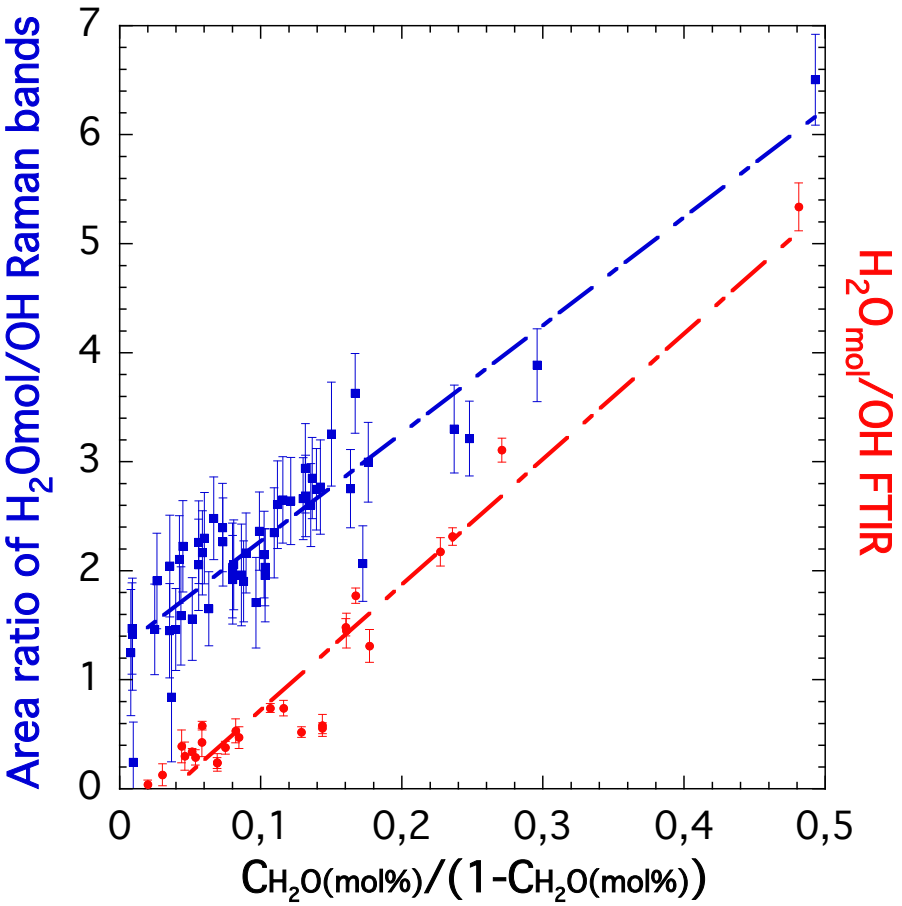
716



717

718 **Figure 5**

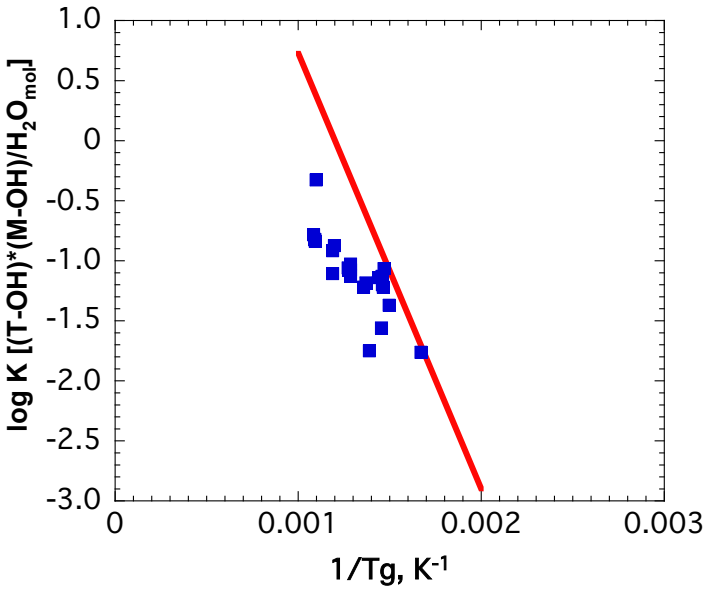
719



720

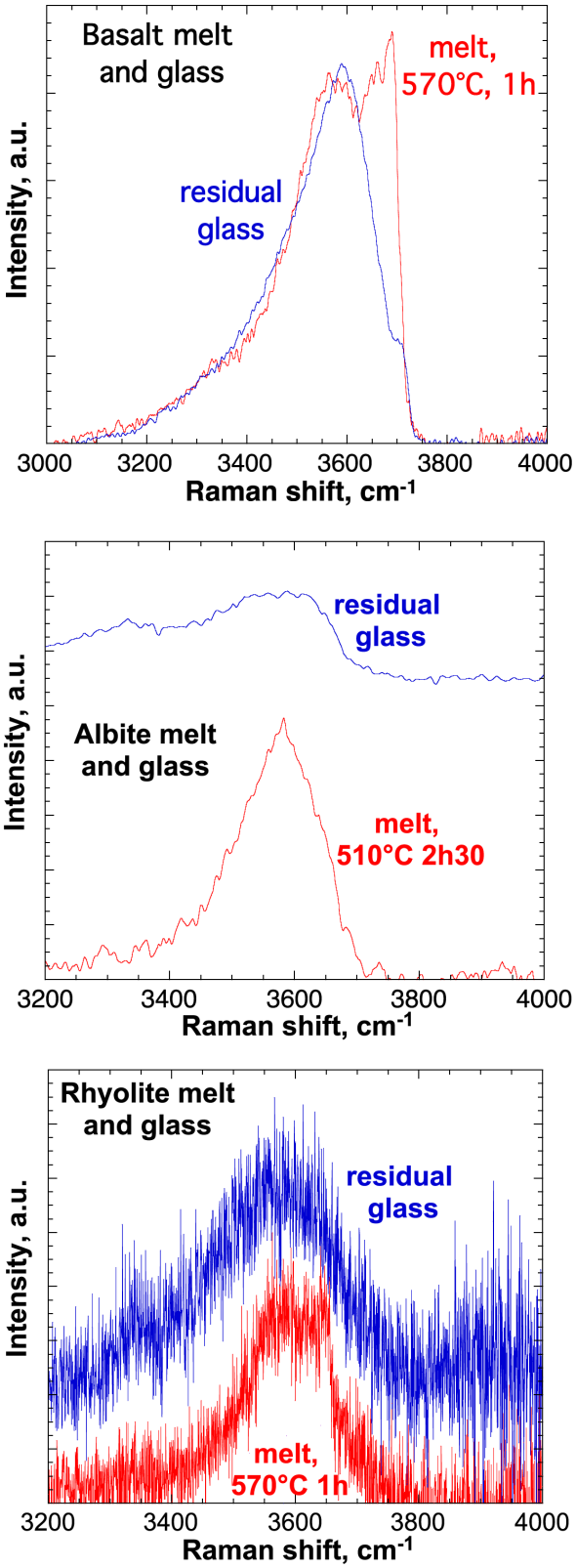
721 **Figure 6**

722



723

724 **Figure 7**



725

726 **Figure 8**

727

A-7 : Structure et propriété des verres et des liquides : le rôle de l'aluminium

Daniel .R. Neuville, Pierre Florian, Charles Le Losq et Dominique Massiot
Matériaux & Techniques 98, 395-402, 2010.

Résumé :

Le verre est un matériau naturel ou fabriqué de la main de l'homme qui présente une structure désordonnée à l'échelle atomique. Parmi les principaux éléments des verres d'oxyde on trouve les éléments Si, Al, Ca et Na. Si et Al vont former un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et/ou AlO_4^- qui seront connectés entre eux, ou bien entourés de Na ou de Ca jouant différents rôles en fonction du rapport M/Al (avec M = Na/2 ou Ca). Cependant l'aluminium peut jouer un rôle plus complexe en étant aussi en coordinence 5.

Matériaux & Techniques **98**, 395–402 (2010)
© EDP Sciences
DOI: 10.1051/mattech/2011014
www.mattech-journal.org

Matériaux & Techniques

Structure et propriété des verres et des liquides : le rôle de l'aluminium

D.R. Neuville[1], P. Florian[2], C. Le Losq[1] et D. Massiot[2]

[1] *CNRS-IPGP, 1 rue Jussieu, 75005 Paris, France*
e-mail : neuville@ipgp.fr
[2] *CNRS-CEMHTI, 1d rue de la recherche scientifique, 45000 Orléans, France*

Mots-clés :
Verre ; « fondus » ; silicate ; aluminosilicate ; viscosité ; RMN

Résumé – Le verre est un matériau naturel ou fabriqué de la main de l'homme qui présente une structure désordonnée à l'échelle atomique. Parmi les principaux éléments des verres d'oxyde on trouve les éléments Si, Al, Ca et Na. Si et Al vont former un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et/ou AlO_4^- qui seront connectés entre eux, ou bien entourés de Na ou de Ca jouant différents rôles en fonction du rapport M/Al (avec M = Na/2 ou Ca). Cependant l'aluminium peut jouer un rôle plus complexe en étant aussi en coordinence 5.

Key words:
Glass; melts; silicate; aluminosilicate; viscosity; NMR

Abstract – Structure and property of glasses and melts: the role of aluminium. The glass is a natural material or made by the human hand, which presents a disordered structure at the atomic scale. Among the main elements of the glasses of oxide, we find Si, Al, Ca and Na. Si and Al form a three-dimensional network of SiO_4 and/or AlO_4^- tetrahedra that can be linked, or surrounded by Na or Ca which play various role according to the ratio M/Al (with M = Na/2 or Ca). However the aluminium can play also a more complex role by being in coordinence 5.

Vieux de plus de cinq mille ans, ayant atteint des sommets artistiques depuis deux millénaires, et nous entourant au quotidien (aussi bien pour l'isolation, le transport d'information que d'énergie, ou le conditionnement), les verres sont aussi des matériaux naturels formés lors d'éruptions volcaniques. Dans notre quotidien, la composition chimique du verre est relativement restée constante au cours des siècles essentiellement pour des raisons technologiques, notamment la température de fusion. Les premiers verres fabriqués sont des silicates de sodium et de calcium fondus avec en plus une faible proportion d'oxydes d'aluminium et de bore. Ces premières compositions sodo-calciques ont servi aussi bien pour fabriquer des fenêtres que pour le stockage de la nourriture. L'évolution des compositions chimiques des verres créés durant les dernières décennies, ainsi que les améliorations apportées aux produits existants, sont avant tout des aboutissements de la chimie et de la physique du solide. Comme il est important de maîtriser les relations parfois complexes entre compositions et propriétés physicochimiques des verres, la thermodynamique et les spectroscopies sont des outils précieux pour appréhender les phénomènes physico-chimiques à l'œuvre dans ces matériaux et ainsi améliorer les propriétés et les conditions de fabrication des verres.

Mais avant de rentrer dans une description des éléments constitutifs des verres et leurs influences sur leurs propriétés, il est important de préciser la nature même du verre. Un verre est un solide amorphe qui ne présente pas d'ordre à longue distance [1] et qui est généralement obtenu par refroidissement rapide (figeage) d'un liquide. La température de ce figeage est dite température de transition vitreuse et dépend de la vitesse de refroidissement [2]. Un verre présente donc un aspect solide tout en ayant une structure désordonnée comme un liquide. Le premier à avoir proposé cette idée est Zachariasen [3] (Fig. 1). Elle a été reprise et confirmée par les premiers travaux de diffraction de rayon X [4] et de spectrométrie Raman [5,6].

Les verres sont donc habituellement formés par refroidissement de silicates fondus. Ceux-ci constituent également les laitiers de l'industrie métallurgique ainsi que les magmas, dont la formation et la cristallisation ont joué un rôle important dans la formation et l'évolution de la terre.

Texte reçu le 7 janvier 2011
accepté le 4 février 2011

Article publié par EDP Sciences

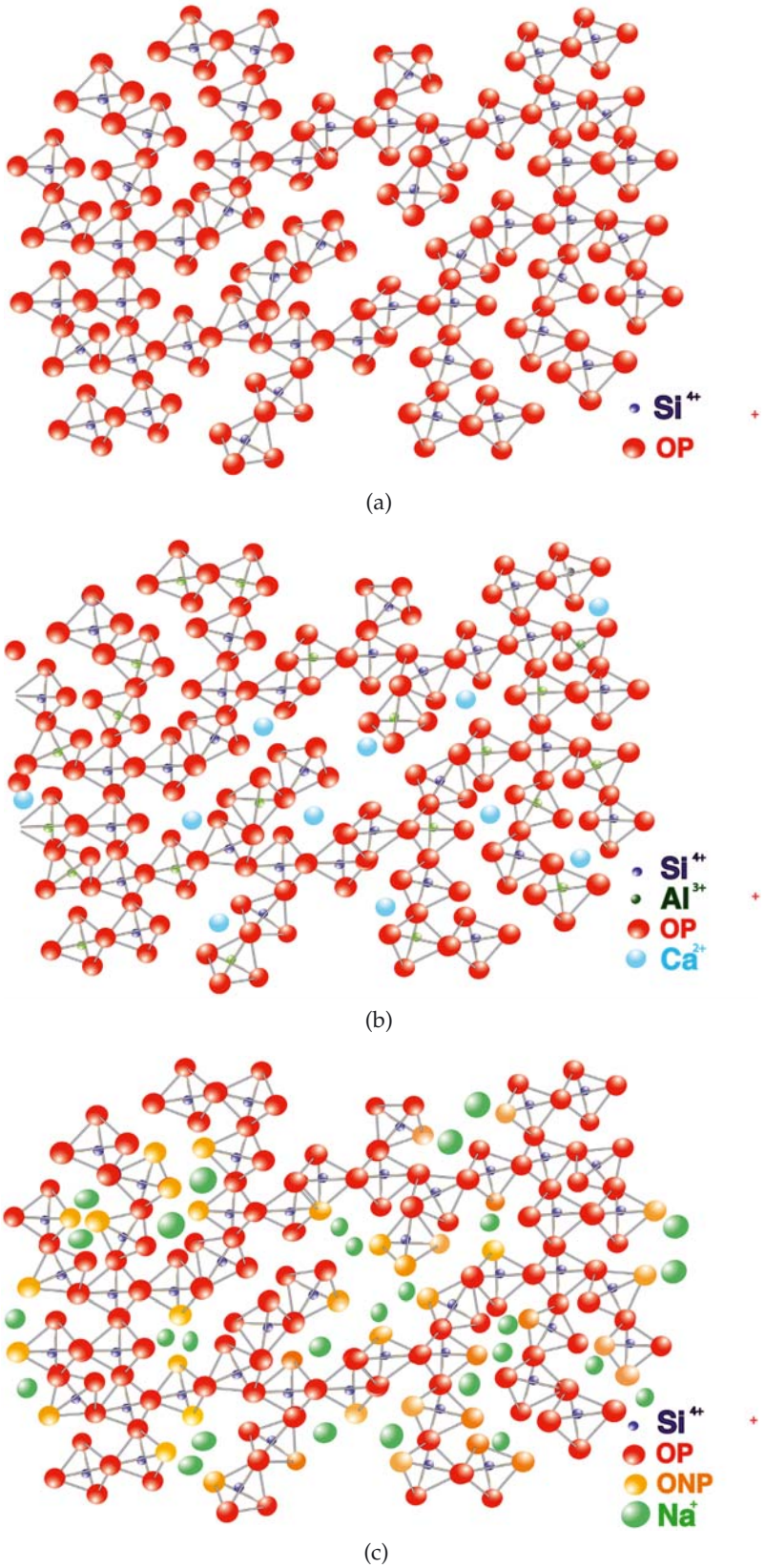


Fig. 1. Schéma représentant la structure d'un verre de silice (a), d'un verre de $NaSi_2O_5$, NS2 (b) et de $CaAl_2Si_2O_8$, An (c). On distingue en petit bleu, les atomes de silicium, en rouge les oxygènes pontants, en orange les oxygènes non pontants, en petit vert foncé l'aluminium, en bleu clair le sodium et en vert clair le calcium.

Fig. 1. Plan representing the structure of silica glass (a), $NaSi_2O_5$ glass, NS2 (b) and $CaAl_2Si_2O_8$, An, glass (c). We distinguish in blue, the silicon atoms, in red the bridging oxygens, in orange non-bridgings oxygens, in dark green aluminum, in light blue sodium and in light green calcium.

Il n'est alors pas surprenant que l'étude des propriétés et des structures des silicates fondus soit un thème de recherche important couvrant des disciplines aussi diverses que la chimie, la physique, les sciences des matériaux et les sciences de l'univers. Dans cet article, nous allons rappeler quelques grands principes introductifs sur la nature du verre, et le rôle des principaux éléments chimiques qui les constituent. Nous mettrons en particulier l'accent sur l'utilisation des spectrométries de résonance magnétique nucléaire permettant d'obtenir des informations sur la structure d'un verre, et potentiellement d'appréhender la structure dans l'état fondu. Nous relierons l'ensemble de ces idées structurales à une propriété importante : la viscosité. Nous focaliserons en particulier notre description sur le rôle structural de l'aluminium, qui est un élément ambivalent des verres et des systèmes fondus. L'oxyde d'aluminium ou alumine est ajouté à la composition de base des verres silicaté sodo-calcique utilisés depuis 5000 ans pour améliorer leurs propriétés mécaniques, leur résistance chimique, ainsi que leur résistance à l'altération et à la dévitrification. Cet ajout augmente également les températures de *liquidi*, les températures de transition vitreuse et les températures de travail des verres, les rendant à la fois plus résistants mais aussi plus difficiles à fabriquer et à travailler [7,8]. L'aluminium rentre notamment dans la composition de nombreux produits industriels différent (verre, ciments, céramiques, alliage à base d'aluminium, chimie de la catalyse, emballage, nanomatériaux, sidérurgie, cosmétique...) et présente donc une importance pluridisciplinaire et primordiale.

Quelques rappels : un verre est constitué *d'éléments formateurs* de réseau, tels que Si, B, Al, généralement en coordinence 3 ou 4. Ces éléments sont entourés d'oxygènes pontants ou non-pontants, en fonction des éléments environnement. Les entités tétraédriques sont alors notées Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants portés par l'atome central Q (typiquement Si ou Al). Un verre de silice, par exemple, est constitué de Si entouré de 4 oxygènes pontants qui sont donc tous connectés à d'autres tétraèdres pour former un arrangement tridimensionnel d'espèce Q^4 avec des ponts Si-O-Si (Fig. 1a). Cette structure est caractérisée par une très forte viscosité d'une part et une dépendence arrhénienne de la viscosité avec la température d'autre part

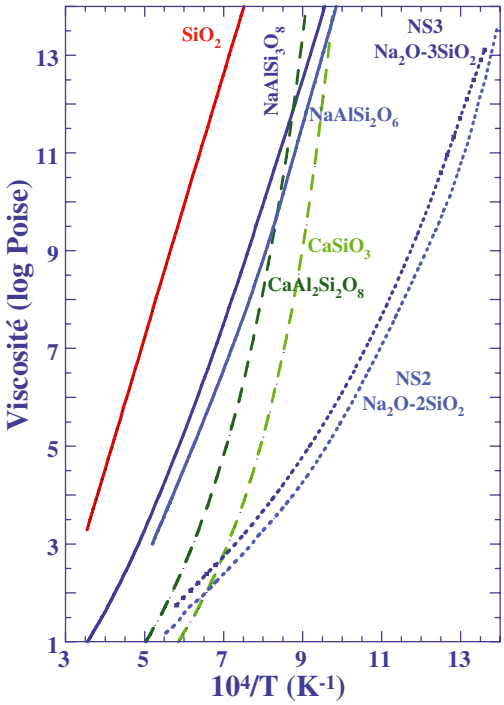


Fig. 2. Viscosité versus $10^4/T$; origine des données $NaAlSi_3O_8$, $NaAlSi_2O_6$, NS3 = $Na_2Si_3O_7$ Le Losq et al. [2011], NS2 = $Na_2Si_2O_5$ [9], $CaSiO_3$ [10], $CaAlSi_2O_8$ [Neuville, 1992], SiO_2 [11,12].

Fig. 2. Viscosity versus $10^4/T$; data from $NaAlSi_3O_8$, $NaAlSi_2O_6$, NS3 = $Na_2Si_3O_7$ Losq et al. 2011, NS2 = $Na_2Si_2O_5$ [9], $CaSiO_3$ [10], $CaAlSi_2O_8$ [Neuville, 1992], SiO_2 [11,12].

(Fig. 2) (le comportement arrhénien d'une propriété se visualise par une droite dans un diagramme log de la propriété en fonction de l'inverse de la température). En ajoutant Na_2O à la silice, nous créons des oxygènes non-pontants, alors liés au Na (Fig. 1b). La liaison Si-O-Na étant plus faible que celle impliquée dans les ponts Si-O-Si, ceci entraîne une forte diminution de la viscosité, comme dans le cas du disilicate ou du trisilicate de sodium fondus, NS2 et NS3 (Fig. 2). Les signatures spectrales de ces deux verres, soit en RMN du ^{29}Si ou en Raman, sont fortement différentes et caractéristiques du nombre d'oxygènes pontants ou non-pontants [13]. Comme nous l'avons vu avec le NS2 ou le NS3, les oxygènes non pontants sont formés lors de l'ajout d'*éléments modificateurs* de réseau (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}...) qui viennent dépolymériser le réseau de tétraèdres, et qui sont généralement dans des coordinences élevées. Cependant, ces éléments peuvent aussi être des *éléments compensateurs* de charge *d'éléments intermédiaires* (Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}...), jouant souvent un rôle voisin de celui des formateurs de

réseau. En ajoutant de l'alumine à NS2 ou NS3, l'aluminium se trouve principalement en coordinance 4 (i.e. sous forme AlO_4^-) et la viscosité augmente fortement et redevient quasi-arrhénienne, comme illustré dans la figure 2 pour la viscosité de l'albite ou de la jadéite fondus ($NaAlSi_3O_8$ ou $NaAlSi_2O_6$ respectivement). Un comportement similaire est observé en regardant par exemple le silicate de calcium fondu, $CaSiO_3$ (verre de wollastonite). Celui-ci a une viscosité plus forte que le NS2 car le Ca^{2+} « casse » moins le réseau silicaté que le Na^+. Comme pour le NS2 ou le NS3, l'ajout d'alumine à $CaSiO_3$ entraîne une forte augmentation de la viscosité comme on peut l'observer pour l'anorthite fondu, $CaAl_2Si_2O_8$. Celui-ci correspond à un système totalement polymérisé, formé d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 avec du Ca dans les trous jouant le rôle de compensateur de charge de l'aluminium (Fig. 1c). Celui-ci joue alors un rôle de formateur de réseau. Il est même possible de définir un rôle de *réticulateur* (i.e. élément qui assure une forte connexion entre des éléments formateurs de réseau d'après Patrick Royall et al. [14]).

1 Méthode expérimentale

Nous avons fabriqué deux séries de verres en mélangeant respectivement SiO_2, Al_2O_3, Na_2CO_3 et $CaCO_3$ afin d'obtenir les séries NA*X*.*Y* et CA*X*.*Y* avec *X* la teneur en silice, *Y* la teneur en alumine et la teneur en soude ou en chaux s'obtient par la différence à 100. Les verres sont obtenus par un premier cycle de fusion-décarbonatation, suivis de trois autres fusions à haute température en creuset de platine à 1300 °C et 1650 °C respectivement pour les séries NA et CA. Le verre est ensuite trempé en immergeant le fond du creuset de platine dans de l'eau ce qui donne des vitesses de trempe de l'ordre de la centaine de degrés par seconde. Entre chaque fusion, le verre est finement broyé afin de faciliter l'homogénéisation du matériau. Au final, on fabrique de petits cylindres de verre de 0,5 mm de diamètre et 1 cm de hauteur pour mesurer les viscosités [10]. Le verre final est analysé à la microsonde électronique CAMECA SX100, et les densités sont mesurées en utilisant le principe d'Archimède avec du toluène comme liquide d'immersion.

Les verres peralumineux d'aluminosilicate de calcium ne sont pas trempables par les méthodes classiques présentées ci-dessus. Ils sont donc fabriqués à partir de matériaux cristallins ayant la bonne composition chimique, eux-mêmes obtenus par plusieurs fusions et broyages, et fondus à très haute température (>2000 °C) en lévitation aérodynamique par chauffage laser au CEHMTI-CNRS, Orléans. On obtient alors des échantillons de l'ordre de 10 à 30 mg de verre, qui sont analysés par microsonde électronique et caractérisés par spectrométrie Raman. La petite taille de ces échantillons peralumineux ne permet pas d'effectuer de mesures de viscosité. Pour pallier cette lacune, des mesures d'Analyse Thermique Différentielle sont faites pour obtenir la température de transition vitreuse Tg à l'aide d'un ATD G11 de Sétaram avec une vitesse de chauffe de 10 K/min. Nous obtenons alors un Tg_{ATD} dépendant de la vitesse de chauffe.

Les mesures de viscosité sont effectuées par écrasement en utilisant une machine de fluage [10] et avec un viscosimètre rotatif [9]. Chaque point sur les courbes viscosités versus $1/T$ obtenu correspond à une moyenne de 20 à 40 mesures de déformation effectuées avec des contraintes différentes à température constante afin de s'assurer du comportement newtonien de chaque verre/liquide étudié. La précision de ces mesures est de 0,03 unité logarithmique. La transition vitreuse correspond à la température pour laquelle la viscosité est de l'ordre de 10^{13} poises [1, 2] Un Tg peut donc être obtenu à partir des courbes de viscosité. Nous avons établi une calibration interne entre les mesures de Tg de viscosité effectuées sur quelques verres, CA50.00, CA50.25, CA42.14 et les mesures d'ATD. Entre les deux ensembles de données une différence de 21 K a été observée et donc toutes les mesures de Tg_{ATD} ont été diminuées de 21 K afin d'obtenir un jeu de donnée cohérent et comparable.

Les expériences RMN ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance 750 (17,6 T) travaillant à une fréquence de ^{27}Al de 195,5 MHz et équipé d'une sonde en rotation à l'angle magique de 2,5 mm de diamètre de rotor. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution aqueuse 1 M de $Al(NO_3)_3$. Les échantillons sont portés à une vitesse de 33 kHz, et un faible angle de pulse (inférieur à pi/20) avec un champ radio-fréquence de 25 kHz a été utilisé, assurant ainsi le caractère quantitatif des spectres. 4000 scans ont été accumulés

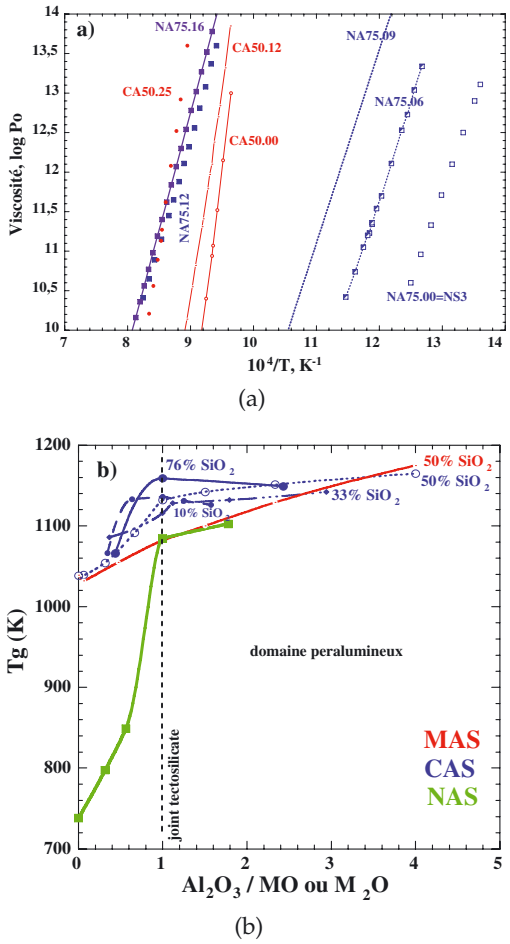


Fig. 3. (a) variation de la viscosité en fonction de la température pour quelques compositions de verre fondu dans les diagrammes NAS et CAS ; (b) variation de la température de transition vitreuse en fonction du rapport Al_2O_3/MO à teneur constante de silice.

Fig. 3. (a) viscosity variation with reciprocal temperature for some glass compositions in NAS and CAS phase diagram; (b) glass transition variation as a function of Al_2O_3/MO at constant silica content.

avec un temps de recyclage de 0,5 s en utilisant une fenêtre spectrale de 1 MHz.

2 Résultats

Viscosité : La figure 3a montre les variations de viscosité entre les compositions CA50.00 et CA50.25 et NA75.00 et NA75.16 en fonction de l'inverse de la température. On constate clairement que la viscosité augmente avec l'ajout d'alumine. De plus, on peut voir clairement que le calcium casse moins le réseau silicaté que le sodium car les verres calciques ont des viscosités comparables ou même supérieures aux verres sodiques alors qu'ils contiennent moins de SiO_2. De plus on peut constater que les deux systèmes sodique et calcique ont des pentes fort différentes et donc des énergies d'activation différentes. En effet, ces variations de viscosités en fonction de la température peuvent être reproduites et interpolées en utilisant une équation empirique de type TVF (Tamman-Vogel-FLucher qui ont définit ce type d'équation dans les années 1930) telle que :

$$\log \eta = A + B/(T - T_1),$$

où A, B et T_1 sont des constantes ajustables pour chaque composition de verre/liquide. Cette équation constitue un moyen très commode de représenter analytiquement des mesures de viscosité. Le terme B est généralement considéré comme étant une énergie d'activation. Une discussion plus complète sur les différentes équations permettant de reproduire et modéliser les viscosités se trouve dans les articles [9,10,15,16].

Cette variation de viscosité est plus claire sur la figure 3b, où les Tg sont représentées en fonction de la teneur en alumine pour un ensemble de verres dans les systèmes NAS, MAS et CAS, respectivement Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, MgO-Al_2O_3-SiO_2 et CaO-Al_2O_3-SiO_2. Dans la zone peralcaline (i.e. riche en alcalins, Al_2O_3/MO<1 avec M = Mg, Ca, Na_2), on remarque clairement une augmentation de la Tg lors de l'ajout de Al à toute teneur en silice. Cette augmentation qui est de 350 K pour les verres à 75 % de silice dans le NAS est nettement plus faible, de l'ordre d'une centaine de degrés, pour les verres des diagrammes CAS et MAS. Dans la partie peralumineuse, la Tg continue d'augmenter en fonction de la teneur en alumine, typiquement d'une centaine de degrés.

La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium ^{27}Al permet de mettre en évidence la façon dont il s'intègre au réseau et son implication dans la structure vitreuse. L'aluminium est principalement en coordinence quatre, $^{[4]}$Al, dans les verres d'aluminosilicates de magnésium et/ou de calcium [17–22]. Mais, grâce aux avancées méthodologiques et techniques de la RMN du solide, nous avons pu montrer qu'il occupe également des coordinences cinq, $^{[5]}$Al, et six, $^{[6]}$Al, dont la proportion d'$^{[5]}$Al augmente fortement au centre des diagrammes de phase du CAS et du MAS et en particulier au voisinage de la ligne de compensation de charge (Al_2O_3/MO = 1). Au-delà de cette ligne, en passant dans le domaine peralumineux, excédentaire en alumine (Al_2O_3/MO>1), par rapport aux

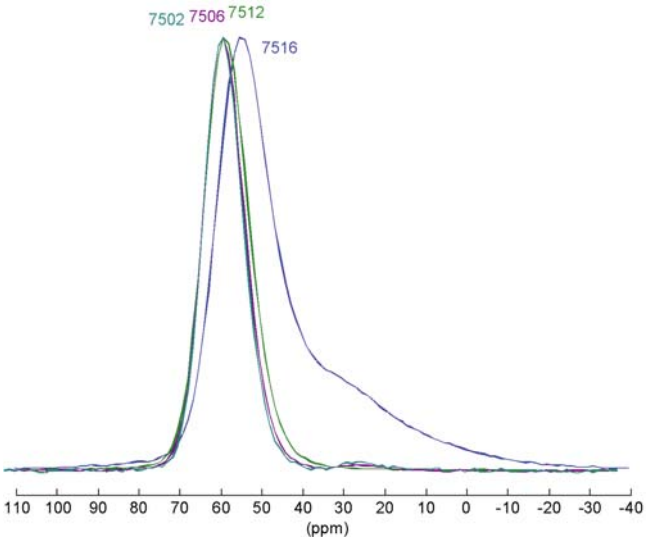


Fig. 4. Spectres RMN 1D de l'^{27}Al des verres NA75.02, NA75.06, NA75.12, NA75.16.

Fig. 4. 1D NMR spectra of ^{27}Al for the NA75.02, NA75.06, NA75.12, NA75.16 glass compositions.

compensateurs potentiels, cet effet est encore plus marqué. Dans ce cas, la proportion d'$^{[5]}$Al peut atteindre 50 % de l'aluminium total pour le verre MA50.25 [23]. Pour le diagramme ternaire du NAS, on constate que les spectres RMN de ^{27}Al des composition comprise entre NA75.02-NA75.16 évoluent peu avec l'ajout d'aluminium jusqu'à 12,5 mol% d'Al_2O_3 (composition de verre d'albite). Le spectre RMN de ^{27}Al est caractérisé par une contribution à 60 ppm correspondant à l'aluminium en coordinence 4 (Fig. 4). Par contre, le spectre du NA75.16 montre que dès que l'on franchit la ligne de compensation de charge une seconde contribution apparaît à 25 ppm, caractéristique d'$^{[5]}$Al. Il représente alors 22 % de l'aluminium total dans ce verre (Fig. 4). Une augmentation aussi rapide n'a pas été observée sur les verres des diagrammes CAS et MAS dans lesquels une légère proportion d'$^{[5]}$Al est toujours présente.

3 Discussions

Les silicates d'alcalin ou d'alcalinoterreux sont des verres et des liquides relativement dépolymérisés pour lesquels la spéciation du silicium Si varie de Q^2 pour des compositions de métasilicate ($CaSiO_3$, $MgSiO_3$...) à des Q^3 et Q^4 dans les systèmes plus polymérisés tels que NS3, NS4, NS7 contenant respectivement 75, 80 et 87,5 % de silice. Mais que cela soit à partir de CA50.00 ou Mg50.00, des silicates de calcium et magnésium vitreux avec 50 % de silice, ou de NS3, on constate une forte augmentation de la viscosité et de la température de transition vitreuse avec l'ajout d'aluminium. Cela résulte essentiellement d'une augmentation de la polymérisation du réseau aluminosilicaté (Si,Al) passant progressivement d'espèce Q^{n-1} vers des espèces Q^n lors de cet ajout (Fig. 3b) [24–29].

Lorsque le système vitreux est totalement polymérisé pour des compositions présentant un rapport Al_2O_3/MO égal à 1 (avec M = Ca, Mg ou Na/2), la totalité du silicium est en espèces Q^4, entouré de 4 oxygènes pontants. L'aluminium sera majoritairement en coordinence quatre, entouré de quatre oxygène pontant, et une faible proportion d'Al est en coordinence 5 [20,21,23]. Les températures de transition vitreuse et les viscosités présentent donc un maximum au voisinage du joint des tectosilicates fondus, Al_2O_3/MO = 1. Même si un verre est un matériau désordonné, certaines règles basées essentiellement sur des notions d'électronégativité semblent théoriquement fonctionner tel que celle de Loewenstein [30]. Cette règle stipule que deux Al en coordinence 4 ne peuvent être voisins ou du moins que la liaison Al-O-Al est fortement défavorisée. Des expériences détaillées ont cependant montré qu'en dépit de sa validité globale, cette règle est souvent violée [20, 31], ce qui implique une distribution non aléatoire et relativement ordonnée de Al et Si. Cette idée est également renforcée par la présence d'$^{[5]}$Al qui va modifier leur distribution. Les cations Na, Mg, et Ca joueront un rôle différent en fonction du rapport R = Al_2O_3/MO. Ils seront modificateurs de réseau (i.e. diminuant la viscosité) si $R < 1$ ou compensateurs de charge de l'Al pour $R = 1$.

Lorsque la ligne de compensation de charge est franchie, $R > 1$, la proportion d'$^{[5]}$Al augmente (Fig. 4 pour le système NAS, [20] pour CAS et [23] pour MAS). Parallèlement à cette augmentation de la proportion d'$^{[5]}$Al, on observe une forte augmentation des températures de transition vitreuse (Fig. 3b) et proportionnellement des viscosités à basse température. On constate donc que l'$^{[5]}$Al va augmenter la connectivité du réseau.

Mais comment justifier cet $^{[5]}$Al ? Stebbins et Farnan [32] ont montré en RMN du Si à haute température que la présence d'une espèce pentacoordonnée (coordinence 5) telle que le $^{[5]}$Si est nécessaire dans le

réseau silicaté de systèmes fortement polymérisés (connectés) afin d'assurer une relative mobilité entre les différentes entités du réseau. En effet, si on considère un réseau totalement connecté, sa capacité de mouvement devrait être nulle et donc sa viscosité quasi-infinie. Il est donc nécessaire, tel le jeu de tangram, d'avoir soit une case vide ou bien un élément qui assurera une partie de la mobilité cationique. C'est en partie le rôle de $^{[5]}$Si. Dans le cas de l'aluminium, on peut facilement envisager que l'$^{[5]}$Al joue le même rôle que le $^{[5]}$Si. C'est en partie ce que nous avons montré en utilisant l'absorption de rayon X au seuil K d'Al pour des compositions de $CaAl_2Si_2O_8$ et de $CaAl_2O_4$ fondues [33]. Une forte variation de l'intensité d'un des pics dans le spectre d'absorption de rayon X au seuil K d'Al de ces produits est attribuée à une augmentation de la proportion d'$^{[5]}$Al. En comparant les spectres à haute température et ceux obtenus sur des verres peralumineux à basse température, nous avons pu estimer qu'$^{[5]}$Al passe de 7 % à 30 % environ pour une composition de $CaAl_2Si_2O_8$ entre la température ambiante et 1900 K [33]. Ce résultat est en accord avec ceux de Stebbins et al. [34] observé en RMN d'Al à haute température sur la même composition. De même, les mesures de RMN de l'Al à haute température sur une série de verre et liquide entre NA75.02 et NA75.16 montrent un changement rapide de comportement à partir de NA75.12, comme observé pour les viscosités (Fig. 3a). Pour le NA75.16 fondu, on constate une forte augmentation de la proportion d'$^{[5]}$Al corrélée avec une diminution du déplacement chimique [35,36].

On constate donc dans les cas des diagrammes NAS, MAS et CAS, qu'il existe une grande proportion d'éléments pentacoordonnés à haute température dans le liquide alors que les verres résiduels résultants de la trempe rapide ne montrent pas de telle quantité de $^{[5]}$Al ou $^{[5]}$Si. Ces résultats confirment donc qu'un verre n'est pas identique à un liquide, même s'il présente en première approximation une structure relativement voisine.

De plus, la proportion d'$^{[5]}$Al augmente en fonction de la teneur totale en alu minium dans le système et du rapport z/r^2 pour lequel r est le rayon atomique et z la charge du cation modificateur. En effet, plus z/r^2 est grand et plus la proportion d'$^{[5]}$Al est grande. Ces résultats sont en excellent accord pour les systèmes MAS, NAS, CAS et KAS mais aussi pour des aluminosilicates de lanthanes, d'yttrium et de scandium pour lesquels z/r^2 augmentent respectivement [37].

4 Conclusions

Le rôle structural des éléments chimiques dans un verre est relativement bien contraint entre formateur et modificateur de réseau. Cependant, comme supposée depuis longtemps, la structure du verre n'est pas identique à celle du liquide. La présence d'espèces pentacoordonnées est de plus nécessaire afin d'assurer la mobilité cationique du réseau et leur proportion augmente notamment avec la température.

Références

[1] R.H. Doremus, Glass Science, Wiley, 1973
[2] J. Barton, C. Guillemet, Le verre, Science et Technologie, EDP Sciences, 2005
[3] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841-3851
[4] B.E. Warren, *Phys. Rev.* **45** (1934) 657-661
[5] A. Hollander, J.W. Williams, *Phys. Rev.* **34** (1929) 380-382
[6] A. Hollander, J.W. Williams, *Phys. Rev.* **38** (1931) 1739-1745
[7] G.A. Rankin, *Am. J. Sci.* **39** (1915) 1-79
[8] J.F. Schairer, N.L. Bowen, *Am. J. Sci.* **253** (1955) 681-746
[9] D.R. Neuville, *Chem. Geol.* **229** (2006) 28-42
[10] D.R. Neuville, P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **55** (1991) 1011-1021
[11] G. Hetherington, K.H. Jack, J.C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) 130-136
[12] G. Urbain, Y. Bottinga, P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **46** (1982) 1061-1071
[13] J.F. Stebbins, *Nature* **330** (1987) 465-467
[14] C.P. Royall, S.R. Williams, T. Ohtsuka, H. Tanaka, *Nat. Mater.* **7** (2008) 556-561
[15] P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **48** (1984) 471-483
[16] D.R. Neuville, P. Richet, *Rivista della Stazionne del Sperimentale del Vetro* **6** (1990) 213-221
[17] D. Massiot, *J. Magn. Reson. Ser. A* **122** (1996) 240-244
[18] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Mag.* **6** (1996) 73-83
[19] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Mag. Reson. Chem.* **40** (2002) 70-76
[20] D. Massiot, F. Fayon, V. Montouillout, N. Pellerin, J. Hiet, C. Roiland, P. Florian, J.-P. Coutures, L. Cormier, D.R. Neuville, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 249-254
[21] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **68** (2004) 5071-5079
[22] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.* **229** (2006) 173-185

[23] D.R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 180-185
[24] D.R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.C. Rifflet, D. Massiot, *Am. Mineral.* **83** (2008) 1721-1731
[25] D. Virgo, B.O. Mysen, I. Kushiro, *Science* **208** (1980) 1371-1373
[26] J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids* **106** (1988) 359-369
[27] B.O. Mysen, *Am. Mineral.* **75** (1990) 128-134
[28] J.F. Stebbins, I. Farnan, X. Xue, *Chem. Geol.* **96** (1992) 371-386
[29] B.O. Mysen, J.D. Frantz, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **58** (1994) 1711-1733
[30] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **39** (1954) 92-96
[31] M. Taylor, G.E. Brown Jr, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **43** (1979) 61-75
[32] I. Farnan, J.F. Stebbins, *Science* **265** (1992) 1206-1209
[33] D.R. Neuville, L. Cormier, A.M. Flank, D. de Ligny, J. Roux, P. Lagarde, *Am. Mineral.* **93** (2008) 228-234
[34] J.F. Stebbins, E.M. Dubinsky, K. Kanehashi, K.E. Kelsey, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **72** (2008) 910–925
[35] P. Florian, D.R. Neuville, Ch. Le Losq, V. Montouillout, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Ac.* (en preparation).
[36] Ch. Le Losq, D.R. Neuville, P. Florian, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Ac.* (en preparation)
[37] N. Sadiki, L. Hennet, P. Florian, Y. Vaills, D. Massiot, J.-P. Coutures, *Matériaux & Techniques* **98** (2010) 409-421

Résumé

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates vitreux et fondus. Ces compositions sont importantes pour les sciences de la Terre et pour l'industrie des verres, vitrocéramiques et céramiques.

La viscosité de ces compositions alcalines fondues a été mesurée, et leurs structures à courte et moyenne distances ont été étudiées dans les verres à l'aide des spectroscopies Raman et RMN. Les résultats obtenus montrent que la viscosité des aluminosilicates fondus est fortement dépendante de l'élément alcalin M présent dans le réseau, du rapport M/Al et du rapport Si/Al. La structure du réseau vitreux change en fonction du cation M. Plus son rayon ionique est élevé, plus il distord le réseau, et plus la viscosité augmente. Les tectosilicates de potassium vitreux sont ainsi composés de zones enrichies en silice, et de zones enrichies en aluminium et en potassium. Le potassium pourrait être présent dans des chenaux dans ces compositions. Les ions potassium et sodium, ayant des coordinences différentes, ne se mélangent pas aléatoirement dans les tectosilicates vitreux et fondus, induisant de fortes variations de leurs propriétés rhéologiques.

Nous avons mis en place un protocole, basé sur la spectroscopie Raman, permettant de mesurer la concentration et la spéciation de l'eau dissoute dans un aluminosilicate vitreux ou fondu, quelque soit sa composition chimique. Ce protocole permet d'observer les liaisons entre l'eau et le réseau silicaté, et les résultats obtenus confirment le caractère amphotérique de l'eau dissoute dans les aluminosilicates vitreux et fondus.

En combinaison avec la mise en place de modèles *ad hoc* de viscosité des magmas et avec l'utilisation de résultats apportées par la géochimie et la géologie, l'application de cette technique à l'étude de ponces volcaniques permet d'apporter des informations quant aux mécanismes intervenant lors des éruptions volcaniques. Cette approche globale nous a permis de mieux caractériser les processus de fragmentation ayant eu lieu lors des éruptions de 3.1 Ma du Mont Dore (France) et de 79 AD du Vésuve (Italie), ainsi que le processus de convection du magma de l'Erebus (Antarctique).

Abstract

During this thesis, we studied the role of alkali elements and water on the structure and properties of aluminosilicates melts and glasses. Those compositions are important for the earth sciences field, and also for the glass-making and ceramic industries.

Viscosities of alkali aluminosilicate melts have been measured, and their structures at the short- and middle-range orders have been studied in the corresponding glasses using Raman and NMR spectroscopies. Results show that the viscosity of alkali aluminosilicate melts depends strongly on the M alkali element residing in the network and on the M/Al and the Si/Al ratios. The glass structure changes depending on the M cation. The higher its ionic radius, the stronger it distorts the glass network, and the higher the viscosity is. Vitreous potassium tectosilicates are composed of regions enriched in silica, and of regions enriched in both aluminium and potassium. The potassium could be present in percolation channels in those compositions. The potassium and sodium ions, presenting different ionic radii, do not mix randomly in tectosilicates glasses and melts. This induces strong variations of their rheological properties depending on the sodium/potassium ratio.

We implemented a Raman spectroscopy - based protocol allowing measuring the speciation and the concentration of water in aluminosilicate glasses and melts, regardless of their chemical composition. This protocol allows observing the bonding between water and the glass/melt network, and confirms that water have an amphoteric behavior in silicate and aluminosilicates glasses and melts.

The application of this new method, in conjunction with the implementation of *ad hoc* viscosity models of magmas and with the use of geochemistry and geological data, allows us to retrieve pieces of information about the mechanisms controlling the eruptive behavior of volcanoes. This approach have allowed us to better characterized the fragmentation processes that occurred during the 3.1 Ma and 79 AD eruptions of Mont Dore (France) and the Vesuvius (Italy) respectively, and also to bring some pieces of information about the convection process of the Erebus (Antarctica) lava lake.