

Université de Lille 1 - Sciences et Technologies

École Doctorale SMRE
Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

LGCgE - Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement
EA 4515 Lille Nord de France

Thèse de doctorat

Discipline : Géosciences, Écologie, Paléontologie, Océanographie

présentée par

Angelo LIOTTA

Compréhension des processus d'altération naturelle et expérimentale des vitrifiats. Application à des verres volcaniques de la Sicile orientale (Italie)

Soutenue le 16 décembre 2014 devant le jury composé de :

M. David BULTEEL	École des Mines de Douai	Examineur
M. Michel DUBOIS	Université de Lille 1	Directeur
M. Arnaud GAUTHIER	Université de Lille 1	Co-directeur
M. Domingo GIMENO TORRENTE ...	Universitat de Barcelona	Rapporteur
M. Brice GRUET	Université Paris-Est Créteil ...	Examineur
M. Philippe LE COUSTOMER	Université Bordeaux 1	Rapporteur

Université de Lille 1 – Sciences et Technologies
Cité Scientifique
59650 Villeneuve d'Ascq (France)

“Now, to tell you what I think, and to submit to your good judgement; I say and affirm that those so-called rivers, or that sea, that we like to call flowing or living fire, is nothing else but glass, or to speak more correctly rocks and other such stuff vitrified. Such a new concept will seem strange to you, but I cannot give it up when I consider all the properties, all the attributes, all the shapes of those rivers and that sea; I judge and see clearly that they are nothing but vitrified materials.”

(In: H. Sigurdsson, *Melting the Earth. The history of ideas on volcanic eruptions*, Oxford University Press, 1999, p. 94-95)

Le savant sicilien Francesco d'Arezzo (mort en 1672), à propos des laves de l'éruption de l'Etna du 1669. Il est le premier à comprendre que la lave est une roche fondue et vitrifiée, mais son observation révolutionnaire restera ignorée.

Remerciements

Je remercie mes directeurs de thèse Michel Dubois et Arnaud Gauthier pour avoir cru dans mon projet et dirigé mon travail. Je remercie également tous les enseignants, chercheurs, techniciens et doctorants de l'UFR de Sciences de la Terre de l'Université de Lille 1 pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement. Un remerciement aussi au Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) et à l'École Doctorale SMRE (Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement) pour avoir supporté efficacement ma recherche. J'adresse un merci particulier à ma collègue de bureau Brenda Omaña Sanz pour les conseils précieux concernant l'utilisation du laboratoire de chimie.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans le financement du Ministère de l'Éducation italien et sans les conseils précieux de Carmelo Ferlito de l'Université de Catane (Italie), concernant la campagne d'échantillonnage des verres volcaniques siciliens. Je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont aidé dans la collecte des échantillons : mon frère Gianfranco pour avoir partagé le transport des sacs d'échantillons en Valle del Bove et mon ami Francesco Petralia pour son support à l'île de Lipari. En outre, je remercie Franco Cavallaro pour ses renseignements concernant les affleurements de laves en coussins des Monts Hybléens, et M. Mario Ragusa qui m'a permis d'accéder à sa propriété située en Contrada Soliano près de Palagonia (Catane), pour collecter l'échantillon PAL 01.

J'adresse mon remerciement à Domingo Gimeno Torrente de l'Université de Barcelone (Espagne) pour les conversations très fructueuses que j'ai eu avec lui au cours de la conférence Goldschmidt 2013 à Florence (Italie) et pendant mon bref séjour d'études à Barcelone. Je le remercie particulièrement d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie le « *Museo Civico Archeologico di Bologna* » (Italie) qui m'a permis d'utiliser la photographie de la magnifique tasse en verre romaine du deuxième chapitre.

Enfin, je tiens à remercier mon épouse Rossana et ma fille Martina. C'est seulement grâce à vous et à votre soutien sans conditions que j'ai réussi à aller au bout.

RÉSUMÉ

Compréhension des processus d'altération naturelle et expérimentale des vitrifiats. Application à des verres volcaniques de la Sicile orientale (Italie)

Le but de cette thèse est l'étude des processus d'altération naturelle et artificielle pour comprendre les mécanismes géochimiques mis en œuvre et la variation des phases minérales dans les verres naturels altérés. Pour la première fois, cinq échantillons de verre volcanique de compositions différentes provenant de la Sicile orientale (Italie), ont été collectés afin d'être soumis à une altération expérimentale puis analysés.

Les échantillons collectés sont constitués de deux obsidiennes rhyolitiques récentes provenant de l'île de Lipari (Îles Éoliennes), d'un niveau vitreux provenant d'un dyke de trachyandésite affleurant dans la Valle del Bove (volcan Etna), ayant un âge compris entre 10 000 et 79 000 ans, et de deux croûtes vitreuses de laves en coussins tholéitiques originaires de l'Etna et des Monts Hybléens, âgées respectivement de 0,5 et de 2 millions d'années.

La caractérisation de l'altération naturelle des échantillons a été effectuée par spectrométrie Raman. Des séquences complexes de couches fines ont été observées à l'intérieur des fractures de la trachyandésite de l'Etna et des bulles du basalte des monts Hybléens. Les couches de la trachyandésite avaient une épaisseur totale de 10 μm environ et étaient composées par des phases riches en silice, fer et soufre. Les couches du basalte d'une épaisseur totale pouvant atteindre 500 μm étaient composées des oxydes de fer, de titane, de la phillipsite et des phases comparables à la smectite.

L'altération expérimentale s'est déroulée en milieu acide et basique à 90°C pendant une durée comprise entre 1 et 1022 jours ; la caractérisation des produits secondaires a été effectuée par MEB couplé à une sonde X-EDS. La surface altérée des grains rhyolitiques a montré des fissures et des trous coalescents attribués à des phénomènes de dissolution localisés. Des particules en forme de demi-sphères ayant un diamètre inférieur à 0,1 μm et une composition type smectite ont été observées pour toutes les conditions d'altération. Elles ont été interprétées comme le résultat de la recombinaison à la surface du verre des éléments issus de la dissolution incongruente du verre. Enfin, des particules isométriques (milieu basique) et des lamelles de quelques microns (milieu acide) ont précipité à la surface des grains à partir des éléments passés en solution.

Des lames épaisses de rhyolite et de trachyandésite ont été altérées en milieu acide. L'analyse par Raman des lames rhyolitiques a mis en évidence plusieurs microcristaux isolés, ou regroupés, d'anatase, de carbonates, d'oxydes de fer et de zéolites riches en calcium tels que la chabazite-Ca et la phillipsite. L'observation au MEB des lames rhyolitiques a montré des particules en forme de grains et des lamelles d'une longueur de quelques microns. Les lames de trachyandésites présentaient une couverture de particules isométriques ayant un diamètre de 0,1 μm environ et des cristaux dispersés ayant une taille jusqu'à 10 μm . Les particules isométriques et les lamelles montraient une composition compatible avec la smectite. L'analyse par spectroscopie X-EDS de la surface des lames trachyandésitiques durant l'altération a mis en évidence une perte généralisée en silicium ainsi qu'en alcalins et une augmentation du fer, de l'aluminium et du titane.

Mots-clés : verres volcaniques ; verre de silice ; composition ; Sicile ; altération ; spectroscopie Raman ; microscopie électronique à balayage ; analyse géochimique ; minéralisation secondaire.

ABSTRACT

Understanding the processes involved in weathering and experimental alteration of glassy materials. The case of some volcanic glasses from eastern Sicily (Italy)

This thesis aims at studying the effects of weathering and experimental alteration in order to understand the geochemical processes involved and the compositional variation of mineral phases in altered natural glasses. For the first time, five samples of natural volcanic glasses having different composition were collected in eastern Sicily (Italy) in order to be artificially altered and analyzed.

The samples include two recent rhyolitic obsidians coming from the island of Lipari (Aeolian Islands). The third sample is a glassy salband from a dike with trachyandesitic composition outcropping in the western wall of the Valle del Bove (Etna volcano), having an estimated age between 10 and 79 thousand years. The other samples are two glassy crusts of tholeiitic pillow lavas. The first one aged of 500 thousand years comes from Etna; the second one aged of 2 millions of years comes from Hyblean Mountains.

The characterization of natural alteration products was obtained by Raman spectroscopy. Different series of thin layers covered the fracture walls of trachyandesite and the internal walls of bubbles dispersed in the hyblean basalts. Trachyandesite layers were about 10 μm thick in all, and were composed by siliceous, iron- and sulphur-rich phases. Basalt layers were composed by iron and titanium oxides, phillipsite and smectite-like phases, with a maximum thickness of about 500 μm .

Alteration experiments were performed in acid and basic solutions at 90°C; samples have been altered from 1 to 1000 days of experiment. Surface modifications were observed by SEM equipped with an X-EDS spectrometer. Fissures and coalesced pits were observed at the surface of altered rhyolitic powder grains due to local dissolution phenomena. Hemispherical particles less than 0.1 μm with a composition close to smectite occurred in both acid and basic conditions, formed by elements issued from the selective dissolution of glass. Grain-shape particles and lamellae of few microns in length were observed in grains altered respectively in basic and acid conditions. They were formed by dissolution and precipitation processes of glass-forming elements.

Thick plates of rhyolitic and trachyandesitic composition were altered in acid solution. Raman analysis of rhyolitic plates showed several isolated or clustered crystals of anatase, carbonates, iron oxides and Ca-rich zeolites like chabazite-Ca and phillipsite. Grain- and leaf-shaped particles of few microns in length were detected by SEM. Trachyandesitic plates were covered by isometric particles with a diameter of about 0.1 μm ; isolated crystals with dimensions up to 10 μm were also detected. Both grains and lamellae showed a smectite-like composition. X-EDS analysis of trachyandesitic plates during the alteration process put in evidence a general depletion in silicon and alkali at the plate surface, associated to an increase in iron, aluminum and titanium content.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	5
RÉSUMÉ	6
ABSTRACT	7
TABLE DES MATIÈRES	9
INTRODUCTION	13
1. LE VOLCANISME EN SICILE ORIENTALE	19
1.1. INTRODUCTION	19
1.2. GÉODYNAMIQUE DE LA MER MÉDITERRANÉE.....	19
1.3. GÉOLOGIE DE LA SICILE ORIENTALE	25
1.4. MANIFESTATIONS VOLCANIQUES EN SICILE ORIENTALE	28
1.4.1. L'ARC DES ÎLES ÉOLIENNES	30
GÉOLOGIE DE L'ÎLE DE LIPARI.....	32
1.4.2. LE VOLCAN ETNA	35
LA VALLE DEL BOVE	46
1.4.3. LE VOLCANISME DES MONTS HYBLÉENS.....	50
1.5. OCCURRENCE DES VERRES VOLCANIQUES NATURELS	54
2. L'ÉTAT VITREUX	59
2.1. INTRODUCTION	59
2.2. LA DÉCOUVERTE DES VERRES NATURELS	59
2.3. LE VERRE COMME MATÉRIEL TECHNOLOGIQUE.....	61
2.4. LA MODÉLISATION DE L'ÉTAT VITREUX.....	65
2.4.1. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES SILICATES.....	65
2.4.2. VERS UNE COMPRÉHENSION DU VERRE.....	68
2.4.3. LA STRUCTURE DU VERRE.....	75
2.4.4. LA TRANSITION VITREUSES.....	77
2.4.5. LA RELAXATION DU VERRE	79
2.4.6. LES LIQUIDES SILICATÉS NATURELS.....	82
3. L'ALTÉRATION DU VERRE	85
3.1. INTRODUCTION	85

3.2. LES VERRES NATURELS	88
3.2.1. L'ALTÉRATION DES VERRES BASALTIQUES	88
3.2.2. LA PALAGONITE	89
3.2.3. FORMATION DE LA PALAGONITE	91
3.2.4. ALTÉRATION DU BASALTE DANS L'EAU MARINE.....	95
3.2.5. ALTÉRATION DU BASALTE DANS L'EAU PURE.....	99
3.2.6. ÉVOLUTION DU TAUX DE DISSOLUTION DANS LE TEMPS	101
3.2.7. LES ZÉOLITES.....	107
3.2.8. L'ALTÉRATION DES VERRES RHYOLITIQUES.....	112
3.3. LES VERRES SYNTHÉTIQUES	116
3.4. LES VERRES ET LES BACTÉRIES	127
3.5. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN AUX VERRES SILICATÉS	134
4. MATÉRIELS ET MÉTHODES	145
4.1. INTRODUCTION.....	145
4.2. LES ÉCHANTILLONS	145
4.2.1. L'ÉCHANTILLONNAGE	145
LES ÉCHANTILLONS ROC 01 ET POM 01	149
L'ÉCHANTILLON VDB 09.....	151
LA DATATION DE L'ÉCHANTILLON VDB 09.....	152
L'ÉCHANTILLON TIM 39.....	156
L'ÉCHANTILLON PAL 01.....	159
4.2.2. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS.....	162
4.3. LES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE	168
4.3.1. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS	168
FABRICATION DES LAMES MINCES	168
FABRICATION DES POUDRES POUR L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE.....	168
FABRICATION DES LAMES POUR L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE.....	169
4.3.2. ALTÉRATION DES ÉCHANTILLONS.....	170
PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES POUDRES.....	170
PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES LAMES RHYOLITIQUES	171
PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES LAMES TRACHYANDÉSITIQUES.....	171
4.3.3. RÉCUPÉRATION ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	171
PRÉLÈVEMENT DES POUDRES ALTÉRÉES.....	171
ANALYSE DES SOLIDES.....	172
4.3.4. ANALYSE AU RAMAN	172
L'EFFET RAMAN.....	172
LA SPECTROMÉTRIE RAMAN.....	176
4.3.5. ANALYSE AU MEB.....	178
PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MEB.....	178
5. LES MATÉRIAUX INITIAUX	181
5.1. INTRODUCTION.....	181
5.2. ANALYSES CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS.....	181

5.2.1. CLASSIFICATION DES ÉCHANTILLONS	182
5.3. CARACTÈRES PÉTROGRAPHIQUES.....	184
5.4. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PAR RAMAN	201
5.5. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PAR MEB.....	211
6. L'ALTÉRATION NATURELLE	221
6.1. INTRODUCTION	221
6.2. ANALYSES RAMAN.....	221
6.2.1. ANALYSE DE LA SURFACE DES ÉCHANTILLONS.....	221
6.2.3. ANALYSES DES LAMES MINCES.....	226
6.3. ANALYSE MEB.....	231
6.3.1. ANALYSES DES LAMES MINCES.....	231
7. L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE	239
7.1. INTRODUCTION	239
7.2. ANALYSE DES SOLUTIONS	239
7.2.1. PERTE DE SOLUTION DANS L'ÉTUVE.....	239
7.2.2. VARIATION DU pH DES SOLUTIONS.....	241
7.3. OBSERVATIONS EN LUMIÈRE RÉFLÉCHIE	244
7.4. ANALYSES RAMAN.....	247
7.4.1. ANALYSE DES GRAINS ALTÉRÉS	247
7.4.2. ANALYSE DES LAMES ALTÉRÉES.....	248
LAMES RHYOLITIQUES ROC 01	249
LAMES TRACHYANDÉSITIQUES VDB 09.....	253
7.5. ANALYSES MEB	255
7.5.1. ANALYSE DES GRAINS ALTÉRÉS	255
7.5.2. ANALYSE DES LAMES ALTÉRÉES.....	262
LAMES RHYOLITIQUES ROC 01	263
LAMES TRACHYANDÉSITIQUES VDB 09.....	273
8. DISCUSSION ET CONCLUSIONS	287
8.1. INTRODUCTION	287
8.2. DISCUSSION DES RÉSULTATS ET SYNTHÈSE	287
8.2.1. LES MATÉRIAUX INITIAUX.....	287
8.2.2. L'ALTÉRATION NATURELLE.....	298
8.2.3. L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE.....	303
8.3. CONCLUSIONS.....	338
8.4. PERSPECTIVES.....	341
ANNEXES	345
ÉLÉMENTS-TRACES	345
GLOSSAIRE	347
BIBLIOGRAPHIE.....	353

INTRODUCTION

La littérature scientifique concernant l'étude de la structure et la durabilité des substances vitreuses est importante. Il y a des nombreuses raisons pour lesquelles cette question suscite de l'intérêt. En première lieu il y a la curiosité scientifique envers un matériel qui a toujours caché sa vraie nature derrière ses propriétés, intermédiaires entre la phase liquide et celle solide. Le verre est une substance amorphe, c'est-à-dire non-cristalline, assimilable à un liquide surfondu d'un point de vue thermodynamique. Il est formé par un réseau tridimensionnel d'atomes caractérisé par un manque d'ordre à grande distance tandis qu'un certain degré d'ordre est conservé à courte distance. Cette structure particulière au niveau atomique rend peu efficace l'utilisation de moyens puissants tels que la diffraction aux rayons X, qui base son pouvoir diagnostic sur les effets de la disposition régulière et ordonnée des atomes dans les structures solides non amorphes. Pour cette raison, le verre reste peu connu d'un point de vue structurel, et il y a encore beaucoup de chose à comprendre sur sa nature et ses propriétés.

Un autre facteur important qui incite à comprendre la structure vitreuse est sa large diffusion et sa fréquente utilisation dans notre société moderne. Le verre est utilisé dans un grand nombre d'applications pratiques, notamment pour le stockage des déchets dangereux. Par exemple, un des problèmes majeurs de notre société est posé par les particules fines émanant de l'incinération des déchets solides urbains, ou par les déchets radioactifs produits par l'activité des centrales nucléaires destinée à fournir de l'énergie électrique. Ces matériaux fortement toxiques doivent être immobilisés afin d'empêcher leur diffusion dans l'environnement naturel et leur présence dans le cycle de l'eau et la chaîne alimentaire. À cette fin, ils sont mélangés à des matériaux synthétiques fondus ayant une composition borosilicatée, qui ensuite se solidifient en une masse vitrifiée, caractérisée par une inertie chimique très élevée. La compréhension des mécanismes qui assurent une durabilité dans le temps de ces matériaux vitrifiés revêt donc une importance capitale. La plupart des études scientifiques dédiées aux verres portent sur des verres synthétiques borosilicatés

destinés au stockage des déchets dangereux, tandis qu'une partie moins importante est dédiée aux verres naturels et leur altérabilité.

Les verres naturels sont constitués dans leur quasi-totalité par des roches volcaniques qui ont subi un refroidissement suffisamment rapide pour empêcher le déclenchement du processus de cristallisation. Le plus grand volume de verres naturels présents sur Terre est constitué par les magmas basaltiques qui se solidifient brutalement au contact de l'eau pendant les éruptions sous-marines qui ont lieu au niveau des dorsales médio-océaniques. D'autre part une grande quantité de verre naturel peut aussi se former au cours des éruptions subaériennes. Une très petite partie est créée par des phénomènes naturels qui provoquent la ré-fusion des roches préexistantes et leur vitrification rapide, il s'agit par exemple des sables frappés par des foudres (fulgurites) ou des roches terrestres qui ont subi un impact avec un météorite (impactites). L'intérêt pour l'étude des verres naturels est motivé par plusieurs raisons. Les verres naturels ont une gamme de compositions chimiques et un degré de cristallisation très variables, et cela permet de vérifier les effets de l'altération expérimentale sur plusieurs types de matériaux. Mais l'aspect le plus intéressant est lié aux effets de l'altération naturelle qu'ils ont subi le long de leur existence au contact de l'environnement. L'âge d'un verre volcanique naturel peut varier entre quelques jours et plusieurs centaines de millions d'années, et pendant cet intervalle de temps il est resté en contact avec les agents atmosphériques et les eaux circulant dans le terrain. Il montre les effets d'une altération naturelle dépendant du milieu naturel où il s'est trouvé et proportionnelle à son âge. Il est donc clair que, d'un point de vue chimique, un verre naturel peut représenter l'équivalent d'un verre synthétique soumis à une altération durant une période de temps impossible à reproduire dans un laboratoire. En analysant un verre naturel ayant une composition et un âge donné, il est possible d'observer les effets de l'altération subis par un verre équivalent à un verre synthétique donné, pendant une période de temps bien plus grande que celle de l'échelle temporelle humaine. Donc grâce à l'analyse des verres naturels, les scientifiques ont la possibilité de formuler des hypothèses plus précises concernant la structure des verres, de vérifier leurs modèles concernant la structure vitreuse et d'améliorer la durabilité des verres synthétiques destinés au stockage des déchets dangereux.

L'idée de cette thèse est née de l'opportunité de faire travailler en synergie la connaissance du territoire volcanique de la Sicile orientale et des Îles Éoliennes avec les compétences et les moyens de l'Université de Lille 1 concernant l'étude de la durabilité des matériaux, menée au sein du Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE). La Sicile toute entière est caractérisée par une géologie complexe qui a donné lieu à partir du Trias à plusieurs phénomènes volcaniques

liés à des contextes géodynamiques très variés, concentrés surtout dans la partie orientale de l'île. Dans un rayon de quelques centaines de kilomètres du volcanisme de distension intraplaque tholéïitique et alcalin et du volcanisme calco-alcalin de subduction sont identifiables, avec la présence d'un arc insulaire, de plusieurs « *seamounts* » de stratovolcans et de diatrèmes.

Pour la première fois les verres volcaniques de la Sicile orientale ont été échantillonnés pour être soumis à une altération expérimentale, avec l'idée de fournir un cadre large et diversifié à l'étude de l'altérabilité des verres naturels de cette partie de la Mer Méditerranée. Quelques verres appartenant à des coulées renommées ont déjà été analysés par d'autres chercheurs, mais à notre connaissance, personne n'a jamais soumis les verres naturels de l'Etna à une altération expérimentale, et cela représente sans doute l'originalité de cette thèse.

La thèse se développe en plusieurs chapitres selon un parcours qui commence par présenter le cadre problématique général et un état de l'art des questions abordées, pour s'achever par une analyse détaillée des résultats et des perspectives à venir. Le **premier chapitre** de la thèse est consacré à la présentation du contexte géologique de la Mer Méditerranée centrale et à une description de l'évolution géodynamique qui a conduit au développement des phénomènes volcaniques caractérisant la Sicile orientale. Grâce à une analyse de la littérature géologique disponible, chaque phénomène volcanique est situé dans son contexte géologique, avec une attention particulière accordée aux lieux de provenance des échantillons qui seront analysés dans les chapitres suivants.

Le **deuxième chapitre** est dédié à une description approfondie de l'état vitreux, un état de la matière qui, du fait de ses propriétés particulières, a soulevé la curiosité de l'humanité dès sa naissance. Le chapitre présente de manière synthétique le sujet d'un point de vue historique, avec la description du parcours qui mène de la découverte des verres naturels par les premières civilisations humaines à la naissance de la théorie moderne de l'état vitreux. L'utilisation du verre pour la fabrication des premiers bijoux, la découverte des techniques susceptibles d'améliorer ses propriétés au cours du Moyen Âge et le développement des verres synthétiques modernes sont brièvement discutés. La modélisation de l'état vitreux est ensuite présentée, à partir d'une description de l'état cristallin de la matière qui met en évidence les différences avec les substances amorphes. Dès les premières définitions de l'état vitreux, la mise en place des conditions d'intelligibilité du verre est abordée à travers la description de concepts fondamentaux tels que la transition et la relaxation vitreuses.

Le **troisième chapitre** consiste en un résumé d'une recherche bibliographique sur les mécanismes physico-chimiques qui conduisent à l'altération des substances amorphes. Les effets et les produits de l'altération sont aussi discutés. Le chapitre étudie d'abord l'altération des verres naturels, notamment du plus abondant, c'est-à-dire du verre basaltique. Un relief particulier est donné aux produits typiques de l'altération du verre basaltique : la palagonite et les zéolites. De plus, une section du chapitre est dédiée à l'altération des verres du fond océanique par l'activité biologique des bactéries. L'altération des verres non basaltiques est aussi prise en compte. L'altération des verres synthétiques est le sujet de la deuxième partie du chapitre. La littérature scientifique concernant ce sujet est vaste du fait des nombreuses applications pratiques auxquelles ces matériaux sont destinés. L'altération expérimentale en laboratoire permet de suivre le processus à chaque étape, et d'examiner en détail les modifications subies par le verre et les phases secondaires qui se forment à la suite de l'altération. Le chapitre se conclut par une analyse des apports de la spectroscopie Raman à l'étude des verres silicatés.

Le **quatrième chapitre** est consacré à une description détaillée des échantillons collectés et des méthodes utilisées pour conduire la partie expérimentale de ce travail. Les critères choisis pendant la campagne d'échantillonnage et la sélection des échantillons collectés sont expliqués. Chaque échantillon sélectionné est inséré dans son propre contexte géodynamique au moyen des cartes géologiques et des colonnes stratigraphiques disponibles dans la littérature scientifique. Cela a permis de déterminer l'âge de tous les échantillons avec une précision remarquable, sauf dans le cas d'un échantillon provenant d'un dyke de l'Etna. Pour cet échantillon, l'étude bibliographique a permis de définir l'intervalle de temps durant lequel le dyke s'est mis en place. De plus, une description de chaque échantillon macroscopique par des photographies est donnée. Les techniques mises en œuvre pendant les expériences sont également expliquées. Il s'agit notamment des critères suivis pour le choix et la préparation des lames minces destinées à l'analyse pétrologique, microscopique et spectrométrique, et des techniques employées pour la fabrication des poudres et des lames épaisses destinées à l'altération expérimentale. Les protocoles expérimentaux suivis pendant l'altération dans l'étuve sont décrits en détail. Une description des principes de fonctionnement de la spectrométrie Raman et du microscope électronique à balayage clôt le chapitre.

Le **cinquième chapitre** consiste en une description détaillée des échantillons sélectionnés pour le traitement expérimental. Les analyses chimiques des oxydes des éléments majeurs constituant les échantillons sont données sous forme de tableaux. Les échantillons sont aussi classifiés sur la base du diagramme T.A.S. (*Total Alkali versus Silica*), utilisé pour la classification des roches volcaniques.

Ensuite les échantillons sont caractérisés en détail grâce aux techniques microscopiques et spectroscopiques. Une description détaillée des principales phases minérales par microscopie optique polarisante est donnée. Cette détermination est affinée par spectroscopie Raman qui permet de discrétiser finement les phases cristallines des phases amorphes. Enfin, l'analyse des lames minces au moyen du MEB couplé à une sonde *X-Electron Dispersive Spectroscopy* (X-EDS), a fourni des images extrêmement détaillées et des analyses chimiques semi-quantitatives des objets visibles en surface des lames minces.

Le **sixième chapitre** est dédié à l'examen des effets de l'altération naturelle provoquée par l'exposition des échantillons aux agents atmosphériques et aux eaux circulants dans le terrain pendant une période de temps correspondant à l'âge de l'échantillon. À égalité aux autres facteurs, l'intensité de l'altération naturelle est proportionnelle à l'âge de l'échantillon. Pour cette raison, l'attention de ce chapitre se porte vers les échantillons les plus âgés. De plus, l'altération naturelle est plus intense à la surface de la roche et ses effets deviennent de moins en moins visibles au fur et à mesure qu'on se dirige vers l'intérieur de l'affleurement. La surface externe de tous les échantillons a été analysée par spectroscopie Raman. L'analyse a permis d'identifier les phases minérales présentes à l'interface entre la roche et l'atmosphère, et de les comparer aux phases qui caractérisent la roche intacte. Deuxièmement, le spectroscope Raman a été employé sur les lames minces, afin de caractériser en détail les phases minérales secondaires imputables à l'altération naturelle présentes dans les premiers centimètres d'épaisseur des échantillons les plus âgés. Enfin, le même type d'analyse a été effectué au MEB/X-EDS, qui a fourni des analyses chimiques semi-quantitatives des différentes phases identifiées.

Le **septième chapitre** est consacré à l'analyse des effets de l'altération expérimentale effectuée sur les poudres et les lames épaisses des échantillons. Seuls les échantillons qui ont fourni des verres naturels de bonne qualité et adaptés à subir une altération expérimentale sont analysés dans ce chapitre. En premier lieu, la perte de solution subie par les réacteurs sortis de l'étuve a été évaluée. En second lieu, le pH des solutions contenues dans chaque réacteur a été mesuré aux différentes échéances de l'expérimentation. Pour ce qui concerne les lames altérées, une analyse au microscope optique en lumière réfléchie de la surface altérée a été réalisée. Les résultats ont été comparés à ceux d'une lame du même matériel qui n'a subi aucune altération. Ensuite, la surface des lames altérées a été balayée avec le spectroscope Raman à la recherche d'éventuelles phases secondaires précipitées suite à l'interaction roche/solution. Pour ce qui concerne les grains altérés d'obsidienne, ils ont été observés au Raman pour mettre en évidence les traces éventuelles d'une altération. Enfin, la surface des grains et des lames altérées a été analysée au moyen du microscope

à balayage (MEB) afin d'imager les effets de l'altération et les phases secondaires imputables aux temps de séjour en étuve.

Le **huitième chapitre**, enfin, est consacré à la discussion et au résumé des résultats des essais expérimentaux. Les résultats ont été commentés et comparés aux résultats d'autres expériences décrites dans la littérature scientifique. La comparaison a été extrêmement intéressante puisqu'elle a permis d'évaluer le travail accompli au cours de la thèse. Quelques résultats ont confirmé les idées d'autres auteurs tandis que d'autres résultats mettent en évidence une divergence, et cela a permis de formuler de nouvelles hypothèses pour l'interprétation des observations concernant les verres naturels de la Sicile orientale. Le chapitre s'achève par une conclusion sur les résultats obtenus et passe en revue les problèmes auxquels cette thèse n'a pu apporter une réponse, et qui peuvent constituer le point de départ pour de futurs approfondissements.

Ce document est complété par des annexes, notamment par la concentration des éléments-traces dans les échantillons, par un petit glossaire et par la liste des repères bibliographiques.

1. LE VOLCANISME EN SICILE ORIENTALE

1.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de fournir une synthèse du contexte géologique qui a mené à la formation des verres volcaniques utilisés dans cette thèse. Le cadre géologique de la région étant assez complexe, une description sommaire de la géodynamique de la Mer Méditerranée occidentale sera présentée, pour aller ensuite se focaliser progressivement sur les causes du volcanisme en Sicile orientale et particulièrement dans les trois milieux géologiques où les échantillons ont été collectés : les Îles Éoliennes, le volcan Etna et les Monts Hybléens. Enfin, on a essayé de préciser les processus de formation des verres volcaniques naturels dans le contexte géologique et volcanique.

1.2. GÉODYNAMIQUE DE LA MER MÉDITERRANÉE

La Mer Méditerranée représente le berceau de la civilisation occidentale (**Figure 1**). On peut faire débiter l'histoire géologique de la région de la Mer Méditerranée telle que nous la connaissons aujourd'hui il y a plus ou moins 35 millions d'années, quand une série de collisions continentales provoquent l'isolation d'une portion de la lithosphère océanique de la Téthys, donnant lieu à la formation de la Méditerranée (Jolivet *et al.*, 2008). Au cours de l'Oligocène et du Miocène cette succession d'épisodes de subduction, chevauchements, ouverture de bassins océaniques et formation de chaînes de montagnes a produit une tectonique très complexe. Pour cette raison la Méditerranée a toujours été considérée comme un des meilleurs endroits au monde où aller étudier les processus de l'évolution géodynamique et paléoclimatique de la planète (**Figure 2**) (Krijgsman, 2002).

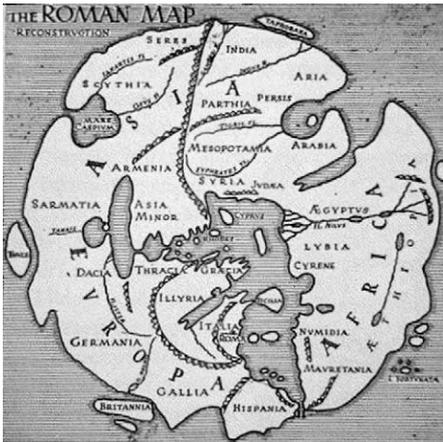


Figure 1 – La Méditerranée selon la carte romaine de Marcus V. Agrippa (an 20 après J.-C.). Le nord de la carte est situé à gauche (Krijgsman, 2002).

L'évolution géodynamique de la mer Méditerranée est liée à la fermeture de la Téthys, un ancien océan qui pénétrait à l'intérieur du supercontinent Pangée. En effet, la Pangée a existé à partir de la fin du Carbonifère (il y a 280 millions d'années environ). Elle était formée par deux corps continentaux principaux, l'Eurasie au nord et le Gondwana au sud, séparés partiellement par le grand golfe de la Téthys (Figure 3) qui pénétrait au milieu des deux masses terrestres du côté de l'est.

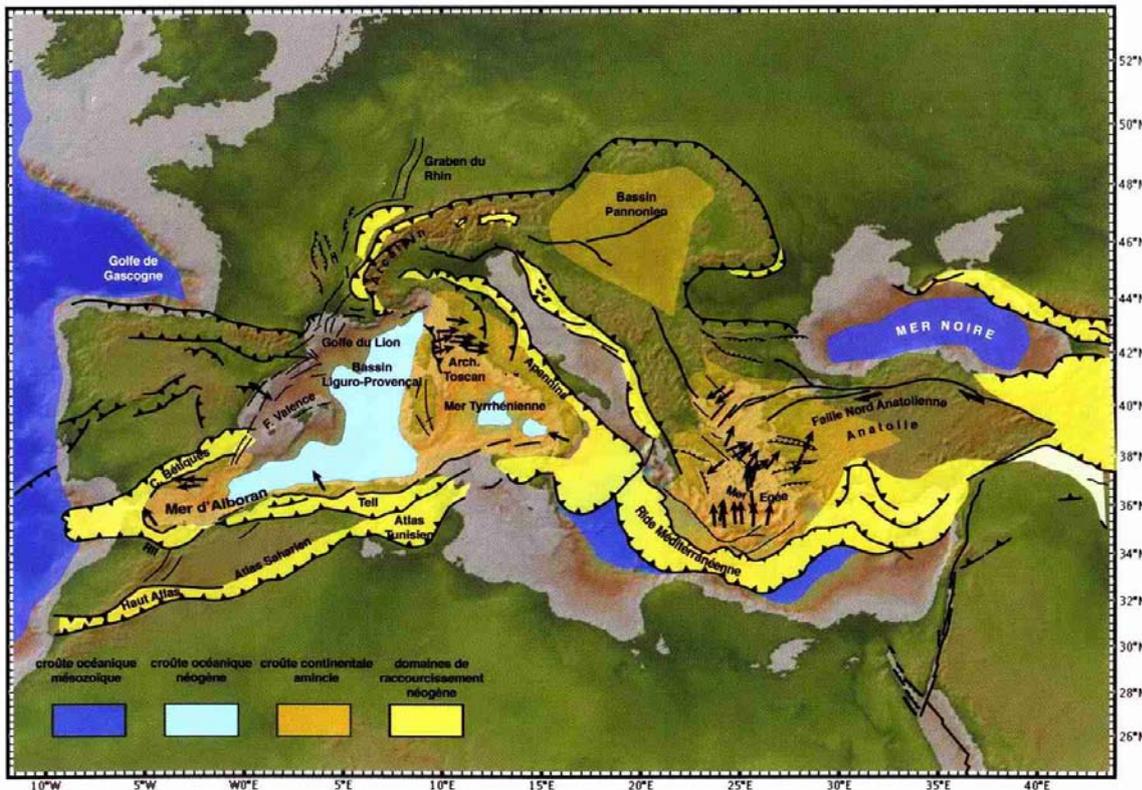


Figure 2 – Carte tectonique de la Méditerranée montrant les structures principales de la région (Jolivet *et al.*, 2008).

L'extrémité occidentale de ce golfe, constituée par des mers épicontinentales et des plaines côtières sujettes à des inondations périodiques, va devenir la région de l'actuelle Mer Méditerranée.

Sur le fond du golfe de la Téthys il y avait une dorsale océanique ayant direction grosso modo est-ouest. Vers le nord, la croûte générée par la dorsale plongeait en subduction au-dessous de l'Eurasie, la Téthys était maintenue ouverte par l'expansion de cette dorsale, laquelle se déplaçait lentement vers le nord. À un moment donné, la dorsale a été elle-même engloutie sous l'Eurasie par la subduction. À partir de ce moment-là, toute la croûte du fond océanique de la Téthys commence à être tirée vers le nord par la traction de la subduction en direction de l'Eurasie, et la partie méridionale du supercontinent commencent à subir les effets d'une distension.



Figure 3 – Le supercontinent Pangée existant il y a 250 millions d'années environ, avec le golfe du Téthys (Bosellini, 2005).

À la fin du Trias, il y a 200 millions d'années environ, la Pangée commence à se fragmenter. En particulier, une série de fractures donnent lieu à la séparation des deux Amériques de l'Afrique. L'élargissement de ces fractures mènera au Jurassique moyen (il y a 180-160 millions d'années environ), à l'ouverture de l'Océan Atlantique (Bosellini, 2005). L'élargissement de la dorsale médio-atlantique n'est pas homogène mais elle montre des valeurs différentes selon les zones considérées. L'ouverture différentielle de l'océan Atlantique est à l'origine des forces qui poussent le continent africain vers l'Eurasie.

La collision entre Europe et Afrique provoque le rétrécissement de la Téthys alors que la croûte océanique plonge en subduction sous l'Europe. Le déplacement relatif des deux continents est évalué globalement autour des 1500 km. Le mouvement réciproque entre les deux continents est en effet très complexe, avec des composantes compressives et d'autres extensives qui portent la création de bassins extensionnels et d'arcs tectoniques (Krijgsman, 2002). Jusqu'au Crétacé inférieur (il y a 130 millions d'années environ), l'élargissement différentiel de l'Océan Atlantique se traduit en région méditerranéenne par une distension tectonique qui mène à la naissance de

l'océan liguro-piémontais, ayant une amplitude évaluée autour de 800-1000 km. A partir du Crétacé moyen et supérieur jusqu'à l'Eocène supérieur (il y a 35 millions d'années environ), les mouvements réciproques de l'Afrique et de l'Europe deviennent principalement compressifs. L'Afrique se rapproche à l'Europe en faisant au même temps une rotation antihoraire, et l'océan liguro-piémontais disparaît en-dessous de la marge africaine. Au même temps, un promontoire du continent africain dit Adria s'allongeant selon une direction N-S, va entrer en contact direct avec le continent européen. La collision continentale génère la grande chaîne montagneuse des Alpes et ses prolongements vers le sud-ouest, les îles Baléares et la cordillère Bétique. Cette longue ceinture orogénique représente la ligne de suture de la fermeture de l'océan liguro-piémontais dont l'existence est témoignée par les morceaux d'ophiolites qu'on retrouve aujourd'hui en Corse, en Ligurie et dans les Alpes occidentaux (Bosellini, 2005).

À l'Oligocène (il y a 30 millions d'années environ), on observe une fracturation dans la région baléaro-provençale : le bloc contenant les actuelles Sardaigne et Corse se détache du sud de l'Espagne et commence une rotation dans un sens antihoraire, pour arriver à son emplacement actuel au Miocène inférieur (il y a 16 millions d'années environ) (Krijgsman, 2002). Cet événement a deux conséquences extrêmement importantes pour la géodynamique de la région : 1) l'ouverture du bassin liguro-provençal à l'arrière du bloc corso-sarde à la dérive ; 2) la collision entre le bloc corso-sarde en rotation et Adria, le promontoire africain. Cette collision est à l'origine de la future formation des Apennins, la chaîne montagneuse allongée grosso modo en direction nord-sud qui forme actuellement l'épine dorsale de la péninsule italienne. Au cours de la collision c'est la marge occidentale d'Adria qui descend en-dessous des terrains européens, donc la chaîne des Apennins présente une vergence vers l'est. Au contraire, dans la chaîne alpine c'est la plaque européenne qui descend sous la plaque africaine, et la vergence est donc vers l'Europe.

Au Miocène supérieure (il y a 8 millions d'années environ) commence un nouveau mouvement des blocs crustaux, créé par une tectonique de type extensionnel qui est encore en cours aujourd'hui. Après des épisodes de fracturation du bloc corso-sarde, des morceaux de la chaîne alpine superposés aux Apennins primordiaux commencent à se déplacer vers l'est et le sud-est pour aller s'empiler en-dessus de la marge occidentale du promontoire d'Adria. Cela donnera naissance aux Apennins tels qu'on les connaît aujourd'hui. En même temps, à l'arrière des terrains partis à la dérive, on observe l'ouverture d'un grand bassin triangulaire d'une profondeur estimée à 3600 m, avec de nombreux volcans actifs et deux plaines abyssales constituées de croûte océanique (Marsili et Vavilov) ayant un âge qui ne dépasse pas les 5 millions d'années. Il s'agit d'un bassin d'arrière-arc typique donnant à la Mer Tyrrhénienne. L'ouverture de ce bassin est

accompagnée par la migration vers le sud-est d'un bloc qui à l'origine appartenait au bloc sarde, et qui aujourd'hui forme l'« arc calabro-péloritain », c'est-à-dire l'extrémité de la Calabre et la pointe nord-est de la Sicile (Figure 4).

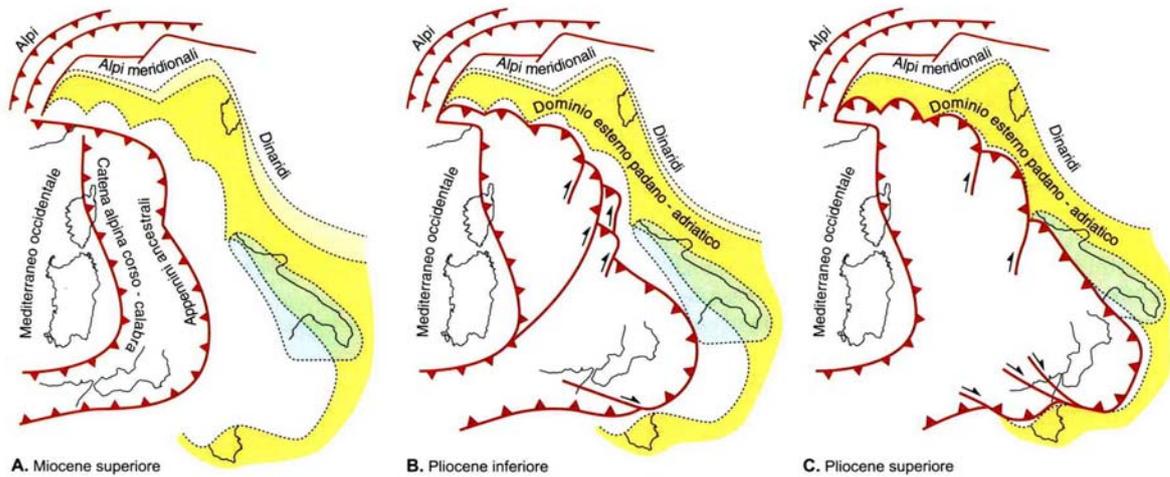


Figure 4 – Migration du bloc qu'ira constituer l'arc calabro-péloritain à partir de sa position originale à côté du bloc corso-sarde (Bosellini, 2005).

Ces terrains sont donc des allochtones qui se sont mis en place dans les derniers 8 millions d'années ensuite à l'ouverture de la Mer Tyrrhénienne. Aujourd'hui ils se trouvent « encastrés » au milieu de la longue chaîne montagneuse qui parcourt en continue toute l'Italie et traverse la Sicile pour arriver jusqu'au nord de la Tunisie et de l'Algérie, ce qu'on appelle la « chaîne Apennino-Maghrébide » (Figure 5).

L'arc calabro-péloritain recouvre avec une vergence sud-orientale la lithosphère africaine au fond de la mer Ionienne, qui borde la Sicile du côté de l'est. Cette mer constitue l'extrémité occidentale du bassin le plus ancien de la Méditerranée, d'âge Mésozoïque, qui borde la marge nord de l'Afrique orientale en arrivant jusqu'à la Crète (Jolivet *et al.*, 2008). La lithosphère de la mer Ionienne plonge en subduction vers le nord-ouest sous l'arc calabro-péloritain, et ce plongement est documenté par les volcans des îles Eoliennes (Figure 6).

La Mer Tyrrhénienne est un bassin très actif du point de vue géodynamique. Comment nous le renseignent les nombreux volcans et tremblements de terre, il est soumis à une évolution rapide. Son vitesse d'ouverture moyenne atteint les 8 centimètres par an. L'ensemble « mer Tyrrhénienne/arc calabro-péloritain/mer Ionienne » constitue le schéma tectonique classique d'un couple subduction/extension arrière-arc : un domaine océanique (la mer Ionienne) est en subduction sous un arc continental et un prisme d'accrétion soumis à des déformations

compressives (l'arc calabro-péloritain) et un bassin arrière-arc en extension qui se développe en arrière (la mer Tyrrhénienne).

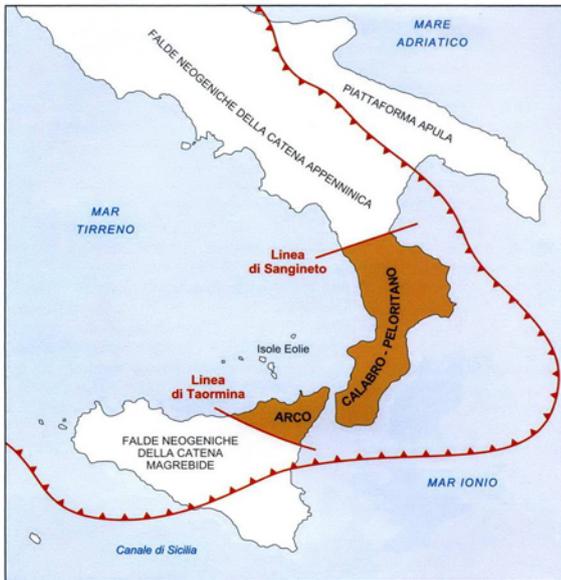


Figure 5 – L'arc calabro-péloritain dans son contexte actuel. La ligne rouge représente le front de la chaîne Apennino-Maghrébide (Bosellini, 2005).

À cause de l'extension, l'épaisseur de la croûte au fond de la mer Tyrrhénienne est de 20 kilomètres environ. Normalement l'extension arrière-arc est due à un recul de la fosse de subduction en direction du fond océanique (« *roll-back* »). Dans le cas de la mer Tyrrhénienne ce recul a été évalué autour de quelques centaines de kilomètres (Jolivet *et al.*, 2008).

L'arc calabro-péloritain est donc un fragment de la croûte européenne qui a voyagé avec le bloc corso-sarde pendant sa rotation, et après pendant les 8 derniers millions d'années il a continué de manière isolée jusqu'à rejoindre sa position actuelle le long de la chaîne Apennino-Maghrébide. En effet, le bloc calabro-péloritain est délimité latéralement par des lignes tectoniques constituées par des assemblages de grandes failles : la « ligne de Sangineto » au nord et la « ligne de Taormina » au sud (Figure 5). La présence de ces systèmes de failles est compatible avec l'hypothèse d'une origine allochtone de l'arc. L'arc est constitué par une succession de trois éléments tectoniques distincts. A partir de la base on observe : 1) une succession sédimentaire similaire aux nappes des Apennins ; 2) une succession de roches océaniques du type ophiolite (métabasaltes, radiolarites, calcaires et pélites) ; 3) une série de trois ou plus d'écaillés de chevauchement formées par des granodiorites et tonalites calco-alcalines et des roches métamorphiques hercyniennes (c'est-à-dire du Paléozoïque moyen-supérieur) avec leur couverture de roches sédimentaires méso-cénozoïques (Bonardi *et al.*, 2001).

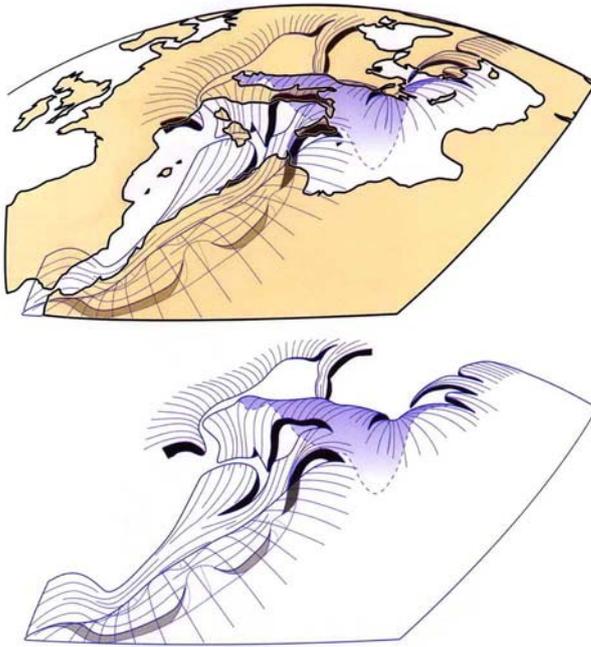


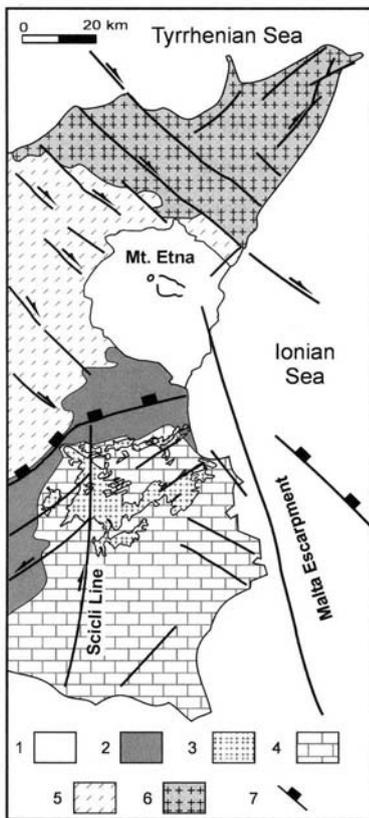
Figure 6 – Représentation schématique de la géométrie complexe des panneaux plongeant sous la mer Méditerranée, déduite d'après les données des explorations géophysiques. Le nord est vers le gauche (Jolivet *et al.*, 2008).

Dans la Calabre méridionale et en Sicile n'affleure que la troisième série. Cette série de nappes est nommée « chaîne Kabilo-Calabride », et son empilement a eu lieu probablement entre la fin du Crétacé et le Paléogène. Les contacts entre les nappes de la chaîne Kabilo-Calabride sont suturés en haut par des sédiments terrigènes de type flysch ayant un âge oligo-miocène (Lentini *et al.*, 1994). Les unités Calabrides montrent une vergence européenne, opposée à celle orientée vers l'est qui est commune à toutes les unités des Apennins (Bosellini, 2005). L'origine et la disposition structurale de cette formation font encore aujourd'hui l'objet de différentes études et interprétations de la part des scientifiques.

1.3. GÉOLOGIE DE LA SICILE ORIENTALE

Du point de vue géologique, la Sicile est une région très complexe. En Sicile on trouve un système orogénique complet formé par une chaîne de montagnes, une avant-fosse et un avant-pays, les évaporites de la crise de salinité du Messinien (il y a 6 millions d'années environ) et l'Etna, le volcan actif le plus haut d'Europe (Figure 7). L'orogène sicilien fait partie d'une chaîne montagneuse qui traverse la Méditerranée des Apennins jusqu'aux montagnes du Maghreb africain. Les montagnes siciliennes occupent toute la partie nord de l'île, elles ont des noms tels que « Nebrodi » ou « Madonie » et leurs cimes n'arrivent jamais à dépasser une altitude de 2000 mètres au-dessus du niveau de la mer. Du côté est, la chaîne s'arrête contre l'édifice de l'Etna et le système de failles de la ligne de Taormina. Cette ligne tectonique marque le commencement des nappes de

l'arc calabro-péloritain (Bosellini, 2005), qui constitue la liaison physique entre la chaîne orogénique sicilienne et les Apennins.



L'édifice orogénique sicilien dans sa globalité est constitué par différentes unités structurales allochtones mises en place avec une vergence méridionale pendant la collision qui a eu lieu entre le Miocène et le Pliocène entre le continent africain et celui européen (Lentini *et al.*, 1994 ; Lentini *et al.*, 1996). Il est composé par trois chaînes distinctes et superposées qui forment une structure complexe (Figure 8). La plus profonde est la chaîne dite Sicaine, créée par la déformation des anciens terrains sédimentaires carbonatés qui faisaient partie de la marge de la plaque africaine (bloc Pélagien), et ainsi nommée « *External Thrust System* ». Au-dessus on trouve les nappes de la chaîne Apennino-Maghrébide, qui chevauchent les unités de la chaîne Sicaine jusqu'à rejoindre le domaine de l'avant-pays (Branca *et al.*, 2004). Les nappes de cette unité sont donc les plus avancées et forment le front externe de la chaîne orogénique, nommé en Sicile « Falda di Gela ». La chaîne Apennino-Maghrébide est très complexe et dans le cadre de l'évolution des connaissances géologiques de la région elle a été sujette à plusieurs interprétations. Cette chaîne est composée d'une série carbonatée méso-cénozoïque d'eaux peu profondes (bloc Panormide) qui sépare des unités externes et d'autres unités plus internes par rapport à la structure de la chaîne. Les nappes des unités externes (Ionides) sont les plus profondes, elles sont issues de la déformation des

séquences sédimentaires de bassin profond du Mésozoïque-Eocène, passant graduellement vers le haut à une séquence terrigène de l'Oligocène-Miocène riche en glauconite ou en faciès de flysch. Les nappes des unités les plus internes, nommées unités Sicilides, sont superposées à celles du bloc Panormide et aux Ionides. Il s'agit de marnes et de grès quartzeux du Jurassique supérieur-Crétacé surmontées par des argiles écailleuses vari-coloriées du Crétacé-Oligocène, avec leur couverture terrigène représentée par des turbidites et un flysch de l'Oligocène-Miocène. La troisième chaîne de cet empilement, la plus haute de la séquence, c'est la chaîne Kabilo-Calabride déjà décrite, d'âge hercynienne, constituée par les nappes cristallines de l'arc calabro-péloritain qui en Sicile forme le corps principal des monts Péloritains, situés au nord du massif de l'Etna (Branca *et al.*, 2004).

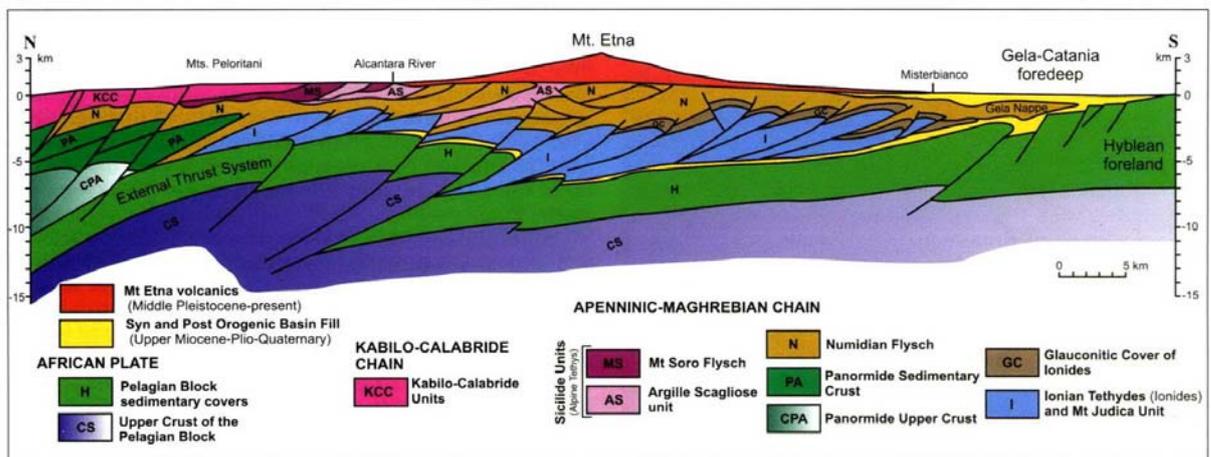


Figure 8 – Profil géologique schématisé au long de la Sicile orientale en direction nord-sud. Les rapports géométriques entre les principaux domaines structuraux de l'orogène sicilien et la position du volcan Etna sont visibles (modifié d'après Lentini *et al.*, 1996).

L'avant-fosse de l'orogène sicilien est constituée par une dépression étroite et allongée, remplie par des sédiments, qui s'étend le long de la direction qui lie les villes de Catane et Gela. Elle est partiellement masquée en-dessous de la « Falda di Gela » (Ogniben, 1969), qui représente le front le plus externe de la chaîne, constitué par une série des terrains qui se sont déformés et progressivement superposés très récemment jusqu'au Quaternaire (Butler *et al.*, 1992 ; Branca *et al.*, 2011a). L'avant-fosse s'est formée au Miocène supérieur (il y a 10 millions d'années environ) à cause du poids des nappes de la chaîne, ensuite elle a migré vers le sud en suivant l'avancement du front de la chaîne pendant son déplacement au-dessus des formations de l'avant-pays.

L'avant-pays sicilien est représenté par un haut-plateau composé de roches carbonatées et dolomitiques appartenant à la marge non déformée du continent africain (Patacca *et al.*, 1979). Il s'agit de calcaires récifaux ou de mer plus profonde, ayant un âge allant du Trias au Tertiaire, mais les roches affleurants ont souvent un âge Oligocène-Miocène. Ce haut plateau, d'une altitude

maximale de quasiment 1000 mètres et une épaisseur de 20-30 kilomètres, occupe la partie sud-orientale de la Sicile et prend le nom de « monts Hybléens ». Vers le nord, en-dessous de la chaîne, le massif des monts Hybléens est baissé graduellement par un système de failles normales ayant une orientation NE-SW (Ben-Avraham & Grasso, 1990), en effet ses roches ont été trouvées plus au nord en profondeur en-dessous des nappes de la chaîne (Cristofolini *et al.*, 1979 ; Lentini, 1982). Le massif des monts Hybléens appartient au bloc Pélagien, un promontoire calcaire faisant partie de l'Afrique, qui vers sud traverse le détroit de Sicile pour s'étendre jusqu'à la Lybie et la Tunisie. La profondeur de la mer en correspondance du bloc Pélagien est généralement limitée à quelques centaines de mètres. Du côté est, le bloc Pélagien est interrompu par un système de failles normales nommé « escarpement de Malte » ou « hybléo-maltais » qui en plusieurs échelons augmente rapidement la profondeur marine jusqu'aux 4000 mètres et plus du fond de la mer Ionienne. Aux marges du haut-plateau hybléen, surtout du côté nord, on observe des affleurements étendus de basaltes éruptés en plusieurs phases du Triasique supérieur au Quaternaire (Carbone *et al.*, 1982).

1.4. MANIFESTATIONS VOLCANIQUES EN SICILE ORIENTALE

Une observation qui confirme la complexité de la Méditerranée centrale d'un point de vue géodynamique, c'est la grande variété de types de volcanismes qu'on trouve dans la région. En Italie en particulier, dans le rayon de quelques centaines de kilomètres, on observe presque tous les types de magmas connus : des tholéiitiques aux ultra-alcalins, des sous-saturés aux sursaturés en silice. En Italie les volcans ne sont pas répartis par hasard, mais ils sont concentrés dans des zones ayant une signification géodynamique précise. Le côté occidental de la péninsule, par exemple, de la Toscane jusqu'à la Campanie, représente une zone caractérisée par une extension tectonique intense où on observe une concentration importante de manifestations volcaniques. Dans cette région se trouve le volcan le plus connu au monde, le Vésuve, avec la ville de Naples étendue à ses pieds et la ville déserte de Pompéi à proche distance, détruite par la plus célèbre éruption du monde arrivée en août de l'année 79 après J.-C. (Figure 9). D'autres manifestations volcaniques importantes sont situées en Sardaigne, au fond de la mer Tyrrhénienne, dans le détroit de Sicile et enfin dans la Sicile orientale. Ici on trouve l'Etna, le volcan actif le plus haut d'Europe (3350 mètres au-dessus du niveau de la mer), et le volcan de Stromboli faisant partie de l'archipel des îles Éoliennes. Ce volcan, dit « le phare de la Méditerranée » à cause de son activité explosive périodique et pérenne, a constitué un repère bien visible pour les navigateurs grecs et étrusques.

Dans l'archipel éolien on trouve aussi une île nommée comme le dieu romain du feu, qui a donné son nom à tous les volcans du monde : l'île de Vulcano.

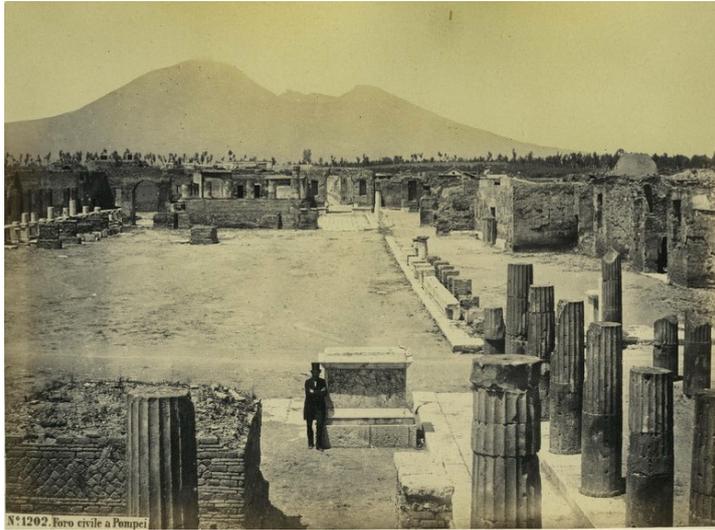


Figure 9 – La place centrale de Pompéi avec le Vésuve au fond, photographié par G. Sommer au début du XX^e siècle (d'après Wikipédia).

Comme dans toutes les régions affectées par le phénomène du volcanisme, l'Italie est divisée en provinces magmatiques sur la base du type de magma qui se met en place dans les différents sites (Figure 10).

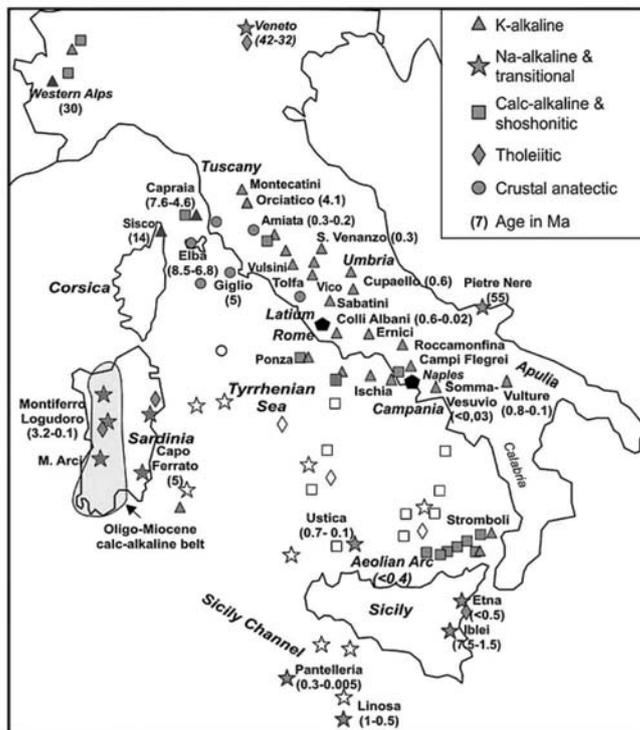


Figure 10 – Distribution des principaux centres éruptifs italiens en activité dans le Pliocène-Quaternaire, avec une indication des affinités pétrochimiques et de l'âge en millions d'années. Les symboles en blancs indiquent les affleurements en-dessous du niveau marin (Peccerillo, 2005).

En Italie dix provinces magmatiques distribuées sur le territoire ont été identifiées. Dans le cadre de ce travail de thèse, seulement deux provinces magmatiques seront concernées : la province

magmatique des îles Éoliennes avec le centre éruptif de l'île de Lipari, et la province magmatique sicilienne, avec les centres éruptifs de l'Etna et des monts Hybléens.

1.4.1. L'ARC DES ÎLES ÉOLIENNES

L'archipel des îles Éoliennes se trouve dans la mer Tyrrhénienne méridionale près de la côte septentrionale de la Sicile. Il est formé par sept îles majeures et d'autres mineures, toutes d'origine volcanique, disposées grosso modo en forme d'un arc convexe vers le sud. L'arc insulaire se prolonge au fond de la mer avec d'autres « *seamount* » qui respectent la disposition globalement semi-circulaire des centres éruptifs (Figure 11).

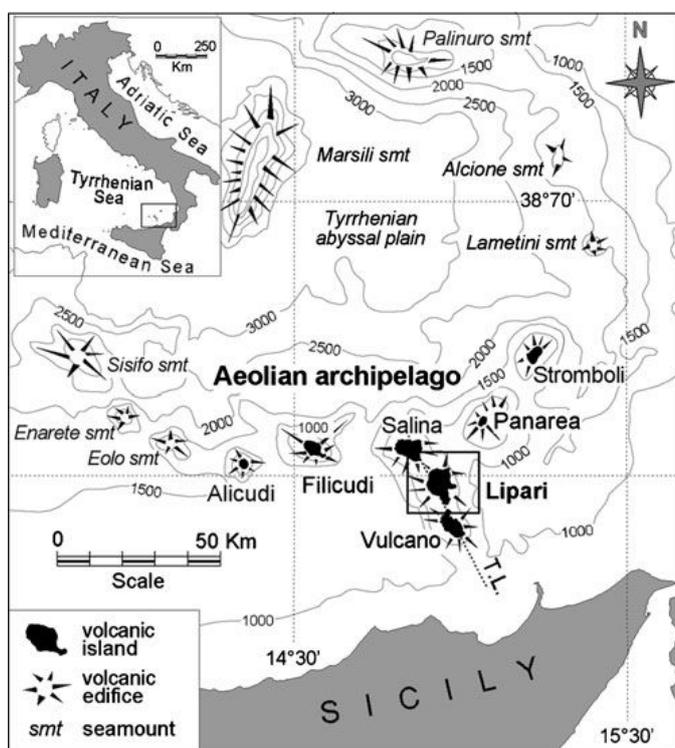


Figure 11 – Position de l'archipel des îles Éoliennes dans la Mer Tyrrhénienne, le carré met en évidence l'île de Lipari. La trace de la ligne Tindari-Letojanni (T.L.) est aussi reportée (Di Martino et al., 2010).

Le volcanisme éolien est associé à la subduction en activité dans la mer Tyrrhénienne méridionale, où la lithosphère de la mer Ionienne plonge vers le nord en-dessous de l'arc calabro-péloritain. Sur la base des données sismiques disponibles, l'épaisseur de la croûte sous l'archipel éolien mesure autour de 20 kilomètres pour diminuer jusqu'à 10 kilomètres en correspondance avec le bassin Marsili, situé plus à nord (Piromallo & Morelli, 2003). D'autres éléments qui démontrent l'existence d'une subduction en cours dans la mer Tyrrhénienne sont des valeurs gravimétriques présentant une anomalie négative à proximité du côté est de la Calabre, liée probablement à la

présence d'un prisme d'accrétion formé par le frottement de la croûte de la mer Ionienne en subduction sous l'arc calabro-péloritain (Catalano *et al.*, 2001).

Sur la base des données pétrologiques et géophysiques qui avaient démontré l'existence d'un plan de Wadati-Benioff sous l'arc calabro-péloritain (Gasparini *et al.*, 1982), dans une première période le magmatisme de l'archipel des Îles Éoliennes avait été interprété comme le résultat direct de la subduction vers le nord de la croûte de la mer Ionienne sous la Calabre (Ellam *et al.*, 1989). Plus récemment, on a attribué la sismicité de la région à la subduction passive d'une plaque isolée, et le volcanisme des Îles Éoliennes a été interprété comme la conséquence de la remontée de chaleur à la suite de l'ouverture du bassin de la Mer Tyrrhénienne dans un cadre de tectonique extensive d'arrière-arc (Wang *et al.*, 1989 ; Crisci *et al.*, 1991).

L'activité volcanique qui a généré les îles Éoliennes remonte probablement aux dernières 400 000 ans (Gillot, 1987). Les compositions chimiques des magmas montrent des compositions extrêmement variables entre des termes mafiques et d'autres siliceux très différenciés, et des affinités de série tholéitique, calco-alcaline, calco-alcaline riche en potassium jusqu'aux séries ultrapotassiques de type shoshonitique (Peccerillo, 2005). Le volcanisme de l'arc éolien peut être divisé en trois parties sur la base des caractéristiques structurales de l'archipel et de la pétrographie des produits émis. Seulement le secteur central du volcanisme éolien sera traité, notamment celui relatif à l'île de Lipari, parce que c'est le seul concerné par les objectifs de cette thèse.

Le secteur central éolien est composé par les îles de Vulcano et de Lipari, considérées encore comme des volcans actifs même si actuellement au repos. Il s'agit de deux stratovolcans composés par des coulées de lava et des couches pyroclastiques mises en place dans les derniers 200 000 ans. La composition des roches est très variable, et comprend des termes des séries calco-alcalines, alcalino-potassiques et ultrapotassiques, ayant une gamme de différenciation très variée. D'un point de vue géodynamique, il est important de remarquer que Vulcano et Lipari sont disposés sur le prolongement d'une structure tectonique à l'échelle régionale nommée « ligne Tindari-Letojanni » (Figure 14), du nom des villes situées sur les deux côtes opposées de la Sicile et traversée par la structure tectonique. L'île de Salina est elle aussi disposée sur le même prolongement, mais à cause des caractéristiques de ses produits, elle reste associée au secteur occidental du volcanisme éolien. En effet cette structure tectonique est le prolongement de l'escarpement de Malte (ou hybléo-maltais), le système de failles normales situé dans l'autre côté de la Sicile qui met en contact le bloc calcaire Pélagien avec la croûte lithosphérique de la mer Ionienne. Il s'agit d'une structure tectonique ayant une direction NNW-SSE qui montre une composante latérale droite marquée,

notamment dans le secteur de la Sicile septentrionale. (Cristofolini, 1977 ; Ghisetti, 1979 ; Peccerillo, 2005).

GÉOLOGIE DE L'ÎLE DE LIPARI

Avec ses 38 km carrés de surface, Lipari est la plus grande des îles Éoliennes, résultant d'une histoire complexe de superposition de produits volcaniques d'âges différents (Figure 12). Les îles de Lipari et Vulcano sont situées sur le prolongement de la ligne tectonique Tindari-Letojanni, et en effet elles montrent des mécanismes éruptifs similaires représentés par l'émission de volumes de magmas relativement petits à travers plusieurs fissures proches l'une de l'autre.

La description stratigraphique suivante est en accord avec celle proposée par Gioncada *et al.* (2003) (Figure 13). L'histoire des manifestations volcaniques qui ont produit l'île de Lipari telle qu'on la connaît aujourd'hui peut être résumée en deux périodes de mise en place de successions de roches volcaniques séparées par une période de repos marquée par une phase érosive intense qui a eu lieu il y a 42 000 ans environ. (Calanchi *et al.*, 1996 ; Tranne *et al.*, 2002). La première période éruptive, nommée « phase pré-érosive », est caractérisée par la mise en place de basaltes, andésites basaltiques et andésites.

Elle peut être divisée en deux périodes : une première période d'activité strombolienne allant de -223 000 ans à -150 000 ans suivie par une seconde période caractérisée par des éruptions phréatomagmatiques très violentes alternant avec des périodes de calme. Cette deuxième phase s'est déroulée entre -127 000 ans et -50 000 ans, et dans cette phase on assiste à la construction du cône le plus grand de l'île, le Monte Sant'Angelo (Crisci *et al.*, 1991) (Figure 12). Cette séquence éruptive est suivie par une longue période de repos pendant laquelle l'action intense de l'érosion a créé la terrasse marine visible au long de la côte ouest de l'île. La phase érosive se termine il y a -42 000 ans et voit la formation de dépôts côtiers sableux, de conglomérats et de grands blocs de lava arrondis. La même période est caractérisée par le dépôt d'un niveau de tufs marron de composition shoshonitique provenant des éruptions sous-marines qui se vérifient entre les îles de Lipari et de Vulcano (Crisci *et al.*, 1983).

La reprise de l'activité volcanique est marquée par des éruptions phréatomagmatiques très violentes, mais aussi par un changement de la chimie des magmas, probablement à cause d'une évolution tectonique de la région à la suite d'une nouvelle phase extensionnelle liée à la ligne tectonique Tindari-Letojanni (Gioncada *et al.*, 2003).

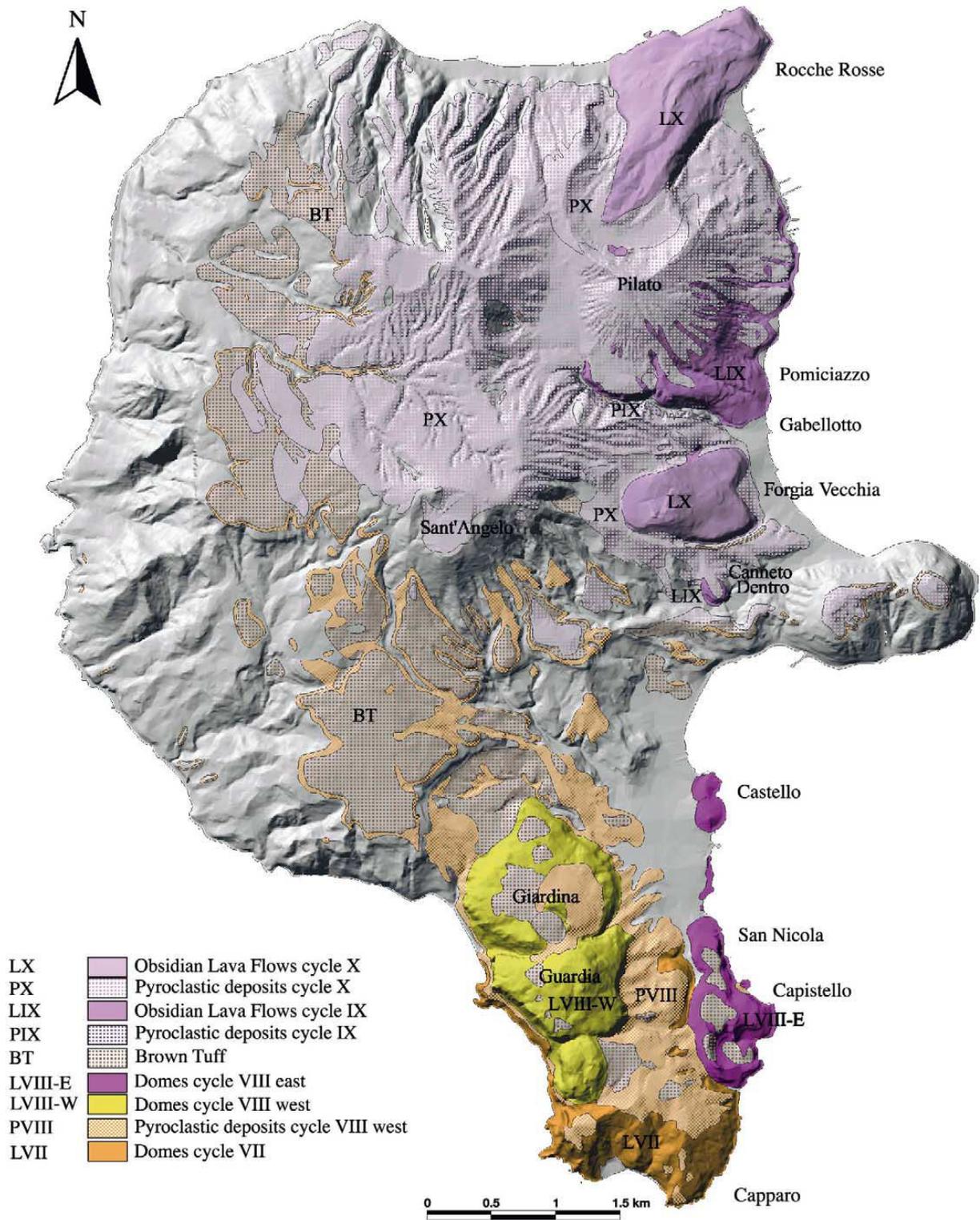


Figure 12 – Carte géologique schématique de l’île de Lipari relative aux produits mises en place après la phase érosive qui a eu lieu il y a 42 000 ans (modifié d’après Gioncada *et al.*, 2003).

À partir de ce moment, les produits émis seront des rhyolites (Lanzo *et al.*, 2010). A la même manière de la phase pré-érosive, la phase post-érosive peut être divisée en plusieurs périodes, séparées par trois épisodes de dépôt de tufs marron. La première période dure de -42 000 ans à

-23 000 ans, l'activité volcanique est concentrée dans la partie méridionale de l'île, caractérisée par l'émission de produits pyroclastiques et la formation de dômes rhyolitiques. Cette période est conclue par la mise en place d'un autre niveau de tufs marron, et correspond au cycle VII décrit par Gioncada *et al.* (2003). A partir d'il y a 23 000 ans, l'activité se concentre dans la partie sud de l'île avec des éruptions explosives qui mettent en place des pyroclastites rhyolitiques et produisent l'extrusion de deux dômes endogènes qui formeront les monts Guardia et Giardina. Cette phase correspond au cycle VIII, et elle est conclue par la mise en place il y a 16 000 ans du dernier niveau de tufs marron. Les dernières phases de l'activité de Lipari ont lieu dans les parties centrale et septentrionale de l'île, le long de plusieurs fissures indépendantes disposées en direction grosso modo nord-sud. Le cycle IX est caractérisé par la naissance des deux centres éruptifs nommés Canneto Dentro et Gabellotto, qui éruent une séquence de pyroclastites intercalées à deux épisodes effusives qui mettent en place plusieurs coulées superposées et épaisses d'obsidienne rhyolitique, ayant un âge d'il y a 11 400 et 8 600 ans (Gioncada *et al.*, 2003).

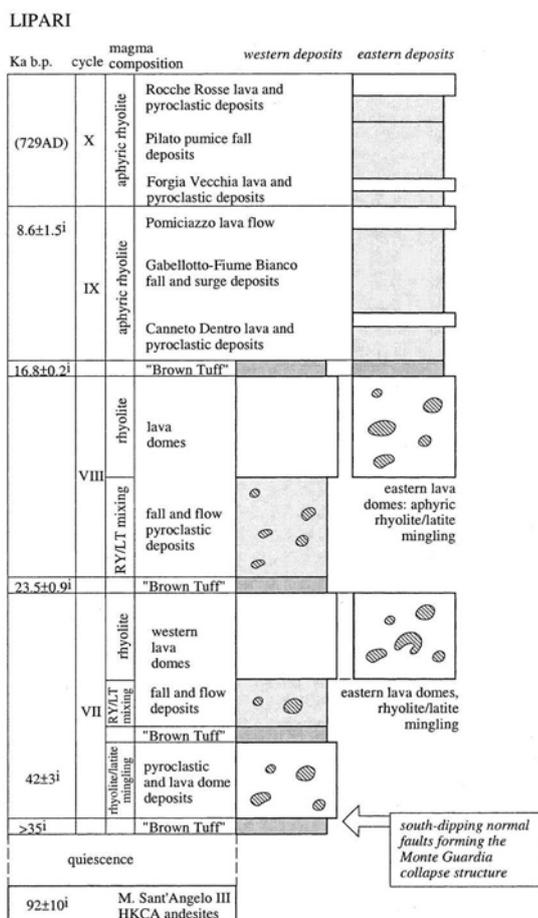


Figure 13 – Colonne stratigraphique schématique des produits volcaniques de l'île de Lipari déposés pendant les dernières 50 000 ans. La colonne est doublée dans l'intervalle 42 000 – 22 000 ans à cause de l'incertitude dans la corrélation temporelle des affleurements présents dans les deux côtés opposés de l'île (modifié d'après Gioncada *et al.*, 2003).

La dernière phase éruptive de Lipari correspond au cycle X de Gioncada *et al.* (2003). Cette phase, précédée par la formation d'un paléosol, est responsable de l'éruption des coulées

rhyolitiques et des pyroclastites du centre éruptif de Forgia Vecchia, situé dans la partie centre-orientale de l'île. Les dernières manifestations volcaniques de Lipari ont eu lieu à son extrémité nord-orientale, où une série d'éruptions explosives ont formé un cône de tufs à lapilli ponceux (« pierre ponce ») nommé Monte Pilato. Des sources historiques témoignent de la formation de ce cône en 729 après J.-C. (Cortese *et al.*, 1986). L'activité éruptive du Monte Pilato s'est conclue par l'émission d'une coulée de lave d'obsidienne nommée « Rocche Rosse » qui a eu lieu en 1220 (± 30) après J.-C. (Tanguy *et al.*, 2003).

1.4.2. LE VOLCAN ETNA

La province volcanique sicilienne est composée de nombreux centres éruptifs dont le plus connu est sans doute le volcan Etna. L'Etna est le volcan actif le plus haut de l'Europe, il occupe une surface de 1260 kilomètres carrés environ et il atteint une hauteur de 3350 mètres au-dessus du niveau de la mer. Plus ou moins 900 000 personnes habitent dans les villes distribuées autour de son cône. L'Etna est situé à l'intersection de plusieurs structures géologiques régionales telles que la plaque africaine en subduction sous l'Europe, la lithosphère du fond de la mer Ionienne, l'extrémité du bloc Pélagien africain et la chaîne tectonique Apennino-Maghrebide. L'appareil volcanique de l'Etna se trouve aussi à la rencontre de plusieurs systèmes de discontinuités tectoniques à l'échelle régionale telles que la ligne Tindari-Letojanni-Malte et l'alignement Messina-Giardini-Comiso.

L'Etna est situé à la limite entre la chaîne et l'avant-fosse du système orogénique sicilien, et son volcanisme actuel semble être la continuation vers le nord d'un volcanisme qui, à partir du Miocène, s'est manifesté d'abord dans l'avant-pays puis dans l'avant-fosse (Barberi *et al.*, 1974). Le substrat de l'Etna est constitué par les roches carbonatées de l'avant-pays Pélagien qui s'enfonce doucement vers le nord jusqu'à atteindre une profondeur de 6-7 kilomètres en-dessous du volcan. Ce sous-bassement est recouvert par les nappes tectoniques de la chaîne Apennino-Maghrebide qui constituent le substrat sur laquelle l'Etna s'est développé à partir d'il y a 600 000 ans environ.

L'Etna est donc posé sur la croûte continentale sicilienne qui a une épaisseur de 30 kilomètres environ. Elle se trouve aussi à la limite avec le bassin Ionien, au fond duquel il y a une croûte océanique épaisse de 10-12 kilomètres qui plonge en subduction sous la Calabre (Bousquet & Lanzafame, 2004). La limite entre ces deux systèmes est représentée par la structure tectonique la

plus importante de la Méditerranée centrale : l'escarpement de Malte (Figure 14), orienté en direction NNW-SSE.

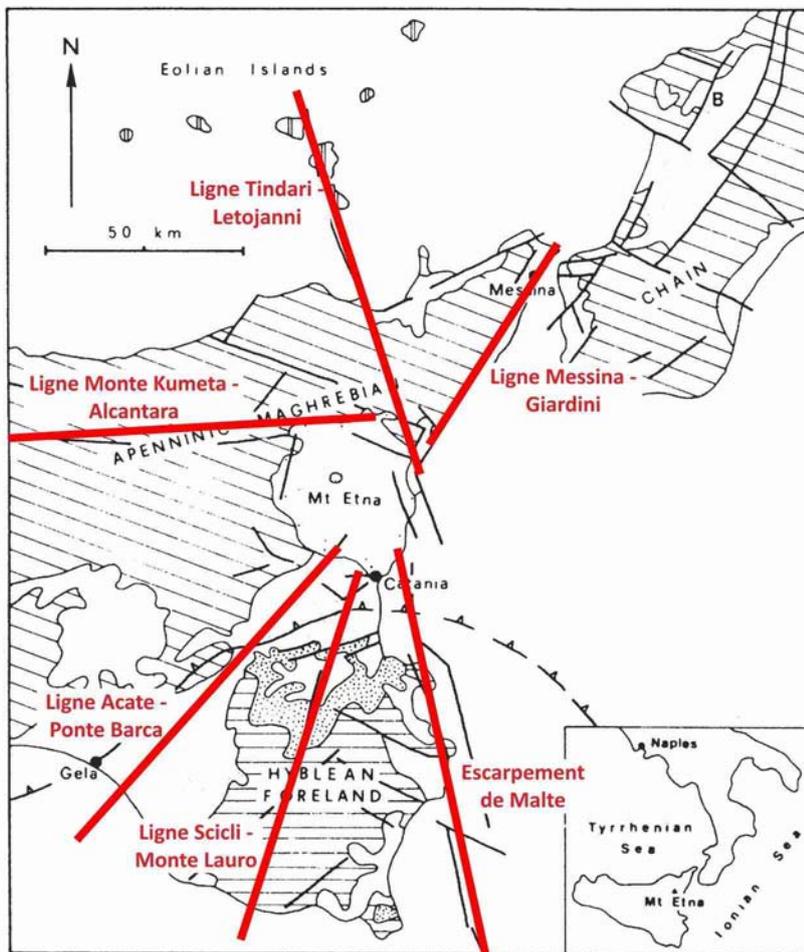


Figure 14 – Alignements tectoniques principaux en Sicile orientale (modifié d'après Obrizzo et al., 2001).

Ce système se prolonge vers le nord en suivant la côte sud-orientale de la Sicile jusqu'au côté est de la base de l'Etna, où il est à l'origine du système de failles connu comme « Le Timpe ». La ligne de failles se prolonge vers le nord en traversant la Sicile jusqu'à la mer Tyrrhénienne, où elle prend le nom de « ligne Tindari-Letojanni » (Peccerillo, 2005). On observe que les îles éoliennes de Vulcano, Lipari et Salina sont alignées au long de cette structure, qu'on peut définir « système éolien-maltaise » (Lanzafame & Bousquet, 1997). De plus, cette structure tectonique semble avoir le rôle de faille transformante par rapport à la subduction de la croûte du bassin ionienne sous l'arc calabro-péloritain. Cette hypothèse se base sur le régime différent du volcanisme éolien d'un côté et de l'autre de la ligne éolienne-maltaise, et sur la distribution des séismes en profondeur. Ces données indiquent que le mouvement propre de la subduction au moins pour le moment s'est terminé tandis qu'à l'ouest de la ligne tectonique, la région est en plein régime de collision. Cela serait la démonstration que le front de l'arc se déplace en direction SSE au détriment du bassin ionienne (Lanzafame & Bousquet, 1997). L'Etna est intéressé par d'autres systèmes de

discontinuités tectoniques à l'échelle régionale. Ainsi, il se trouve le long du parcours des failles qui lient les villes de Scicli et Comiso (situées à l'extrémité sud de l'île) à la ville de Messine (située sur la pointe nord-orientale) en passant par Monte Lauro et la ville de Giardini. Cet alignement, orienté selon la directrice tectonique NNE-SSW, montre une composante latérale gauche et contrôle la morphologie de l'entière côte nord-orientale de la Sicile (Boccaletti *et al.*, 1984). Un autre système de grandes failles est celui orienté est-ouest qui départ de la zone de mont Kumeta, en Sicile occidentale, pour arriver sur la côté est de la Sicile en correspondance du lit du fleuve Alcantara en dépassant l'Etna du côté nord. C'est la soit dite « ligne Monte Kumeta-Alcantara » (Bousquet & Lanzafame, 2004). Enfin il y a la « ligne Acate-Caltagirone-Ponte Barca », constituée par des failles orientées SW-NE qui intéressent le secteur occidental des Monts Hybléens (Agostino *et al.*, 2009) L'Etna est donc situé au croisement de nombreuses structures tectoniques ayant une échelle régionale, et par conséquent son substrat présente un degré de fracturation sans doute important.

L'Etna est un stratovolcan complexe qui a toujours soulevé l'intérêt des passionnés des sciences naturelles. À partir du XIX^e siècle plusieurs scientifiques sont venus le visiter, des scientifiques du calibre de Charles Lyell (1797-1875) qui a intégré les résultats de ses recherches conduites sur l'Etna dans son œuvre « *Principles of Geology* » (Lyell, 1830-33), considérée comme un des fondements de la géologie moderne (Figure 15).

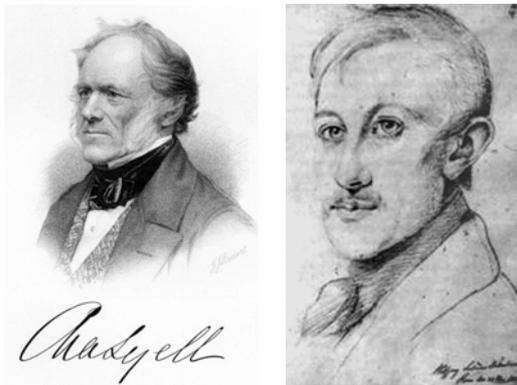


Figure 15 – À gauche : le géologue écossais Charles Lyell (1797-1875), le père de l'Uniformitarisme. À droit : le géologue allemand Wolfgang Sartorius von Waltershausen (1809-1876), qui a dédié une partie de sa vie à l'étude du volcan Etna.

Plusieurs reconstructions de l'évolution géologique du volcan Etna ont été proposées à partir de la seconde moitié du XX^e siècle par différents auteurs (Klerkx, 1968 ; Rittman, 1973 ; Romano *et al.*, 1979 ; Romano, 1982 ; McGuire, 1982 ; Chester *et al.*, 1985 ; Kieffer & Tanguy, 1993, Branca *et al.*, 2004 et 2008). Plusieurs éditions d'une carte géologique du volcan Etna ont été aussi proposées (Romano *et al.*, 1979 ; Monaco *et al.*, 2008 ; Servizio Geologico d'Italia, 2009a, 2009b). La succession stratigraphique de l'Etna adoptée dans cette thèse est celle proposée par Branca *et al.* (2011a et 2011b), publiée en 2011 à l'occasion de la rédaction de la nouvelle carte géologique du

volcan Etna à l'échelle 1 : 50 000, ayant une description très détaillée des formations intégrée par des datations radioisotopiques (Figure 16).

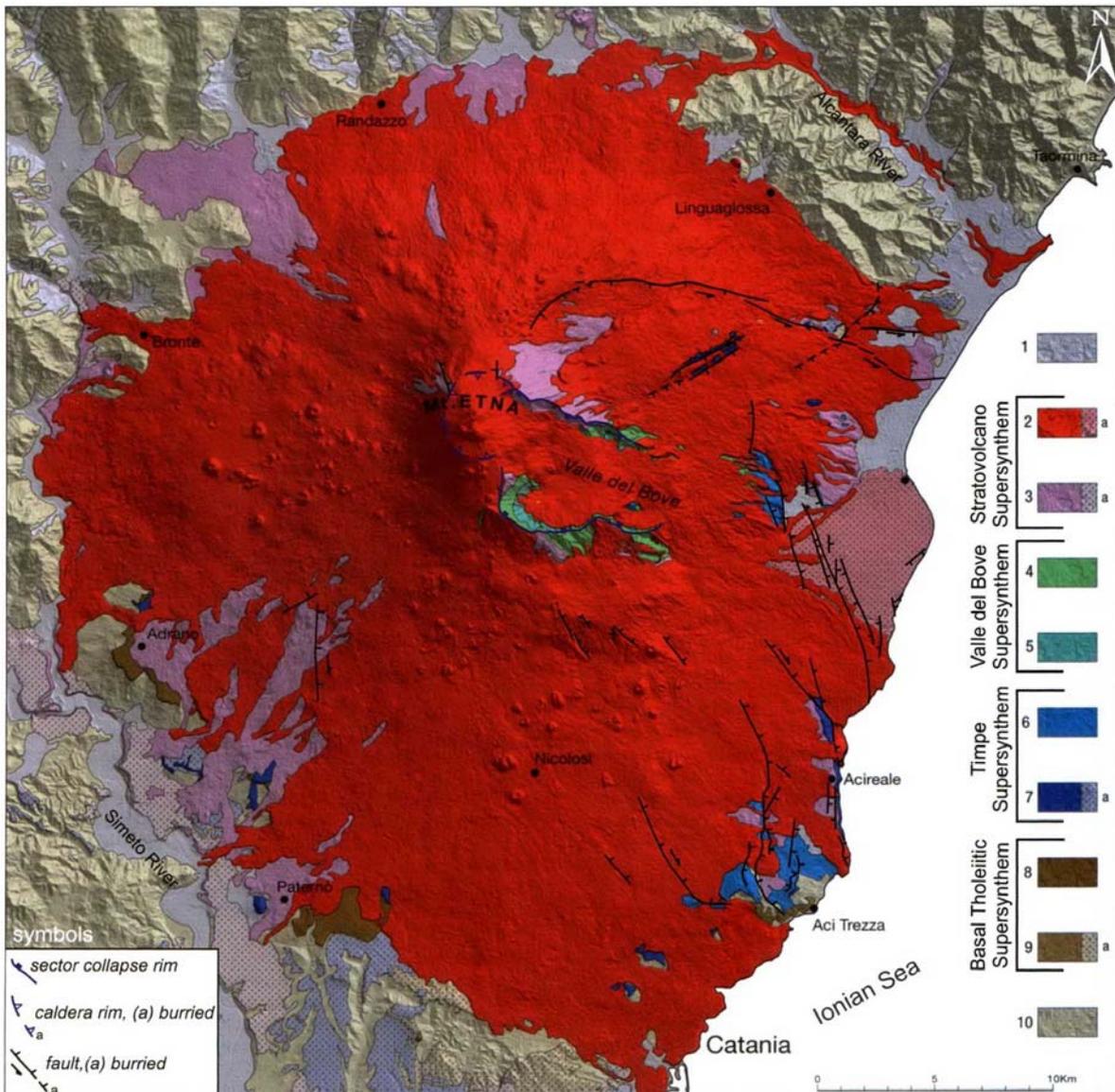


Figure 16 – Schéma des synthèmes identifiés par Branca *et al.* (2011b) dans la succession des produits volcaniques de l'Etna. 1) Couvertures sédimentaires récents et actuelles ; 2) Synthème II Piano, a) produits volcaniques sédimentés ; 3) Synthème Concasse, a) produits volcaniques sédimentés ; 4) Synthème Zappini ; 5) Synthème Croce Menza ; 6) Synthème Sant'Alfio ; 7) Synthème Acireale, a) produits volcaniques sédimentés ; 8) Synthème Adrano ; 9) Synthème Aci Trezza, a) produits volcaniques sédimentés ; 10) Baissement sédimentaire et métamorphique (modifié d'après Branca *et al.*, 2011 b).

Cette dernière version de la carte arrive plus de 150 ans après la première carte d'un grand volcan actif jamais publiée au monde : la carte géologique de l'Etna rédigée par le scientifique allemand Wolfgang Sartorius von Waltershausen (Figure 15), publiée entre 1844 et 1859 en forme de collection de treize tableaux sous le nom de « *Atlas des Aetna* », ayant la même échelle.

La description moderne de la succession des produits volcaniques de l'Etna a été réalisée à travers les unités lithostratigraphiques classiques de hiérarchie différente (« formation » ou « membre » et parfois « coulée »). Les unités lithostratigraphiques ont été regroupées dans des unités plus grandes nommées « synthèmes » et « supersynthèmes » sur la base des surfaces de discordances identifiées sur le terrain au long de la succession des produits volcaniques. Un synthème est défini comme un regroupement d'unités lithostratigraphiques délimité en haut et en bas par des surfaces de discordance. Les auteurs ont aussi utilisé des unités informelles sans hiérarchie nommées « lithosomes » pour distinguer les différents centres éruptifs qui ont généré les unités lithostratigraphiques identifiées sur le terrain (Branca *et al.*, 2011a).

Les auteurs ont intégré les données stratigraphiques avec une campagne de datation radioisotopique basée sur la méthode de la radiochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (De Beni *et al.*, 2011). Cela a permis d'assigner une date à presque toutes les unités lithostratigraphiques et aux surfaces de discordance individuées sur le terrain (Figure 17). Les produits volcaniques qui composent le cône du volcan Etna peuvent être classifiés en 27 unités lithostratigraphiques émises par 9 centres éruptifs différents qui se sont superposés l'un sur l'autre jusqu'à former le complexe stratovolcan tel que l'on observe aujourd'hui. L'analyse des surfaces de discordance a permis d'assigner les émissions de l'Etna à 8 synthèmes que l'on peut regrouper en 4 supersynthèmes. Le reste de ce paragraphe sera dédié à une description très synthétique de l'évolution de l'activité géologique du volcan Etna, seules les unités lithostratigraphiques concernées par cette thèse feront l'objet d'une description plus détaillée.

Les produits volcaniques les plus anciens de l'Etna sont représentés par un magma mis en place dans des sédiments argileux en cours du dépôt au fond d'une mer peu profonde de l'avant-fosse Gela-Catane il y a 500 000 ans environ. Ces sédiments constituent aujourd'hui la formation dite « Argille grigio-azzurre » (indiquée « Qa » dans la carte géologique de l'Etna), il s'agit d'argiles marneuses gris-bleu du Pliocène inférieur. Cette formation, ayant une épaisseur de 200 mètres, a été soulevée au cours du Pléistocène et du Quaternaire, et aujourd'hui elle forme les collines à l'arrière les villes côtières d'Aci Trezza et Aci Castello, aux pieds de l'Etna du côté sud-oriental. Le magma pénétré dans les argiles a formé des corps subvolcaniques à faible profondeur qui ont alimenté des éruptions sous-marines ayant un caractère fissural, contemporaines du dépôt des argiles gris-bleu (Figure 18 et Figure 19). Ces éruptions ont produit une succession volcanique qu'on trouve aujourd'hui intercalée dans les argiles gris-bleu du Pléistocène inférieur. Elle prend le nom de « Formazione Aci Castello » et est repérée avec le nombre « 1 » sur la carte géologique de l'Etna (Branca *et al.*, 2011a).

Synthetic unit		Lithostomatic unit	Lithostratigraphic unit	Radioisotopic age	
Stratovolcano Supersynthem	Il Piano Synthem	Mongibello volcano	volcanic products 3 2 1 	Torre del Filosofo formation 3: 1971AD - Present 2: 1669AD - 1971 AD 1: 122 BC - 1669AD	
				Pietracannone formation Upper member: 3.9 ka - 122 BC Lower member: 15 ka - 3.9 ka Cubania member (a) Mio member (b) Chiancone member (c)	c) ~10 ka (*) a) ~12 ka-122 BC(*)
	Concazze Synthem	Ellittico volcano		Portella Giumenta formation Biancavilla-Montalto Ignimbrite member (c) Osservatorio Etno member (b) Ragabo member (a)	b) ~15 ka (*)
				Monte Calvario formation	<18 ka (*)
				Simeto formation Contrada Ragaglia member (b) Piano D'Aragona member (a)	
				Piano Provenzana formation Tagliaborsa member (b) Tripodo member (a)	28.7±12.6 30.8±21.8 32.9±10.6 40.9±14.4 42.1±10.4
				Pizzi Deneri Formation Upper member (b) Lower member (a)	a) 29.1±10.6 a) 32.5±17.8
				Serra delle Concazze Formation	41.3±6.2 56.6±15.4
	Valle del Bove Supersynthem	Zappini Synthem	Cuvigghiuni volcano		Canalone della Montagnola Formation 65.3±4.4 69.7±4.6 70.2±3.0 79.0±6.0 79.6±4.2
			Salifizio volcano		Acqua della Rocca formation
			Serra del Salifizio Formation	85.6±6.8	
			Valle degli Zappini Formation		
Giannicola volcano			Serra Giannicola Grande formation Belvedere member (a)	a) 85.3±7.0	
Monte Cerasa volcano			Monte Fior di Cosimo formation	93.0±6.0	
		Monte Scorsone Formation	99.9±8.6 100.4±11.6 101.8±14.8		
Croce Menza Synthem		Trifoglietto Volcano		Piano del Trifoglietto formation	99.1±10.6 107.2±11.4
		Rocche volcano		Rocche formation Rocca Capra member (b) Rocca Palombe member (a)	a) 101.9±7.6
		Tarderìa volcano		Contrada Passo Cannelli formation	105.8±9.0
Timpe Supersynthem	S. Alfio Synthem		Valverde formation	111.9±9.2 121.2±15.0	
			Moscarello formation	126.4±4.8	
		Calanna formation	128.7±7.6		
Acireale Synthem		S. Maria Ammalati formation Timpa S. Tecla member (a) Pigno Camubba member (b)			
		Timpa formation Leucatia member (c) Paterno member (b) S. Maria la Scala member (a)	a) 129.9±4.8 a) 132.6±4.3 b) 134.2±6.6 b) 145.8±14.0 a) 147.7±18.0 a) 154.9±17.0		
	Timpa di Don Masi formation S. Caterina member (b) Fermata S. Venera member (a)	a) 180.2±19.2 b) 221±18 (*)			
Basal Tholeiitic Supersynthem	Adrano Synthem		San Placido formation		
			S. Maria di Licodia formation Motta S. Anastasia neck member (a)	a) 320.0±48.4 332.4±43.4	
Aci Trezza Synthem			M. Tirib gravels		
			San Giorgio sands		
	Aci Castello formation Isole Ciclopi member (a)	496.1±86.8 542.2±85.8			

Figure 17 – Schéma de la succession stratigraphique des formations du volcan Etna (Branca *et al.*, 2011b).

La succession est composée par des produits de composition tholéïtque et transitionnelle (Corsaro & Pompilio, 2004) mis en place sous forme de laves en coussins mélangées avec de la hyaloclastite et de brèche à matrice hyaloclastique avec des fragments anguleux dispersés. L'épaisseur maximale de la formation est de 130 mètres. L'âge radiométrique est égal à 542 200

($\pm 85\ 800$) ans et 496 100 ($\pm 86\ 800$) ans selon les deux mesures disponibles (De Beni *et al.*, 2011). Les laves en coussins forment le promontoire où se lève aujourd'hui le château de la Ville de Aci Castello, fait construire au Moyen Âge par l'Empereur Frédéric II de Hohenstaufen sur les ruines d'autres fortifications préexistantes. Le long de la côte de la ville d'Aci Trezza le soulèvement et l'érosion ont exposé les corps subvolcaniques massifs en forme de laccolites. Ils forment une série spectaculaire de récifs et écueils avec une fracturation formant des joints en colonnes hexagonales, parfois surmontés par un chapeau d'argiles métamorphisées par la chaleur des corps intrusifs. Ces corps massifs, avec d'autres similaires intercalés à plusieurs hauteurs dans la formation Aci Castello, forment le membre Isole Ciclopi, indiqué avec le numéro « 1a » sur la carte géologique. La formation Aci Castello est attribuée au « synthème Aci Trezza ». La formation Aci Castello s'est mise en place à partir d'éruptions sous-marines ayant un caractère fissural, donc sans aucun cône volcanique. Par conséquent, cette formation n'a pas été attribuée à aucun lithosome.

Le passage du style éruptif sous-marin à subaérien est dû au soulèvement tectonique récent subi par la région. Les premiers produits subaériens de l'Etna se sont mis en place il y a 330 000 ans environ en proximité des villes d'Adrano et Paternò, situées aux pieds du volcan du côté sud-ouest. Il s'agit de plusieurs coulées subtiles disposées en forme de plateau alternées à quelques épisodes d'activité hydromagmatique, ayant une composition tholéïitique. Ces produits appartiennent au « synthème Adrano ». Les deux synthèmes Aci Trezza et Adrano ont été regroupés dans le « supersynthème tholéïitique basale ». Le dépôt des laves d'Adrano a été suivi par une longue période d'érosion qui a créé la surface de discordance qui sépare le supersynthème tholéïitique basal du successif, le « supersynthème des Timpe ».

Le supersynthème Timpe est composé par deux synthèmes. Le premier entre eux c'est le « synthème Acireale », regroupant une succession de coulées de lave qui affleurent en plusieurs zones, notamment au long du bas versant orientale de l'Etna, où elles ont formé un volcan bouclier ayant une composition initiale sub-alkaline passant à alcaline sodique (Corsaro & Pompilio, 2004). La datation radiométrique indique pour ces produits une mise en place entre il y a 220 000 et 129 000 ans (Gillot *et al.*, 1994 ; De Beni *et al.*, 2011). Ces éruptions étaient influencées par la tectonique distensive du système de failles normales de « le Timpe » (Branca *et al.*, 2008), orienté en direction NNW-SSE et faisant partie du système tectonique régional qui s'étend de l'île de Malte à l'archipel éolien. Les laves sont mises en place avec continuité sans évidence de surfaces érosives, signal d'une activité volcanique presque continue. Le deuxième synthème qui compose le supersynthème Timpe est composé par d'autres coulées de lave émises pendant des éruptions

fissurales qui couvrent localement en discordance le volcan bouclier d'Acireale. Il s'agit du « synthème Sant'Alfio ».



Figure 18 – Le château d'Aci Castello bâti au Moyen Âge sur un promontoire composé par les laves en coussins de la formation Aci Castello, qui représentent les premiers produits effusifs de l'Etna. Au fond sont visibles les laccolites qui forment les récifs et les écueils de la ville d'Aci Trezza.

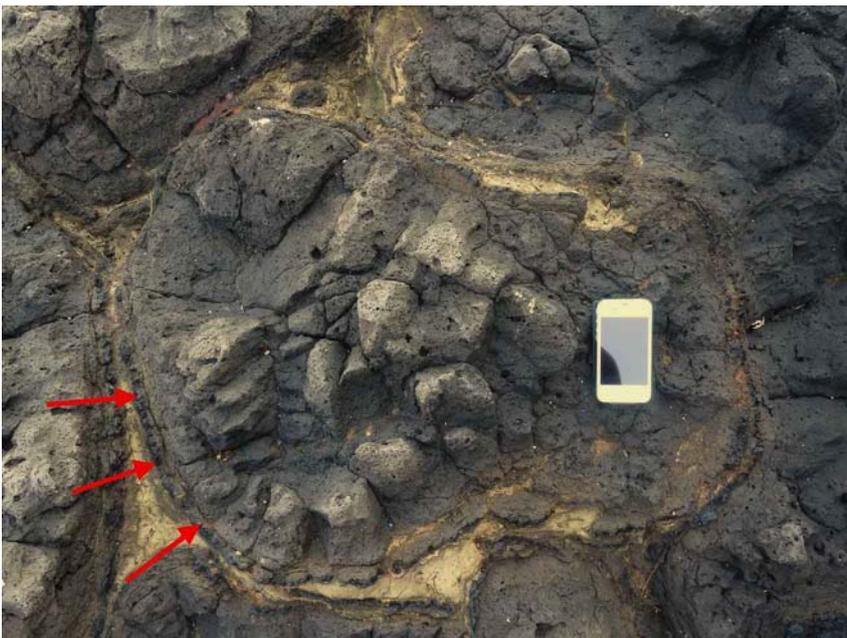


Figure 19 – Laves en coussins présentes à la base du promontoire où s'élève le château de la Ville d'Aci Castello. Les flèches rouges indiquent la croûte vitreuse plus sombre ayant une épaisseur de 1 ou 2 cm qui enveloppe les coussins. Les interstices entre un coussin et l'autre sont remplis par le sédiment fin qui constituait le fond de la mer où se déposait la lave en coussins (Corsaro & Cristofolini, 2000).

L'apparition des produits du supersynthème suivant, le « supersynthème de la Valle del Bove », marque le passage d'un type d'activité fissurale dominée par des champs de laves à une activité où les produits volcaniques sont émis par des volcans polygéniques à émission centrale. Cette transition est arrivée il y a 110 000 ans environ (De Beni *et al.*, 2011). À partir de ce moment-là toutes les unités lithostratigraphiques seront donc attribuées à un centre d'émission bien défini. Les produits volcaniques du supersynthème de la Valle del Bove ont une composition chimique variable entre les hawaïites, les mugéarites et les benmoréites (Corsaro & Pompilio, 2004), qui sont

les termes sodiques intermédiaires de la série des roches magmatiques alcalines. Ces produits se sont mis en place par une succession complexe de cônes volcaniques qui se superposent et se recouvrent l'un l'autre, localisée en correspondance de l'actuel versant oriental de l'Etna. L'action du démantèlement rapide menée par l'érosion, suivie par les émissions successives de laves, ont recouvert presque totalement les restes de ces anciens cônes. Ils seraient restés cachés à jamais sous les coulées récentes de l'Etna sans les phénomènes d'érosion massive consécutifs à l'ouverture de la « Valle del Bove ». La Valle del Bove est une énorme dépression qui s'est formée il y a 10 000 ans environ sur le flanc oriental de l'Etna (Calvari *et al.*, 1998, 2004) (Figure 16), délimitée par des parois rocheuses où affleurent en section les produits volcaniques des anciens centres éruptifs du synthème portant le même nom. L'étude des produits volcaniques affleurant sur les parois de la Valle del Bove a permis de proposer différentes interprétations sur l'évolution géologique de l'Etna. La Valle del Bove sera traitée plus en détail dans les sections suivantes.

Branca *et al.* (2011b) ont divisé le supersynthème de la Valle del Bove en deux synthèmes séparés par une surface de discordance. Le synthème inférieur (« synthème Croce Menza ») est composé par les produits de trois volcans distincts : Tarderìa, Rocche et Trifoglietto. Le centre d'émission du volcan Tarderìa était localisé à l'extérieur de l'actuelle Valle del Bove en direction sud-est tandis que les autres centres tombent à l'intérieur de la Valle, proches des parois septentrionale et méridionale respectivement. Le volcan le plus important des trois est le Trifoglietto. Il avait une forme elliptique allongée en direction est-ouest, des flancs raides et une hauteur maximale évaluée autour de 2600 mètres au-dessus du niveau de la mer (Branca *et al.*, 2011b). Il s'est mis en place principalement des coulées de lave alternant avec des brèches volcanoclastiques, mais la partie terminale de son activité est marquée par une forte explosivité. Son activité est terminée il y a 99 000 ans environ (De Beni *et al.*, 2011).

Les produits qui forment le deuxième synthème de la Valle del Bove (« synthème Zappini ») se sont mis en place par quatre stratovolcans différents : Monte Cerasa, Giannicola, Salifizio et Cuvigghiuni (Figure 20). Le volcan de Monte Cerasa était situé en proximité de l'actuelle paroi septentrionale de la Valle del Bove, et il avait une activité de type principalement explosive. Le volcan de Giannicola était un petit centre proche de l'actuelle paroi occidentale de la Valle, où on peut admirer aujourd'hui l'affleurement de la chambre magmatique qui à l'époque (il y a 85 000 ans environ selon De Beni *et al.*, 2011) était un corps intrusif placé à l'intérieur du flanc septentrionale du cône du Trifoglietto. Au même moment, les laves émises par le volcan Salifizio (situé un kilomètre environ plus à l'est de l'axe du volcan Trifoglietto et pas loin de l'actuelle paroi

sud de la Valle del Bove) allaient recouvrir les flancs orientale et méridionale des volcans Trifoglietto et Monte Cerasa (Branca *et al.*, 2011b).

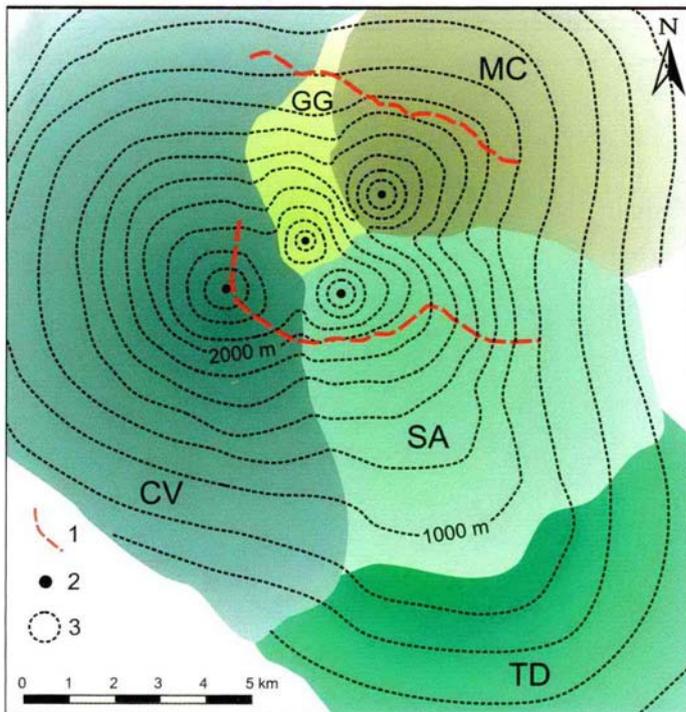


Figure 20 – Représentation schématique de l'évolution du synthème des Zappini avec une reconstruction morphologique résultant de la superposition des différents volcans. Symboles : 1) contour de la Valle del Bove ; 2) axes d'émission ; 3) isohypses (équidistance 200 m). Noms des volcans : TD) Tarderìa ; MC) Monte Cerasa ; GG) Giannicola ; SA) Salifizio ; CV) Cuvigghiuni (Branca *et al.*, 2011b).

Enfin, on observe l'emplacement du volcan Cuvigghiuni sur le flanc occidental du volcan Trifoglietto. Son axe éruptif était situé en correspondance de l'actuel angle sud-oriental de la paroi de la Valle del Bove, où on peut observer aujourd'hui des corps massifs subvolcaniques interprétés comme les restes des chambres magmatiques qui alimentaient ce volcan. La période d'activité du volcan Cuvigghiuni est bien documentée par une série de datations radioisotopiques, comprises entre $79\,600 \pm 4\,400$ ans et $65\,300 \pm 4\,400$ ans (De Beni *et al.*, 2011). Son activité est caractérisée par l'émission basale de coulées de laves subtiles alternées à des couches de lambeaux soudés passant en haut à une succession épaisse de pyroclastites formant un cône de tufs. La phase terminale de l'activité du Cuvigghiuni redevient effusive et est marquée par une succession de coulées de laves. Les produits du volcan Cuvigghiuni sont des mugéarites qui affleurent au long de la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove, ils présentent une épaisseur et une disposition des couches très variables. L'épaisseur maximale de la formation est de 300 mètres environ.

Après la fin de l'activité des volcans de la Valle del Bove, l'axe d'émission de l'Etna s'est déplacé de 4 kilomètres environ vers NNW pour prendre grosso modo la place où il se trouve encore aujourd'hui. Les produits émis à partir de ce moment-là sont attribués par Branca *et al.* (2011b) à un nouveau et dernier domaine nommé « supersynthème Stratovolcan », qui est le responsable de la morphologie finale de l'Etna telle qu'on la connaît aujourd'hui. Le supersynthème Stratovolcan

regroupe les produits de deux volcans : l'Ellittico (qui constitue le « synthème Concazze ») et le Mongibello (qui forme le « synthème Il Piano »).

Le volcan Ellittico s'est installé sur le côté nord-occidentale du complexe de volcans du synthème de la Valle del Bove il y a 57 000 ans environ (De Beni *et al.*, 2011). Il a grandi progressivement jusqu'à englober les volcans de la Valle del Bove et à atteindre une hauteur estimée autour de 3600 mètres au-dessus du niveau de la mer (Branca *et al.*, 2011b). C'est le volcan qui a libéré le plus grand volume de laves présentes sur l'Etna et celui qui a lui donné sa forme de cône visible aujourd'hui. La composition chimique de ces produits est comprise entre les basaltes alcalins et les trachytes, avec une prédominance des mugéarites sur les autres termes de la série (Corsaro & Pompilio, 2004). Son activité a été caractérisée par des éruptions soit effusives, soit explosives de type strombolien ou sub-plinien, qui avaient lieu aux cratères sommitaux ou au long de fissures latérales. Cette activité a produit un fort élargissement de la base du volcan Etna, qui autour d'il y a 20 000 ans avait déjà un diamètre égal à celui d'aujourd'hui, c'est-à-dire égal à 45 kilomètres environ. L'activité de l'Ellittico cesse autour d'environ 15 000 ans avec une séquence de quatre explosions pliniennes qui ont provoqué l'effondrement de la partie sommitale du cône et la création d'une caldera ayant un diamètre de 4 kilomètres environ (Coltelli *et al.*, 2000). Bien que totalement recouverte par les coulées successives, le bord de la caldera est encore visible aujourd'hui dans le secteur occidental du volcan sous forme d'un changement brusque de la pente des versants à une altitude de 3000 mètres environ.

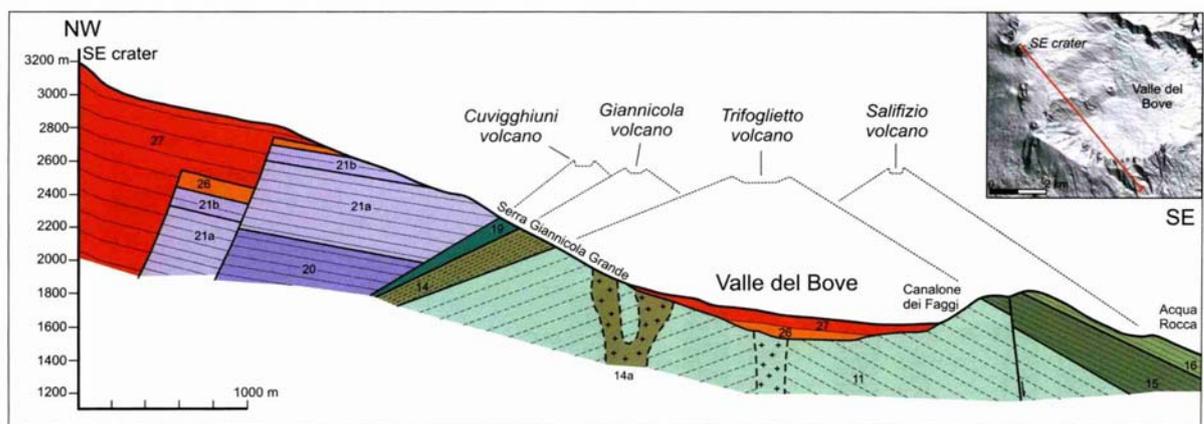


Figure 21 – Profil géologique schématisé au long de la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove en direction NW-SE, avec une reconstruction de l'ancienne morphologie des centres éruptifs du supersynthème Valle del Bove. En violet : produits du volcan Ellittico ; en rouge : produits du volcan Mongibello. Les nombres des unités lithostratigraphiques sont les mêmes utilisés dans la carte géologique de Branca *et al.* (2011a).

L'emplacement du dernier volcan formant l'Etna, le Mongibello, à partir d'il y a 15 000 ans environ, donnera au volcan sicilien l'aspect qu'il montre au présent. Le centre éruptif du Mongibello, appartenant au synthème Il Piano, est presque coaxial à l'Ellittico. La poursuite de

L'activité volcanique du Mongibello a totalement rempli la caldera de l'Ellittico et a élevé le sommet de l'Etna jusqu'à l'altitude actuelle de 3350 mètres au-dessus du niveau de la mer. Les produits émis ont une composition chimique correspondante aux hawaïites et aux mugéarites, bien que à partir des années '70 les produits émis par l'Etna se sont enrichis en potassium et d'autres alcalins et peuvent être classés comme des K-trachybasaltes (Corsaro & Cristofolini, 1996). L'Etna est en pleine activité encore aujourd'hui, et elle continue à interagir avec les habitants des villes situées à ses pieds à travers des éruptions effusives et des épisodes stromboliens et sub-pliniens accompagnées par des magnifiques fontaines de lave qui ont lieu aux cratères sommitales mais aussi en correspondance de nombreuses fissures latérales.

LA VALLE DEL BOVE

La Valle del Bove est une énorme dépression à forme de fer de cheval à fond plat ouvert vers l'est, située sur le flanc oriental du volcan Etna. Elle a une longueur de 8 kilomètres environ en direction de l'est-ouest et une largeur de 6 kilomètres environ en direction nord-sud ; le volume estimé de 12 km³ environ (Calvari & Gropelli, 1996). Le fond de la Valle del Bove a une altitude comprise entre 1200 et 1900 mètres au-dessus du niveau de la mer, et montre une faible pente vers l'est. La Valle del Bove est délimitée par des escarpements rocheux ayant une pente comprise entre 30° et 45°, formés par une alternance de crêtes rocheuses et couloirs remplis de cendres volcaniques. La paroi occidentale qui délimite la Valle del Bove, la plus haute, atteint une hauteur de 1000 mètres environ (Figure 22).



Figure 22 – La Valle del Bove vue vers l'est par le sommet de sa paroi occidentale.

La Valle del Bove représente une opportunité unique pour la compréhension de l'évolution du volcan Etna grâce à son rôle de fenêtre ouverte sur le passé du volcan. Le long de ses parois raides affleurent les restes des anciens cônes volcaniques, aujourd'hui totalement démantelés, qui se sont succédés à travers les temps géologiques jusqu'à la construction de l'édifice actuel de l'Etna. De nombreux auteurs ont étudié les affleurements de la Valle del Bove pour proposer des reconstructions de l'évolution géologique du volcan (Figure 23).

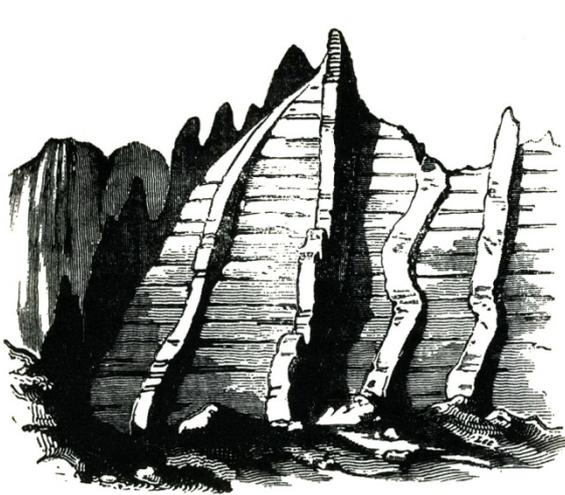


Figure 23 – Illustration des dykes de la Valle del Bove contenue dans l'œuvre « *Principles of Geology* », de Charles Lyell (1830).

Les parois de la Valle del Bove sont constellées de dizaines de dykes sub-verticaux intrusives dans la succession des produits volcaniques, qui représentent les anciennes voies de remontée du magma (Figure 24). Quelques dykes ont réussi à traverser verticalement les roches encaissantes et à atteindre la surface pour devenir les fissures d'alimentation de nouveaux appareils volcaniques. Par contre, la plupart des dykes n'arrivent pas à atteindre la surface et le magma se refroidit à l'intérieur des fissures sans générer des nouvelles éruptions. L'étude de l'orientation des dykes affleurant sur les parois de la Valle del Bove est très importante parce qu'elle permet l'individuation des directions tectoniques principales qui agissent sur l'appareil volcanique (McGuire, 1983 ; McGuire & Pullen, 1989). Ce type d'études se révèle très important dans le cadre de la prévision du risque volcanique lié à l'ouverture de nouvelles fissures éruptives (Figure 25).

L'origine de la Valle del Bove a toujours intéressé les scientifiques, qui ont proposé plusieurs théories pour expliquer sa formation : érosion glaciaire (Vagliasindi, 1949), glissement gravitationnel contrôlé par la tectonique (Chester *et al.*, 1987 ; Lo Giudice & Rasà, 1992), collapse du volcan Trifoglietto avec la formation d'une caldera qui ensuite a généré la Valle del Bove à travers son élargissement progressif (Romano, 1982), activité explosive de type phréatomagmatique (McGuire, 1982), élargissement progressif causé par une succession d'écroulements contrôlés par les directions tectoniques agissant sur la Valle del Bove, ayant une

orientation NNW-SSE dans la paroi méridionale et NE-SW dans celle septentrionale (Ferlito & Cristofolini, 1989). Plus récemment, des auteurs ont souligné la faiblesse structurale du flanc oriental de l'Etna, marquée par la présence de failles normales et plans de glissement à faible inclinaison vers l'est (Tibaldi & Groppelli, 2002 ; Bonforte & Puglisi, 2006). Le soubassement du volcan est très instable et fracturé, et le versant oriental du cône est coupé en profondeur par des failles normales associées à l'escarpement de Malte (Lanzafame & Bousquet, 1997). En plus, le cône manque de soutien au pied du côté est, là où le fond marin descend rapidement vers la profondeur océanique de la mer Ionienne. L'instabilité du volcan est en outre augmentée par le soulèvement régional de la côte est de la Sicile et par la remontée du matériel fondu du manteau terrestre.

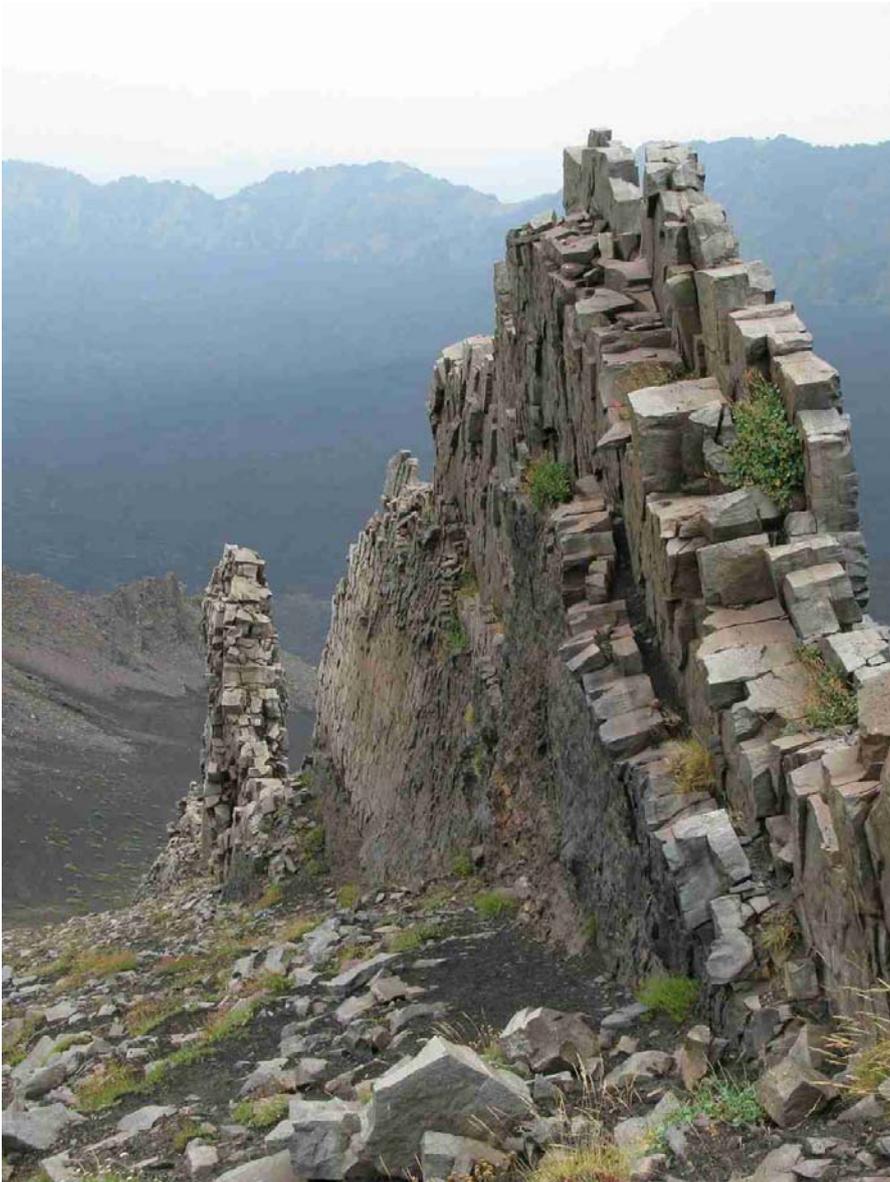


Figure 24 – Dyke affleurant au long des parois de la Valle del Bove (photo G. Liotta).

Plusieurs hypothèses sur l'origine et l'évolution de la Valle del Bove ont leur point de départ dans l'étude des nombreuses formations détritiques et volcanoclastiques présents à hauteurs différentes au long du versant oriental de l'Etna. Sur la base de nouvelles études stratigraphiques et pétrologiques de ces produits, Calvari *et al.* (2004) ont identifié une formation détritique d'avalanche au débouché de la Valle del Bove et l'ont mise en relation avec l'ouverture initiale de la Valle del Bove causée par un écroulement catastrophique du flanc oriental du volcan Ellittico il y a 10 000 ans environ.

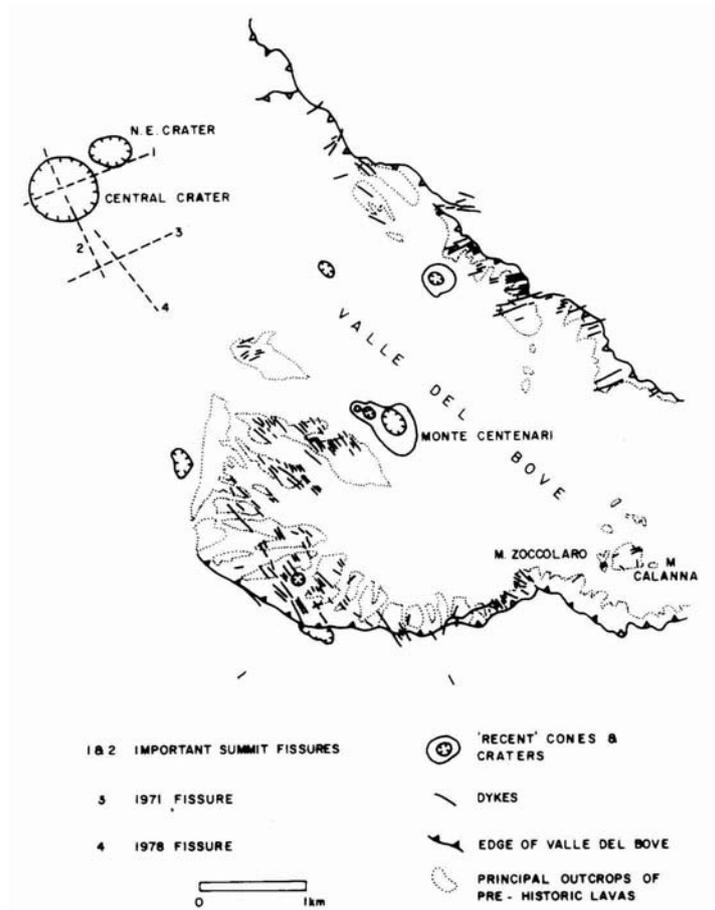


Figure 25 – Distribution des dykes à l'intérieur de la Valle del Bove. Les dykes montrent une direction prévalent NNW-SSE dans la paroi méridionale, et NE-SW dans celle septentrionale. Ces directions sont parallèles au système de fracture qui contrôle l'ouverture des cratères au sommet du volcan (McGuire, 1982).

Selon les auteurs, cet événement catastrophique, intégré dans le cadre de la faiblesse générale du cône volcanique, a marqué le début de la formation de la Valle del Bove, qui ensuite a continué à s'élargir vers le sud et vers l'ouest à travers l'érosion rapide de ses parois internes fortement instables et des cônes des volcans antérieurs à l'Ellittico.

1.4.3. LE VOLCANISME DES MONTS HYBLÉENS

On appelle Monts Hybléens un haut-plateau de roches carbonatées et dolomitiques ayant un âge allant du Trias au Tertiaire, occupant la partie sud-orientale de la Sicile. Au sein de la chaîne Apennino-Maghrébide il joue le rôle d'avant-pays appartenant à la marge non déformée du continent africain (Patacca *et al.*, 1979). Au nord il est affecté par une série de failles normales ayant une orientation NE-SW (Ben-Avraham & Grasso, 1990) qui le font s'effondrer doucement en-dessous du front le plus avancé de la chaîne, la Falda di Gela, mise en place pendant le Pliocène et le Pléistocène (Butler *et al.*, 1992). L'avant-fosse de la chaîne est représentée par une dépression étroite et allongée entre les villes de Gela et Catane, remplie de sédiments qui recouvrent la marge externe de la Falda di Gela mais aussi des volcanites appartenant au domaine hybléen. La marge occidentale du plateau hybléen est marquée par la présence de plusieurs systèmes de failles en régime de distension orientées N-S ou NNE-SSW liées par des failles transversales, actives pendant le Pliocène-Pléistocène (Grasso & Reuther, 1988) ; la marge orientale est bordée par l'escarpement de Malte.

Le rôle du volcanisme hybléen dans le cadre de la collision continentale en cours est encore loin d'être compris à fond. Il s'agit d'un volcanisme de type intraplaque, en régime tectonique de distension et sans la formation de cônes. La région ne présente pas de preuves de l'existence de cônes volcaniques, et même les produits de leur éventuel démantèlement sont absents. Le volcanisme des Monts Hybléens est caractérisé par des éruptions à caractère fissurale dans un milieu de mer peu profonde qui ont mis en place des produits sous forme de coulées de laves, pyroclastites et laves en coussins. Sartorius von Waltershausen a été le premier scientifique qui a compris l'origine principalement sous-marine des roches volcaniques des Monts Hybléens. Pendant ses recherches près de la ville de Palagonia en 1845, il décrit un tuf et identifie dans sa matrice ce qu'il croit être un nouveau minéral jamais observé avant : la palagonite.

Le plateau hybléen a été l'objet d'un volcanisme en plusieurs reprises du Trias jusqu'au Quaternaire, et les phénomènes volcaniques se sont manifestés dans plusieurs zones du plateau notamment dans sa partie septentrionale (Figure 26). Les roches volcaniques les plus anciennes sont des basaltes alcalins, hawaïites et basanites du Triasique et du Jurassique qui n'affleurent pas, mais qui ont été interceptés en profondeur par des sondages (Longaretti & Rocchi, 1990). Les roches volcaniques les plus anciennes en affleurement, se trouvent dans l'extrémité méridionale de la Sicile, il s'agit de basaltes alcalins et basanites ayant un âge comprise entre le Crétacé et le Paléocène (Carveni *et al.*, 1991). Ces éruptions volcaniques ont lieu principalement sur le côté

oriental du plateau, où la présence d'une tectonique distensive est le prélude à la formation du futur escarpement de Malte.

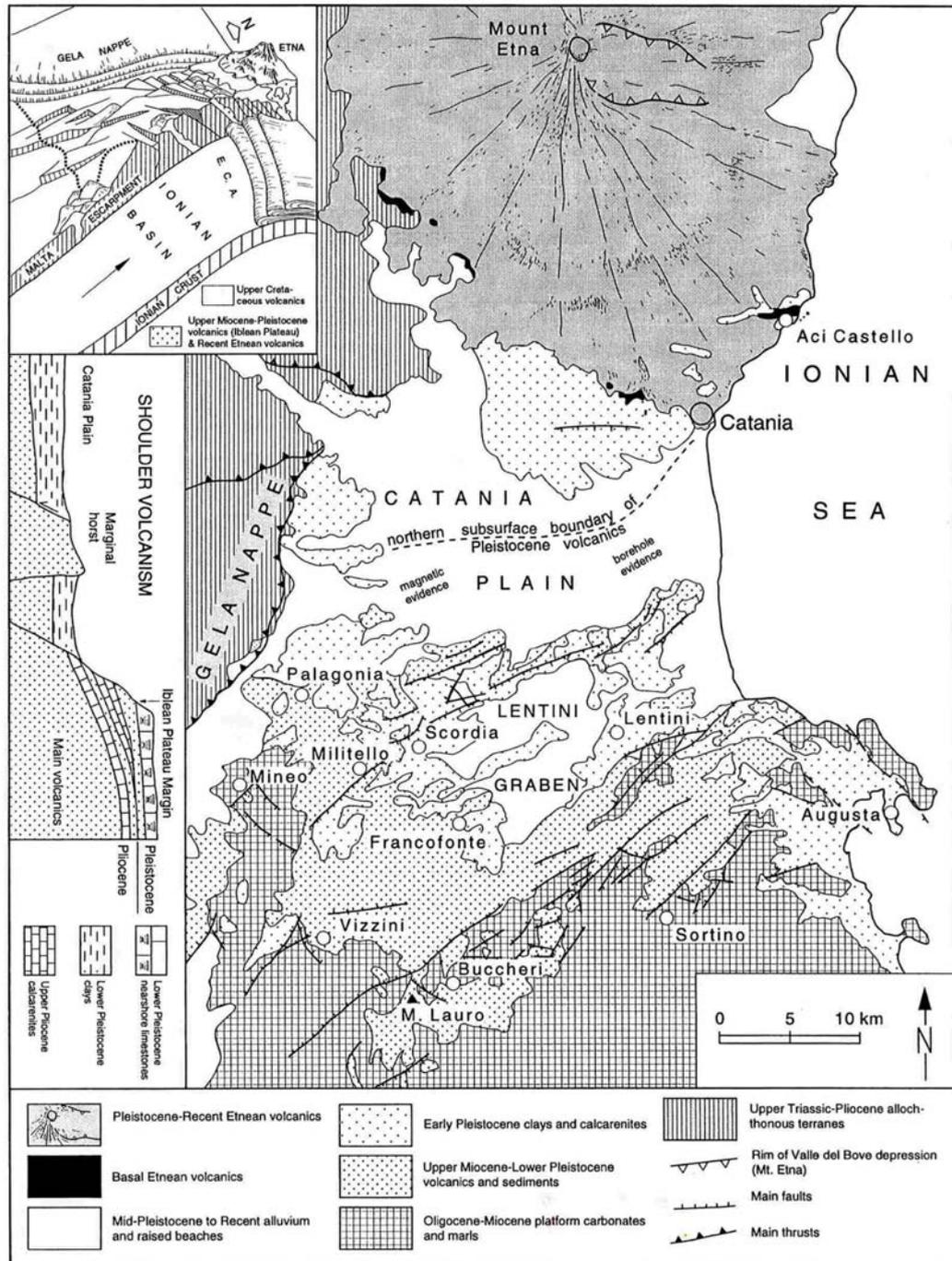


Figure 26 – Carte géologique simplifiée de la Sicile sud-orientale, avec la distribution des roches volcaniques de l'Etna et du secteur septentrional des Monts Hybléens. Le carré en haut à gauche montre le schéma tectonique de la Sicile sud-orientale, avec le plateau hybléen faisant partie de la plaque africaine et la croûte ionienne en subduction sous l'arc calabrois (E.C.A. = *External Calabrian Arc*). Le cadre en bas à gauche montre les relations entre les roches volcaniques et sédimentaires du plateau hybléen et leurs rapports tectoniques (modifié d'après Schmincke *et al.*, 1997).

Après une pause de 55 millions d'années environ, le volcanisme se manifeste à nouveau autour du Miocène supérieur. A partir de ce moment-là on observe trois périodes principales caractérisées

par des phénomènes volcaniques : Miocène supérieur, Pliocène et Pliocène supérieur-Pléistocène (Di Grande, 1967, 1969) (Figure 27).

Les éruptions ont lieu surtout dans le secteur septentrional du plateau hybléen, caractérisé par des systèmes de failles normales et grabens ayant une direction NE-SW qui témoignent de la tectonique extensive agissant dans la région. Le volume des roches émises est augmenté fortement à partir du Pliocène supérieur. Une partie de ces roches se trouvent actuellement dans le sous-sol de l'avant-fosse, couvertes par des sédiments récents, cela indique que des manifestations volcaniques avaient lieu au nord bien au-delà de la marge actuelle du plateau hybléen (Grasso & Ben-Avraham, 1992). Les éruptions ont généré globalement 40 km³ environ de basaltes alcalins de la série sodique et de tholéiites, intercalées aux roches sédimentaires en cours de déposition en même temps (Grasso *et al.*, 1983). Les dernières éruptions subaériennes du plateau hybléen remontent à il y a moins de 2 millions d'années (Barberi *et al.*, 1974).

		Holocène	QUATERNARY
	Emilian calcarenites	Pleistocène	
	Poggio Vina Fm.	Upper Pliocene	PLIOCENE TERTIARY
	M. Calliella-Militello Fm.		
?	little sedimentation	Lower Pliocene	
?	Poggio Pizzuto Fm.		
?	Poggio Inzerillo Fm.	Messinian	
?	Trubi		
	Messinian nephelinites	Tortonian	MIOCENE
	Messinian sediments		
?	Tortonian volcanics		

Figure 27 – Colonne stratigraphique schématique des roches volcaniques des Monts Hybléens à partir du Miocène supérieur (modifié d'après Schmincke *et al.*, 1997).

Les roches volcaniques du Miocène supérieur (Tortonien) sont représentées par des produits sous-marins (tufs stratifiés, hyaloclastites et brèches de laves en coussins) intercalés aux sédiments, surmontés par des coulées de lave déposées dans des eaux très peu profondes. La composition de ces produits est tholéïtlique. D'autres produits du Miocène supérieur sont constituées par des laves en coussins très mafiques du Messinien contenant de la néphéline, qui parfois recouvrent les évaporites associées à la crise de salinité de la Méditerranée.

Les roches volcaniques du Pliocène sont représentées par deux épisodes éruptifs des basanites mises en place sous forme de laves en coussins et tufs (« formation Poggio Inzerillo » et « formation Poggio Pizzuto ») intercalées aux marnes à globigérines qui représentent le rétablissement des conditions de mer profonde après la crise de salinité messinienne, connues localement avec le nom « Trubi ». Dans le secteur nord-orientale le volume de ces émissions

semble augmenter vers le haut, avec l'apparition de laves en coussins alcalines ayant une épaisseur qui dépasse le 60 mètres (Schmincke *et al.*, 1997).

Le volcanisme du troisième cycle se développe entre le Pliocène supérieur et le Pléistocène inférieur à proximité du bord septentrional du plateau hybléen. Le début de ce cycle est marqué par le dépôt de la « formation Militello » du Pliocène supérieur. Les laves attribuables à cette formation sont très homogènes, il s'agit de tholéïtes riches en silice avec des phénocristaux de bronzite (enstatite ferrifère avec une teneur en fer comprise entre 10% et 30%) et accessoirement d'olivine ayant un âge de 2 millions d'années environ (Esperança *et al.*, 1995), libérées par plusieurs appareils volcaniques installés dans des eaux peu profondes. Schmincke *et al.* (1997) reconnaissent dans cette formation un membre inférieur caractérisé par une abondance des produits sous-marins, et un membre supérieur qui montre des produits subaériens. Le membre inférieur est composé par des tufs massifs et des brèches de laves en coussins dues probablement à des écroulements sous-marins dans une mer ayant une profondeur comprise entre 60 et 100 mètres. En haut ces roches passent en continuité aux coulées de laves tholéïtiques subaériennes du membre supérieur, ayant une épaisseur globale de plus de 40 mètres. Ces roches sont partiellement intercalées aux Trubi du Pliocène supérieur. Selon Schmincke *et al.* (1997), ces laves se sont mises en place en milieu subaérien au sommet de cônes volcaniques qui émergeaient des eaux peu profondes, puis descendaient jusqu'à la mer pour se mettre en place en milieu sous-marin.

La formation Militello est la plus grande manifestation volcanique des Monts Hybléens du point de vue des volumes de roches émises. Elle recouvre une surface de 600 kilomètres cubiques environ entre les villes de Palagonia, Sortino et Vizzini, avec une épaisseur qui peut atteindre les 200 mètres. Dans la région existent plusieurs formations isolées du point de vue géographique mais qui peuvent être corrélées à la formation Militello. Il s'agit de roches volcaniques ayant la même composition chimique et la même position stratigraphique, par exemple la « formation Monte Caliella » affleurant à l'ouest de la ville de Palagonia (Schmincke *et al.*, 1997). La formation Monte Caliella est équivalente du point de vue stratigraphique et compositionnelle à la formation Militello. Elle est composée par des tufs massifs et stratifiés créés par une activité explosive sous-marine de type surtseyenne, associés à des laves en coussins ayant composition tholéïtique. L'âge de la formation est attribué au Pliocène supérieur, c'est-à-dire qu'elle remonte à il y a 2 millions d'années environ (Esperança *et al.*, 1995 ; Grasso *et al.*, 2004).

Au-dessus de la formation Militello l'activité volcanique continue au passage entre Pliocène et Pléistocène avec le dépôt de quantités beaucoup moins importantes de basaltes alcalins, basanites et néphélinites mises en place sous forme de coulées de laves alternées à des lapillis stratifiés et

palagonitisés ayant une couleur jaune (« formation Poggio Vina »), ayant un âge de 1,4 millions d'années environ (Schmincke *et al.*, 1997). Enfin, la succession des roches volcaniques des Monts Hybléens est fermée par la sédimentation des sables calcaires transgressifs du Pléistocène inférieur, contenant un conglomérat de blocs d'hyaloclastite provenant du démantèlement des appareils volcaniques de la région.

1.5. OCCURRENCE DES VERRES VOLCANIQUES NATURELS

Un des premiers objectifs de cette thèse a été la collecte d'un nombre significatif d'échantillons de verres naturels issus du volcanisme de la Sicile orientale pour le caractériser d'un point de vue pétrochimique et pour le soumettre à une altération expérimentale. La pluralité des types de volcanisme présents dans la région constitue en effet une vraie source de verres naturels de différente nature. En effet, l'archipel des Îles Éoliennes, proche de la côte septentrionale de la Sicile, est inséré dans un contexte de subduction de la croûte océanique de la mer Ionienne vers le nord au-dessous de l'arc calabro-péloritain, qui représente l'édifice de la chaîne à nappes superposées ayant une vergence méridionale. L'archipel représente donc un arc insulaire situé dans le bassin extensionnel en ouverture à l'arrière de l'arc, et est caractérisé par l'émission de produits surtout andésitiques et rhyolitiques. La recherche des verres naturels s'est concentrée vers des échantillons représentatifs des trois principaux systèmes volcaniques de la Sicile orientale : les Îles Éoliennes, le volcan Etna et les manifestations volcaniques des Monts Hybléens.

Les verres volcaniques naturels se forment dans le contexte du volcanisme terrestre là où il y a des conditions qui empêchent la cristallisation des phases minérales. Cela peut se vérifier par exemple à cause d'une viscosité élevée du magma ou de sa trempe au contact avec l'eau en cas d'éruptions sous-marines. Dans les cas de l'île de Lipari, faisant partie des Îles Éoliennes, la formation du verre naturel est due à la mise en place d'un magma rhyolitique tellement visqueux qu'il se solidifie avant que la diffusion des atomes puisse déclencher l'organisation d'une structure cristalline. La viscosité considérable des magmas rhyolitiques est due au contenu très élevé en silice ($\text{SiO}_2 > 70\%$) et à une température au moment de l'émission plutôt basse, comprise généralement entre 750°C et 950°C (Heide & Heide, 2011). Le silicium se comporte comme un formateur de structure ayant l'effet de polymériser la masse liquide et de réduire la diffusion des éléments. Le plus souvent la solidification des magmas rhyolitiques mène à la formation d'une masse vitreuse amorphe, noire et brillante nommée « obsidienne ». L'activité récente localisée dans la partie nord-orientale de l'île a produit plusieurs coulées d'obsidienne, la plus connue d'entre elles étant la coulée des « Rocche

Rosse » (Cortese *et al.*, 1986 ; Crisci *et al.*, 1991 ; Gioncada *et al.*, 2003), citée dans plusieurs manuels de volcanologie comme exemple d'une magnifique coulée d'obsidienne.

Dans le cas de l'Etna et des Monts Hybléens, la composition des magmas est généralement sous saturée en silice (basique). Cela implique une teneur en silice beaucoup moins importante, et une température du magma au moment de l'émission qui dépasse généralement les 1000°C et peut atteindre facilement les 1200°C (Heide & Heide, 2011). Ces types de magmas sont donc suffisamment fluides pour développer un certain degré de cristallisation avant leurs solidifications. Par conséquent, les roches volcaniques basiques éruptées à la surface terrestre présentent généralement une masse composée par de cristaux microscopiques dits « microlites », dans laquelle sont dispersés des cristaux ayant une taille majeure et visibles à l'œil nu appelés « phénocristaux ». Les phénocristaux représentent les phases minérales stables aux conditions de pression et température rencontrées par le magma pendant sa remontée et ils ont commencé se former et croître quand il était encore dans les profondeurs de la croûte terrestre. En conséquence, dans le cas de l'Etna et des Monts Hybléens, les verres volcaniques sont beaucoup plus rares par rapport aux Îles Éoliennes. Cependant, dans des conditions particulières, la formation d'une masse vitreuse à partir d'un magma basique *sensu lato* est aussi possible. En effet, cela peut se vérifier dans le cas d'un refroidissement très rapide du magma, quand l'augmentation rapide de la viscosité empêche la réorganisation des atomes pour former la structure cristalline et qu'une masse vitreuse amorphe vient se former. Cela peut se vérifier naturellement sous deux conditions : les éruptions sous-marines et la mise en place des dykes.

L'éruption du magma au fond de la mer produit des roches volcaniques ayant une morphologie très caractéristique, nommées « laves en coussins ». La lave éruptée directement dans l'eau se partage dans une séquence de corps sphéroïdaux ressemblant à des ballons qui se gonflent sous la poussée de la lave qui continue à arriver par le fond. Ces espèces de boules de magma se mettent en place à l'état plastique l'une sur l'autre, en se déformant sous leur propre poids avant de se solidifier définitivement. L'aspect terminal de ce dépôt de roches volcaniques est une sorte d'empilement de « coussins » de laves, affectés par une typique fracturation radiale due au gradient de température très élevé qui s'instaure entre la surface extérieure et l'intérieur du globe lavique. La surface de ces ballons est constituée par une croûte vitreuse solide, créée par le refroidissement brutal du magma au contact direct avec l'eau marine, qui a l'effet d'une vraie trempe. L'épaisseur de la croûte vitreuse est généralement comprise entre quelques millimètres et un ou deux centimètres. La campagne d'échantillonnage doit donc être finalisée à la recherche des coussins de lave ayant une croûte vitreuse qui soit la plus compacte possible, homogène et bien développée.

Cela n'est pas simple car la formation de la croûte vitreuse des coussins est un évènement rapide et traumatique, et la croûte est souvent brisée en fins éclats de verre, parfois mélangés sous forme de hyaloclastite et parfois palagonitisés. De plus, la masse lavique des coussins est souvent pleine de microbulles laissées par le gaz qui n'arrive pas à s'échapper du magma à cause du refroidissement rapide en milieu sous-marin. La croûte externe des coussins est elle aussi pleine de microbulles, dans lesquelles vont souvent se déposer des produits secondaires tels que les zéolites ou des minéraux argileux (Karrat *et al.*, 1998 ; Corsaro & Cristofolini, 2000 ; Drief & Schiffman, 2004, Masters & Maschmeyer, 2011).

Les laves en coussins sont donc une des sources de verres naturels liées aux manifestations du magmatisme basique. Les éruptions sous-marines sont des phénomènes qui ont eu lieu soit dans le cas de l'Etna, soit dans le cas des Monts Hybléens. Les premières manifestations volcaniques de l'Etna sont représentées par les produits des éruptions sous-marines qui se trouvent aujourd'hui autour des villes modernes d'Aci Trezza et Aci Castello (Romano, 1982 ; Branca *et al.*, 2011b). Le volcanisme du Pliocène-Pléistocène des Monts Hybléens est caractérisé par des éruptions qui ont eu lieu pour la majeure partie dans un milieu de mer peu profonde (Schmincke *et al.*, 1997). Dans les deux cas on peut donc repérer des laves en coussins avec leur croûte vitreuse permettant un échantillonnage représentatif.

L'intrusion des dykes représente l'autre source de verres naturels liée au volcanisme basique. Dans une région intéressée par le volcanisme, la fracturation du terrain due à l'action de la tectonique locale provoque l'ouverture de voies adaptées à la remontée du magma vers la surface terrestre à partir des chambres magmatiques situées sous les volcans, généralement à des faibles profondeurs. Lors de sa remontée, le magma se trouve donc en contact direct avec des roches encaissantes froides et humides. À ce moment-là, la couche fine du magma intrus en contact direct avec le terrain subit un refroidissement tellement rapide qu'il peut solidifier sans avoir le temps de cristalliser. Cette couche est toujours présente, mais normalement elle a une épaisseur extrêmement petite et non utilisable en tant que prélèvement d'échantillons vitreux. Cependant, dans des conditions particulièrement favorables, cette couche vitreuse peut se développer jusqu'à atteindre l'épaisseur de quelques centimètres, et alors peut se prêter à un échantillonnage avantageux. Comme dans le cas des laves en coussins, une campagne d'échantillonnage prévoit donc l'exploration d'un nombre élevé de dykes à la recherche de ceux ayant une croûte vitreuse bien développée. Dans l'Etna il y a une zone particulièrement riche en dykes : il s'agit de la Valle del Bove, la grande dépression située sur le flanc orientale du volcan, délimitée par des parois raides où se trouvent plusieurs dizaine de dykes en affleurement (**Figure 28**) (McGuire, 1982 ;

McGuire & Pullen, 1989 ; Marinoni, 2001). Le repérage d'échantillons vitreux dans les manifestations volcaniques basiques de la Sicile orientale est donc possible, bien que pas immédiate ni abondante comme c'est le cas des verres naturels rhyolitiques des Îles Éoliennes. La planification d'une campagne d'échantillonnage détaillée est donc essentielle pour une bonne réussite de la collecte d'échantillons représentatifs du volcanisme présent dans la Sicile orientale.



Figure 28 – Vue de la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove, constituée par une alternance de crêtes rocheuses et couloirs remplis de cendres volcaniques. Plusieurs dykes en affleurement sont visibles.

2. L'ÉTAT VITREUX

2.1. INTRODUCTION

Le verre est un matériel unique, ni liquide ni cristallin, mais possédant de nombreux points en commun avec ces deux états. L'homme a appris très tôt à utiliser les verres naturels, ensuite il a appris à le fabriquer et à exploiter ses qualités. La reconnaissance de ses caractéristiques physico-chimiques a été un processus long, et encore en grand partie inachevé. Ce chapitre essaye de fournir une description du verre sous forme du parcours historique et scientifique qui a mené aux actuelles connaissances sur l'état de la matière qu'on appelle « verre ». Il s'attache notamment à décrire la double découverte de ce matériel et le développement des connaissances scientifiques qui ont permis de concevoir les modèles modernes sur la formation et la structure du verre.

2.2. LA DÉCOUVERTE DES VERRES NATURELS

Depuis l'aube des temps, l'humanité a été toujours attirée par l'obsidienne, par son aspect brillant parfait pour la création de bijoux et de miroirs, et pour sa propriété de se casser facilement en morceaux coupants adaptés à la fabrication de plusieurs outils. En Eurasie les gisements de ce matériau rare et précieux étaient localisés dans les îles de la Mer Méditerranée (Sardaigne, Pantelleria, Îles Éoliennes), en Arménie, en Éthiopie ainsi qu'en Turquie. L'obsidienne était utilisée partout dans l'Antiquité, tandis que les archéologues l'utilisent aujourd'hui pour reconstruire les anciennes routes du commerce (Dixon *et al.*, 1968).

Avant la naissance de la géologie moderne, personne n'avait lié l'origine de l'obsidienne aux phénomènes volcaniques. Jusqu'à la moitié du XVIII^e siècle, on croyait que le monde n'avait pas trop changé depuis sa création, et les volcans étaient considérés comme des accidents locaux de la surface terrestre. La reconnaissance de leurs produits était limitée aux matériaux avec des origines

évidents tels que la cendre, les lapillis, les scories et la lave. Par contre, on avait beaucoup d'évidences qui suggéraient que les roches se formaient dans l'eau. Même les coulées de basaltes sous forme de prismes hexagonaux (Figure 29) étaient interprétées comme des grands cristaux déposés en milieu sous-marin, puisque leur forme était trop régulière pour être compatible avec le « désordre » mené par le feu (Guettard, 1770). Ce manque de séparation nette entre les concepts de « roche » et de « minéral » perdurera jusqu'au XVIII^e siècle (Mysen & Richet, 2005).

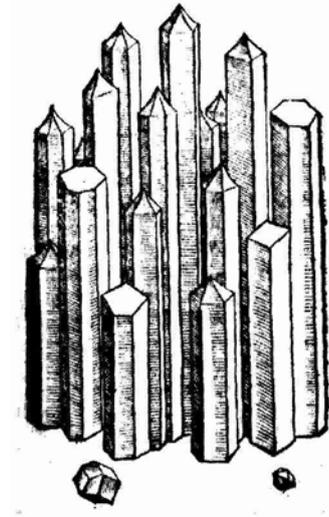


Figure 29 - Prismes de basalte erronément représentés comme des cristaux avec les sommets pointus (Gessner, 1565).

L'histoire des sciences naturelles de la fin du XVIII^e siècle est caractérisée par la discorde entre le Neptunistes (ceux qui croyaient que les granits et les basaltes se formaient par précipitation chimique dans l'eau) et les Plutonistes (ceux qui soutenaient la solidification à partir d'une masse fondue). Les efforts pour démontrer chacun sa propre théorie ont produit une grande quantité d'expériences en laboratoire qui ont jeté les bases de la géologie moderne et notamment de la pétrologie expérimentale.

A l'époque les scientifiques avaient déjà remarqué que les roches réagissent de manière très différente à la chaleur. Par exemple, il est relativement aisé de faire fondre le granit et cela a suggéré à Georges-Louis Leclerc, comte de Buffon, que le granit se formerait à partir de la solidification d'un matériau fondu (Mysen & Richet, 2005). En 1790, l'écossais James Hall (1761-1832), en essayant de vérifier la théorie plutoniste, découvre que si la vitesse de refroidissement d'une roche fondue est trop élevée, au lieu de la cristallisation des minéraux on assiste à la formation d'un verre (Hall, 1798). Cette découverte marque une rupture nette dans l'interprétation des roches ignées. Ainsi, il apparaît que les phénocristaux ne représentent pas les restes d'une roche préexistante fondue de manière incomplète (d'où le nom « *pyroxène* », l'« étranger dans le feu »), mais qu'il s'agit des premiers minéraux qui se forment durant le refroidissement de la masse silicatée liquide. La présence du verre mets alors la nette évidence d'une origine volcanique, et la

présence de grands cristaux démontre un refroidissement lent. Enfin, au début du XIX^e siècle on réussira à fondre le quartz avec la canne de verrier en réussissant, pour la première fois depuis 5000 ans, à fondre de la silice sans la fluidifier (Marcet, 1813).

2.3. LE VERRE COMME MATÉRIEL TECHNOLOGIQUE

L'humanité a toujours utilisé les matériaux vitreux naturels comme l'obsidienne pour la construction d'outils tels que lames, armes, bijoux et miroirs, cependant le verre reste un des premiers matériaux fabriqués par l'homme. L'art de la fabrication du verre à partir d'un matériel silicaté fondu s'est développé dans le Moyen-Orient il y a 5000 ans environ, pendant l'Âge du Bronze. À l'époque on était déjà capable de fabriquer d'autres matériaux à base d'oxydes tels que la céramique, la chaux où le plâtre, mais l'homme n'avait pas encore découvert la fabrication des métaux. La découverte de la fabrication du verre a précédé celle du cuivre et du plomb, mais surtout celle encore plus tardive du fer (Mysen & Richet, 2005). Le premier verre a été probablement fabriqué par hasard, mais l'habileté dans la manipulation du matériel fondu s'est développée rapidement. Les artisans ont toute de suite appris à appliquer leur créativité dans la fabrication d'une multitude d'objets de décoration, notamment dans la production de bijoux.

Grâce aux analyses chimiques modernes mais aussi aux tablettes cunéiformes de l'ancienne bibliothèque du roi assyrien Assurbanipal, nous connaissons aujourd'hui la composition des verres fabriqués par les Égyptiens pendant la 18^{ème} dynastie, à l'apogée de leur civilisation ancienne (Brill, 1999) Il s'agit d'un verre silicaté riche en sodium (**Tableau 1**).

Oxyde	% masse
SiO ₂	62-66
Al ₂ O ₃	1-2
Na ₂ O	17-22
K ₂ O	0-1
CaO	8-12
MgO	4-5
Fe ₂ O ₃	0-1

Tableau 1 – Composition moyenne du verre fabriqué par les anciens égyptiens il y a 3500 ans (Brill, 1999).

Les premiers fabricants de verres étaient aussi des métallurgistes et leurs connaissances étaient surtout empiriques. Les verres anciens n'étaient pas translucides mais opaques, et vivement colorés grâce à l'ajoute de différents métaux au mélange. Ils ajoutaient du cuivre pour avoir des

verres rouges, du fer pour le marron où le vert, de l'antimoine pour le jaune, du cobalt pour le bleu et de l'étain pour le blanc (Figure 30). Avec leur activité, les verriers ont appris comment une petite variation des ingrédients peut provoquer un changement important dans les propriétés physiques d'une solution solide continue (Mysen & Richet, 2005).



Figure 30 – Tasse en verre mosaïque type « Millefiori » de l'Empire Romain, diamètre 15 cm. Datation : fin du 1^{er} siècle avant J.-C. – début du 1^{er} siècle après J.-C. (sous permission du « Museo Civico Archeologico di Bologna », Italie).

Autour du XV^e siècle avant Jésus-Christ on assiste à un développement important de la technique de fabrication du verre, due à la grande diffusion des objets en verre pour l'usage quotidien. À cette époque les artisans ont appris la fabrication du verre translucide et la création de récipients en verre en enrobant un moule fait avec un mélange d'excréments et d'argile avec de la pâte de verre surchauffée jusqu'à l'état plastique. Une fois la pâte de verre solidifiée, la moule était grattée pour avoir l'objet prêt. L'utilisation de cette technique primordiale, similaire à celle utilisée dans la fabrication des objets céramiques, est due probablement à la manque de matériaux adaptés à la fabrication de creusets qui pouvaient résister aux températures nécessaires à chauffer le verre jusqu'à sa fusion complète (Scholze, 1991).

Probablement autour du premier siècle avant Jésus-Christ on assiste à l'invention de la canne pour souffler le verre, et ça constitue une vraie révolution dans la fabrication du verre parce que cet outil permet de modeler le verre beaucoup plus facilement. L'utilisation de la canne est couplée à la création de creusets plus résistants qui permettent de chauffer le verre et de le souffler, et cette technique arrivera jusqu'au présent sans trop de modifications. Plus ou moins dans le même période il y a la naissance du verre transparente, réalisé à travers l'emploi de matériaux très purs. En particulier, la teneur en d'oxydes de fer devait être inférieure à 0,1% en poids.

À partir du troisième siècle après Jésus-Christ, ensuite à l'expansion arabe qui va à couper beaucoup de voies de communication et de commerce, en Europe centrale on commence à

fabriquer du verre en utilisant la potasse dérivée de la cendre de bois (K_2CO_3) au lieu du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Ce fait donne lieu à la naissance du verre riche en potassium, caractérisé par sa typique colorisation verdâtre due à l'abondance de fer dans les restes de la combustion. Par rapport au verre précédent riche en sodium et calcium, le verre potassique est moins résistant à l'altération de la part des agents atmosphériques. La différence de composition comporte des techniques de fabrications différentes pour les deux types de verre : par exemple, le verre sodique était fondu et homogénéisé à une température $200^\circ C$ plus haute par rapport à celle du verre potassique (Mysen & Richet, 2005).

Pendant le Moyen-âge l'art de la fabrication du verre est beaucoup améliorée grâce au développement de l'alchimie car les alchimistes demandent toujours des nouveaux outils en verre de meilleure qualité pour leurs laboratoires. De plus, on découvre que la déformation des images observées à travers un verre arrondi dépend de la forme du verre, et non de la nature du matériel. Cette observation mènera à l'invention des premières lunettes en Italie dans le XIII^e siècle (Clay & Court, 1932). Au XVII^e siècle la qualité des verres est tellement améliorée qu'elle permet l'invention du télescope et du microscope, en jetant les bases pour la fondation de la méthode scientifique moderne achevée par Galilée. L'énorme développement des sciences tels que la chimie et la physique, notamment l'optique, est sans doute lié à la fabrication des verres toujours de meilleure qualité.

C'est dans le XVII^e siècle qu'on découvre aussi le « verre trempé », c'est à dire un verre très résistant mais qui peut exploser en mille morceaux à la suite d'un faible coup. Ce verre est obtenu par immersion dans l'eau (« *quenching* ») de gouttes de verre à l'état liquide, et cette solidification brusque crée des fortes différences de tensions entre la surface des gouttes en contact avec l'eau et leurs parties internes, qui sont la cause du cassage soudain. Le verre trempé restera pour longtemps une curiosité de laboratoire jusqu'à quand les scientifiques apprendront que les tensions internes peuvent être relaxées à travers un processus de recuit du verre (« *annealing* »). Une autre découverte importante du XVII^e siècle est l'invention du « cristal », verre obtenu en Angleterre en ajoutant au mélange des grandes quantités d'oxyde de plomb (Moody, 1988). Ce verre de haute qualité, beaucoup utilisé en optique, est aussi nommé « *flint glass* » car il est fabriqué à partir du silex, vu qu'en Angleterre les sables siliceux purs sont très rares. A la même période, en Bohême, on assiste à la naissance d'un type de verre fabriqué à base de potasse et chaux au lieu du quartz, qui est devenu rare à cause de son exploitation intensive. Ce nouveau type de verre est très transparent et il peut être décoré avec de l'émail car il est capable de résister à des températures très élevées sans se ramollir.

À la fin du XIX^e siècle les artisans étaient capables de fabriquer le verre à partir d'un nombre limité d'oxydes : étaient les oxydes de silicium, aluminium, sodium, potassium, calcium et plomb, auxquels on ajoutera plus tard le bore et le phosphore, et encore plus tard le baryum (cette liste ne tient pas compte des éléments utilisés pour colorier les verres) (Mysen & Richet, 2005).

L'introduction des machines au début du XX^e siècle constitue une nouvelle révolution pour ce qui concerne la fabrication du verre. L'homme est désormais capable de gérer le processus de fabrication du verre et de mélanger les éléments pour obtenir des verres adaptés à des applications spécifiques. On observe la création de verres ayant un coefficient d'expansion thermique très réduit, adaptés aux trains, ou des verres borosilicatés adaptés à la fabrication des thermomètres, ou encore des verres borosilicatés sans plomb et résistants aux variations brutales de température, adaptés à la fabrication de casseroles pour les cuisiniers. Même l'avancement de l'optique a requis le développement de nouveaux types de verre avec des propriétés améliorées. Plus récemment, des exigences industrielles ont menés à la fabrication de verres avec des compositions différentes, comme les verres métalliques où les verres basés sur des non-oxydes tels que des fluorures (ZrF_4) ou des sulfures (As_2S_3) (Scholze, 1991).

L'évolution des nouvelles technologies ne s'arrête jamais et des nouveaux types de verres sont toujours en cours de développement pour faire face aux exigences de la société de l'époque moderne. Mais si on examine la composition chimique d'un verre moderne normalement utilisé pour les vitrées des fenêtres (Tableau 2), on se rend compte qu'elle n'est pas trop éloignée de la composition des verres fabriqués par les anciens Égyptiens.

Oxyde	% masse
SiO ₂	72,6
Al ₂ O ₃	0,6
Na ₂ O	14,3
K ₂ O	0,2
CaO	8,7
MgO	3,6
FeO	0,8

Tableau 2 – Composition chimique d'un verre commune d'une fenêtre moderne (Mysen & Richet, 2005).

2.4. LA MODÉLISATION DE L'ÉTAT VITREUX

2.4.1. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES SILICATES

La compréhension de la structure des verres passe forcément à travers une étude préalable de la structure cristalline des silicates. Les verres ont beaucoup en commun avec les cristaux : souvent les conclusions tirées de l'étude des verres peuvent être étendues aux cristaux et vice-versa. À l'échelle atomique la structure des deux phases peut être résumée comme un arrangement tridimensionnel des polyèdres de coordination des cations avec l'oxygène (Mysen & Richet, 2005). Au contraire des cristaux, les verres ne montrent pas un ordre à la longue distance, mais à courte distance les deux matériaux montrent des similarités remarquables. L'étude de la structure cristalline des silicates est donc un point de départ fondamental pour la compréhension de la structure des verres.

Dans une première approximation, on peut considérer les silicates comme des solides ioniques formés par un seul type d'anion (l'oxygène) lié à plusieurs types de cations ayant dimensions et charges électriques différents. Vu que le rapport des charges entre les cations et l'oxygène est constant pour les silicates cristallins et les silicates amorphes, on peut étendre les règles des cristaux ioniques même aux verres silicatés (Zachariasen, 1932).

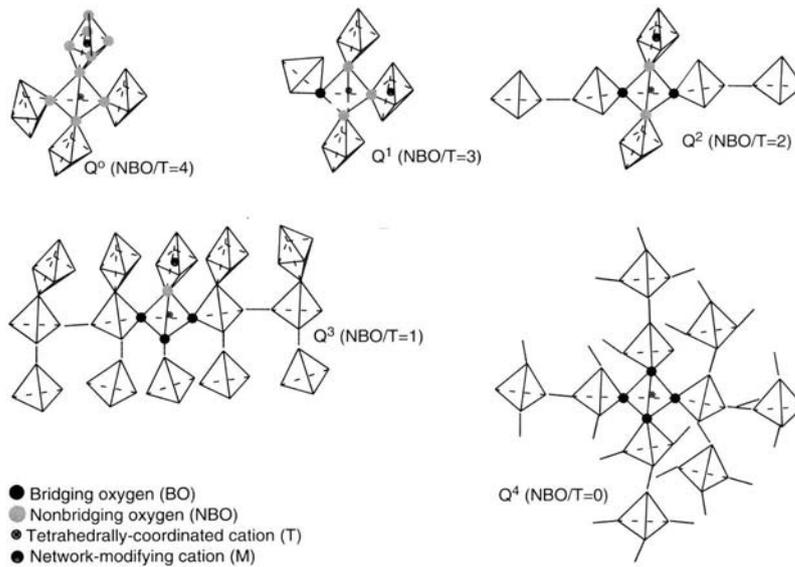
On décrit les silicates comme un assemblage de polyèdres formés par des ions d'oxygène qui entourent un cation. Dans les silicates, indépendamment de l'état où ils se trouvent (soit cristallin soit vitreux soit liquide), les liens chimiques ne sont pas ni de liens purement ioniques, ni des liens purement covalents. Il faut plutôt le considérer comme des liens ayant une fraction ionique et une covalent qui agissent au même temps, en fonction des de la configuration structurelle et des espèces d'atomes présents. Les unités structurelles de base de la structure des silicates sont des polyèdres ayant un cation au centre et plusieurs ions oxygènes qui en occupent les sommets. La répétition de ces unités selon modalités différentes dans l'espace tridimensionnelle donne lieu à la variété de structure des silicates. La forme des polyèdres dépend du rapport entre les rayons ioniques des ions, qui à la fois détermine la distance entre le cation et les anions, et influence le nombre de coordination du cation, c'est-à-dire le nombre d'anions qui l'entourent. En cristalochimie, les cations sont classifiés sur la base de leur charge électrique « Z » et de leur rayon ionique « r ». Les cations le plus adaptés à une combinaison avec l'oxygène sont ceux qui possèdent une forte charge électrique et des dimensions contenue. Le favori dans cette compétition est sans doute le ion Si^{4+} grâce à son petit rayon ionique et au fait qu'il est tétravalent.

En conditions de basse pression, les ions Si^{4+} et les ions O^{2-} se combinent pour former de tétraèdres SiO_4^{4-} où le silicium se trouve au centre tandis que les quatre oxygènes en forment les sommets. Dans le tétraèdre SiO_4^{4-} la distance entre silicium et oxygène est de 1,60 Å tandis que celui du seul ion oxygène est égal à 1,30 Å (Whittaker & Muntus, 1970).

Dans les silicates les tétraèdres peuvent être combinés selon des configurations différentes. Dans la silice pure (formule brute SiO_2) tous les tétraèdres sont connectés les uns aux autres à travers leurs sommets, c'est-à-dire que chaque oxygène est partagé entre deux tétraèdres voisins. Cette interconnexion donne lieu à un complexe réseau cristallin tridimensionnel polymérisé ayant une extension indéfinie, où le nombre total d'atomes de silicium est le double de ceux d'oxygène et le rapport numérique entre les deux espèces atomiques est de 1 : 2. Au contraire, dans la structure cristalline des olivines (formule brute M_2SiO_4 où M c'est un cation métallique) les tétraèdres sont tous isolés les uns des autres. Aucun oxygène n'est partagé, et les charges électriques aux sommets des tétraèdres sont compensées par la présence d'autres espèces de cations. Dans telle manière, le nombre total d'atomes d'oxygène reste quatre fois supérieur à celui des atomes de silicium, et le rapport numérique entre les deux espèces atomiques reste de 1 : 4. Entre ces deux extrêmes il y a toutes les combinaisons intermédiaires représentées par les nombreuses espèces de minéraux silicatés où chaque tétraèdre partage un, deux ou trois sommets avec les tétraèdres adjacents. Par exemple, la structure cristalline des pyroxènes (formule brute MSiO_3 où M est un cation métallique) est constituée par des chaînes polymérisées de tétraèdres SiO_4 ayant longueur indéfinie où chaque tétraèdre partage un oxygène avec le tétraèdre qui le précède et un autre avec celui qui le suit. Le rapport numérique entre Si et O dans ce cas-là est de 1 : 3. Le nombre d'oxygènes partagés par chaque tétraèdre donne une mesure indirecte du degré de polymérisation de la structure silicatée. Si deux tétraèdres sont liés à travers un oxygène mis en commun, l'oxygène partagé s'appelle « oxygène pontant » et il est indiqué avec BO (« *bridging oxygen* »). L'atome d'oxygène au sommet d'un tétraèdre qui n'est pas partagé avec d'autres tétraèdres s'appelle « oxygène non pontant » et il est indiqué avec NBO (« *non bridging oxygen* »). Souvent on indique les tétraèdres avec les lettres « Q^n », où n est le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre, et $(4-n)$ est le nombre de ceux non pontants (Figure 31). La valeur de n peut donc aller de 0 pour les tétraèdres qui ne partagent aucun sommet avec d'autres tétraèdres, à 4 pour les tétraèdres qui partagent tous les quatre atomes d'oxygène de leurs sommets (Shramm *et al.*, 1984).

Le « nombre de coordination » c'est un autre concept très pratique qui permet de décrire les combinaisons des atomes dans la structure des silicates. Le nombre de coordination d'un atome donné dans une structure cristalline correspond au nombre d'autres atomes qu'il touche, c'est-à-

dire qui l'entourent et avec lesquels il est en contact. L'oxygène peut se coordonner avec un nombre très variable de cation dans les différents types d'oxydes, en fonction du type de structure cristalline.



Par exemple, le nombre de coordination de l'oxygène dans la silice pure (tous les oxygènes sont pontants, c'est-à-dire partagés entre deux tétraèdres) est égal à 2 mais il augmente avec l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants lié à l'introduction d'autres types de cations dans la structure. Les autres cations, souvent indiqués avec « M », coupent les liens Si-O-Si et se lient aux oxygènes non pontants. Ils se placent parmi les tétraèdres et augmentent la dépolymérisation du réseau cristallin. Ces cations peuvent avoir des nombres de coordination différents, par exemple les cations bivalents de l'olivine sont coordonnés avec six atomes d'oxygènes chacun en formant des octaèdres (Figure 32).

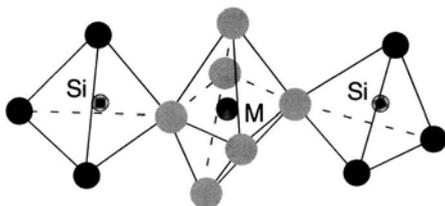


Figure 32 – Connexion entre deux Si en coordination tétraédrique et un cation M en coordination octaédrique à travers des oxygènes non pontants (Mysen & Richet, 2005).

Du point de vue opposé, chaque oxygène est lié à quatre cations bivalents. Mais on préfère se référer au nombre de coordination de l'oxygène au lieu de celui des cations car le rayon ionique de l'oxygène reste très stable dans tous les combinaisons tandis que celui des cations varie considérablement en fonction de leur coordinance (Mysen & Richet, 2005).

2.4.2. VERS UNE COMPRÉHENSION DU VERRE

À partir de la fin du XIX^e siècle, en parallèle avec le développement de la science et de la technologie appliquée aux verres, notre connaissance sur ce matériel s'est améliorée énormément d'un point de vue scientifique. L'homme, pressé par la recherche de nouveaux types de matériaux toujours plus performants, a compris que des améliorations étaient possibles à la suite de l'explication des relations entre la composition et les propriétés du verre. Le premier pas au long de cette route mène à la compréhension de la structure du verre.

Un grand impulse à la compréhension de la chimie physique liée aux silicates à l'état liquide vient du développement des techniques métallurgiques. Le procédé de la métallurgie du fer produit une scorie pauvre en silice, similaire à une éponge métallique. Cette matrice métallique collecte toutes les impuretés du minerai sous forme d'inclusions liquides ayant une composition principalement silicatée (Tylecote, 1990), qui peuvent être facilement éloignées de la scorie à travers une opération de martèlement. Au XIX^e siècle les métallurgistes ont réalisé que les procédés de purification des métaux tels que la désulfuration et la déphosphoration pouvaient être mieux contrôlés à travers des réactions d'échange entre le bain métallique et les scories. Donc les métallurgistes ont été les premiers à étudier de manière rigoureuse l'activité des oxydes dans une masse fondue.

En 1851 J. W. Hittorf observe un fait apparemment surprenant qui aura après des conséquences très importantes : il remarque qu'un verre composé de sélénium fond sans variation de température (Hittorf, 1851). À la fin du XIX^e siècle Gustav Tammann (1861-1938), un des pionniers de l'étude des verres, en étudiant les relations entre verre et cristaux fait une observation très importante. Il découvre que la cristallisation arrive en suivant deux phases distinctes :

- 1) Formation des « *centres de cristallisation* », dite « *nucléation* » ;
- 2) Croissance des cristaux.

Pendant les deux phases, le taux de cristallisation est lié à la température selon une courbe en cloche (Tammann, 1898b). De plus, Tammann établit que la cristallisation d'une masse silicatée fondue est un processus fondamentalement cinétique, c'est-à-dire concernant le déplacement et le repositionnement des particules élémentaires, et qu'un liquide peut vitrifier si son refroidissement est suffisamment rapide (Tammann, 1898a). En conclusion de ses expérimentations il affirme alors que la capacité d'un liquide à former du verre dépend de sa capacité ou non à cristalliser, et il arrive à formuler une première définition de « verre » (Tammann, 1933) : selon lui, le verre est

« une substance fortement surfondue (« supercooled ») et non-cristalline ».

Malheureusement, cette définition est trop générale et inclut beaucoup de matériels qu'on ne peut pas considérer comme vitreux, comme par exemple le gel de silice. Mais donner une définition du matériel « verre » n'a jamais été facile : encore en 1945 la « *American Society for Testing and Materials* » définissait le verre comme

*« un produit inorganique de la fusion
qui a été refroidi jusqu'à une condition de rigidité sans cristalliser »*

(Scholze, 1991). Bien que cette définition soit plus efficace que la précédente, elle limite l'idée de verres uniquement aux matériaux inorganiques, mais surtout elle considère le verre comme un matériel technologique et pas comme un état physico-chimique particulier de la matière.

D'autres avancées importantes sur le chemin qui mène à la compréhension du verre se produisent au début du XXe siècle avec le développement de la calorimétrie grâce notamment à l'amélioration des thermocouples. En 1919 on découvre qu'à des températures élevées, différents types de verre montrent une augmentation très marquée de la chaleur spécifique (White, 1919). Dans le même temps, d'autres anomalies dans le coefficient de dilatation thermique des verres silicatés sont observées (Peters & Cragoe, 1920). Les scientifiques préfèrent associer le phénomène de la formation du verre à des variations de propriétés telles que la dilatation thermique ou la capacité thermique (propriétés thermodynamiques du deuxième ordre), qui ont la caractéristique de varier très rapidement pendant les expériences, et non à celles telles que le volume, l'entropie ou l'enthalpie (propriétés thermodynamiques du premier ordre), qui ont un comportement bien plus discontinu. À la même époque d'autres études sont menées sur les tensions internes qui se forment quand un liquide silicaté est refroidi, et sur la relaxation de ces tensions à la suite du recuit du verre (« *annealing* »). Cela donnera le départ aux études sur la relaxation du verre, qui fixeront les valeurs standard de la viscosité du verre pendant les principales étapes de son changement d'état : « *strain point* » ($10^{13,5}$ Pa·s), « *annealing point* » (10^{12} Pa·s), « *deformation point* » ($10^{10,3}$ Pa·s) et « *softening point* » ($10^{6,6}$ Pa·s) (Mysen & Richet, 2005).

La disparition de la biréfringence faisant suite au recuit du verre optique à une température de 575°C, proche à celle de la transformation polymorphe du quartz α en quartz β , pousse en 1921 A. A. Lebedev à supposer que le verre est formé par des cristaux minuscules de quartz, et que le recuit provoque une transformation polymorphe complète (Lebedev, 1921). Ces études donneront lieu à la naissance de la théorie microcristalline du verre, selon laquelle le verre est constitué par un arrangement désordonné de cristaux très petits.

D'autres expériences ont montré que les effets thermiques du recuit du verre dépendaient du taux de refroidissement, donc de l'histoire thermique du verre (Tool & Eichlin, 1924). Dans un verre sans cristallites, c'est-à-dire sans centres de nucléation, un état d'équilibre pouvait être atteint à travers un réarrangement structural au niveau moléculaire, qui avait lieu à des températures plus hautes que celle du recuit, dites « températures fictives » (Tool, 1946).

Dans tous ces modèles on ne parle pas de simple transition solide-liquide. On commence à accepter l'idée qu'un verre peut être considéré comme un état à part entière de la matière. La transition de phase ne se déroule pas à une température bien précise, comme il arrive pour la fusion d'un cristal où les propriétés changent brusquement tous ensembles. Au lieu d'un point de fusion il y a une région d'adoucissement. Le verre qui existe en-dessous de cette région est tellement différent du liquide au-dessus qu'on peut parler d'un quatrième état de la matière, distingué de l'état liquide et de l'état cristallin, et ayant parfois des propriétés intermédiaires (Parks & Huffman, 1927).

À la suite des analyses de la variation des propriétés thermodynamiques du deuxième ordre, les scientifiques abandonnent l'idée d'une transition polymorphe pour créer le concept d'un nouveau type de transition, appelée « transition vitreuse » (« *glass transition* »). Le liquide très visqueux présent à haute température est séparé du solide présent à basse température par un passage de phase qui a lieu à une température appelée « température de transition vitreuse » (« *glass transition temperature* »), indiquée avec le symbole T_g (Mysen & Richet, 2005).

Avec l'évolution des connaissances scientifiques et technologiques, le terme « verre » vient donc à avoir une signification plus étendue, jusqu'à inclure tous les matériaux qui ne cristallisent pas à la suite d'un passage de l'état fondu vers l'état solide. Vers le début des années '30 le verre est considéré une phase solide hybride caractérisée par un arrangement fixe de ses atomes, comme dans les cristaux. Par contre, la diffractométrie aux rayons X appliquée aux verres montre une absence d'ordre à longue distance au niveau moléculaire, comme dans les liquides. Cette nature étrange pousse les scientifiques à formuler des hypothèses sur sa structure interne, avec pas un grand nombre de difficultés puisque le verre reste un des états de la matière le plus difficile à déchiffrer. Les premières études sont issues d'une considération évidente : vu que les liquides ont une structure désordonnée, alors les verres, autant que liquides surfondus, doivent posséder une structure désordonnée (Scholze, 1991).

Dans les années '30, W. H. Zachariasen a jeté les bases de la théorie de la structure du verre formé par des oxydes. Il avait remarqué que la différence entre l'énergie et le volume d'un verre et ceux

d'un cristal de la même composition était très faible, il avait donc conclu que dans ces deux états de la matière il y a le même type de liens chimiques et/ou unités structurales. L'existence d'un certain degré d'ordre à courte distance était donc nécessaire. Selon Zachariasen, la structure de base des cristaux est contenue aussi à l'intérieur des verres. Il a supposé que dans les verres silicatés il y a des tétraèdres mais que, au contraire des cristaux, ils sont disposés selon un réseau casuel (« *random network* ») (Zachariasen, 1932). Ce concept donnera le nom à son modèle de la structure des verres (Figure 33).

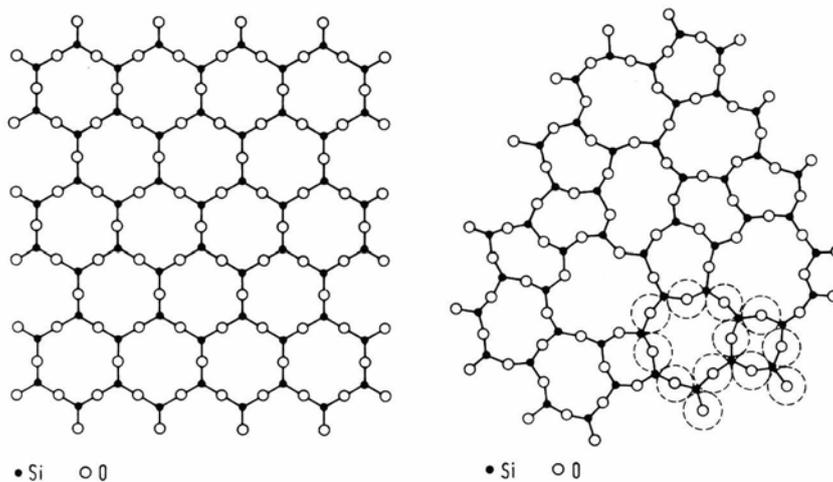


Figure 33 – Comparaison entre la structure ordonnée de la silice cristalline (à gauche) et la structure casuel (« *random network* ») existante dans les verres selon la supposition de Zachariasen (à droite). Les petits cercles pointillés indiquent l'espace réel occupé par chaque atome d'oxygène dans la structure (Scholze, 1991).

Sur la base de l'hypothèse du réseau casuel, Zachariasen a posé trois conditions qui régissent la formation du verre d'oxydes (« *oxide glass* ») (Mysen & Richet, 2005). La formation d'un verre d'oxydes devient possible :

1. Si l'échantillon possède un grand pourcentage de cations entourés par des tétraèdres d'oxygène ou des triangles d'oxygène ;
2. Si les tétraèdres et les triangles ne partagent entre eux que des sommets (« *corners* ») ;
3. Si des atomes d'oxygène sont liés au plus qu'à deux de ces cations et s'ils ne forment pas d'autres liens avec d'autres cations.

Selon le modèle de Zachariasen, le nombre de coordination des cations est petit et un ion d'oxygène peut être lié à deux cations au maximum. Les polyèdres d'oxygènes peuvent partager des sommets mais pas d'arêtes (« *edges* ») ou des faces (« *faces* »), et chaque polyèdre d'oxygènes peut partager au maximum trois sommets avec d'autres polyèdres. Le verre doit posséder une composition atomique de type XO_2 , X_2O_3 ou X_2O_5 , où X représente des cations. En effet, les verres les plus communs montrent des compositions chimiques telles que SiO_2 , B_2O_3 ou P_2O_5

(Scholze, 1991). Par contre, selon les conditions de Zachariasen, les oxydes de type XO et X₂O ne peuvent pas former des verres à cause du nombre de coordination trop élevé de ces cations métalliques.

À la fin des années '30, sur la base de ces hypothèses, B. E. Warren a pu interpréter les figures d'interférence aux rayons X obtenues sur des verres et la théorie justement dite de Zachariasen-Warren a permis d'expliquer un grand nombre de propriétés du verre (Warren, 1940). En étudiant des verres de SiO₂ et B₂O₃ il a constaté que le Si et le B étaient en coordination avec quatre et trois oxygènes respectivement, et que chaque oxygène était en coordination avec deux atomes de Si ou B. Il a ainsi confirmé expérimentalement la première règle de Zachariasen (Warren, 1934 ; Warren *et al.*, 1936). Dans un autre article ils distinguent entre deux types d'atomes d'oxygène : ceux liés à un seul atome de silicium et ceux liés à deux atomes de silicium (**Figure 34**) (Warren & Bischoe, 1938). Cette distinction sera très importante dans l'évolution des connaissances sur la structure du verre : en effet ces atomes seront appelés respectivement oxygènes non pontants et oxygènes pontants (Mysen & Richet, 2005).

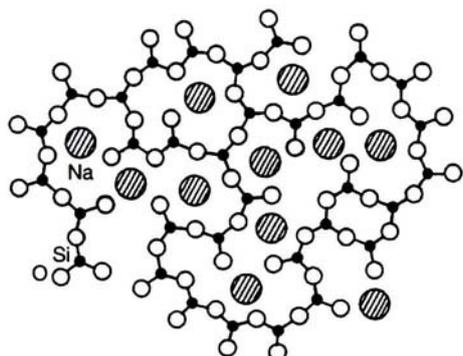


Figure 34 – Structure casuel (« random network ») dans un verre de silice et soude où on peut distinguer deux types d'atomes d'oxygène sur la base de leur liaison avec un ou deux atomes de silicium (Warren & Bischoe, 1938).

Une autre avancée importante dans l'interprétation de la structure du verre arrive avec la découverte de l'effet Raman (Raman & Krishnan, 1928) et du développement successif de la spectroscopie associée. Chaque type de verre produit son propre spectre, et la forme de ce spectre dépend des groupes moléculaires présents dans la structure. La spectroscopie Raman donne une forte impulsion à la recherche et plusieurs chercheurs commencent à l'appliquer aux verres. Les scientifiques se rendent compte tout de suite de la ressemblance entre les spectres Raman du quartz, de la silice et d'autres verres tels que le *crown* et le *flint* (Gross & Romanova, 1929).

D'autres recherches importantes ont été menées pour étudier en détail une grande variété de verres et pour interpréter leurs spectres. L'étude des spectres Raman des verres de silice (SiO₂) et de trioxyde de bore (B₂O₃) permet d'attribuer la bande en-dessous des 500 cm⁻¹ à la configuration du réseau cristallin, et de mettre en évidence que la substitution de l'aluminium par le silicium ne

comporte pas des grandes modifications au niveau structural du verre (Figure 35) (Kujumzelis, 1936).

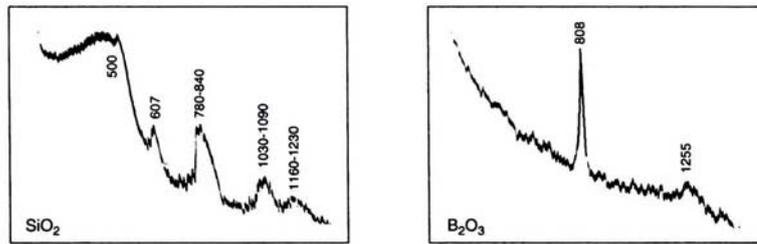


Figure 35 – Spectres Raman des verres de silice et de trioxyde de bore. En abscisse on a le nombre d'onde en cm^{-1} , en ordonné l'intensité de la radiation Raman (Kujumzelis, 1936).

Vers le début des années '40 il y a introduction d'un autre concept fondamental : la distinction entre cations formateurs de structure et cations modificateurs de structure. L'immiscibilité des composants dans les systèmes binaires formés par des oxydes à l'état liquide a été interprétée par ces auteurs comme une sorte de compétition entre les cations pour se lier aux oxygènes non pontants. À la fois, la mise en place de cette liaison dépend du rapport entre la charge électrique et le rayon des différents cations (Warren & Pincus, 1940).

Le modèle du « *random network* » de Zachariasen-Warren s'est révélé un outil très important pour l'interprétation de structures silicatées vitreuses, et il a permis d'interpréter un grand nombre de résultats des études spectroscopiques menées sur les silicates vitreux, notamment sur la silice amorphe (par exemple, Bell & Hibbins-Butler, 1976). Ce modèle n'est pas compatible avec la découverte de quelques similitudes d'un point de vue énergétique entre les structures cristalline et celles amorphes du même matériel. Par exemple, des lignes trop localisées dans les spectres Raman du verre silicaté démontrent l'existence de différences énergétiques marquées entre les positions structurales de l'oxygène et du silicium. Ces différences sont incompatibles avec le « *random network* » qui suppose la complète équivalence des sites structuraux dans un point de vue énergétique (Phillips, 1984). La découverte de ces lignes oblige à admettre l'existence de quelques similitudes entre les structures de la silice amorphe et cristalline. Un autre modèle nommé « modèle de la structure pseudocristalline » cherche à expliquer la structure des verres silicatés en tenant en compte les similitudes entre les deux phases solide et amorphe. Ce modèle est supporté par des études spectroscopiques qui mettent en évidence la similarité de différentes grandeurs thermodynamiques entre la silice amorphe et la cristobalite (par exemple Randall *et al.*, 1930), et supposent l'existence de similarités structurales à courte distance dans les deux phases.

Un troisième modèle, de conception plus moderne, nommé « modèle des unités structurales coexistant » suppose la coexistence de plusieurs entités structurales distinctes dans les phases silicatées fondue et amorphe. L'identification de ces entités se base sur la distribution des angles

moyens Si-O-Si mesurée à travers la spectroscopie des rayons X et RMN. Selon les proposants du modèle, une distribution asymétrique des angles démontre l'existence de plusieurs valeurs angulaires associées à des entités structurales distinctes. Différents études ont examinés la distribution de tel angle, par exemple Mozzi & Warren (1969), qui ont trouvé une distribution de l'angle Si-O-Si compris entre 120° et 180° , asymétrique et débalancée vers les angles les plus larges, avec un maximum en correspondance de 144° (Figure 36).

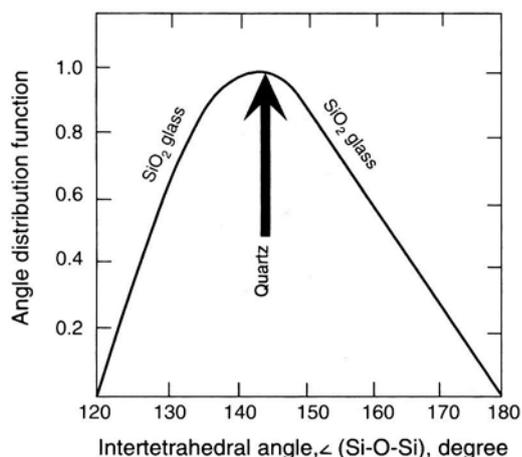


Figure 36 – Fonction de distribution de l'angle Si-O-Si dans la silice vitreuse à la pression normale et à 25°C obtenue à travers la diffraction des Rayons X (Mozzi & Warren, 1969).

Cet angle a été mis en relation avec l'existence, dans la structure de la silice fondue ou vitreuse, d'anneaux tridimensionnels formés par six tétraèdres interconnectés (Clark *et al.*, 2004). La distribution asymétrique de la valeur de l'angle Si-O-Si laisse supposer l'existence de plusieurs types d'anneaux. La différence entre eux peut être liée au nombre de tétraèdres qui composent l'anneau, ou à la disposition spatiale des tétraèdres dans l'anneau (Uchino *et al.*, 1998). Dans les cristaux silicatés avec une structure tridimensionnelle interconnectée, seulement les anneaux à 4 et à 6 tétraèdres ont été identifiés (Zoltai & Buerger, 1960), et la même conclusion a été tirée à partir d'études sur la silice amorphe effectués à travers la spectroscopie Raman sur la base des lignes à 495 et 605 cm^{-1} (Sharma *et al.*, 1981). Une autre étude effectuée sur un spectre Raman a confirmé l'existence dans la silice amorphe de deux structures distinctes ayant des angles Si-O-Si qui diffèrent de 5° - 10° environ (Seifert *et al.*, 1982). Reste à établir si la différence entre les deux structures est liée au nombre de tétraèdres présents dans chaque anneau où à la disposition spatiale des six tétraèdres dans l'anneau. Les analyses thermodynamiques et structurales de ces entités ont donné souvent des conclusions controversés. L'interprétation qui arrive à mieux concilier les différentes hypothèses prend en compte la seconde hypothèse, donc on prévoit dans la phase liquide et dans celle vitreuse de la silice la présence d'anneaux formés par six tétraèdres ayant deux types de distributions spatiales différentes. L'existence d'anneaux formés par un nombre de tétraèdres inférieur à six ne semble pas vraisemblable.

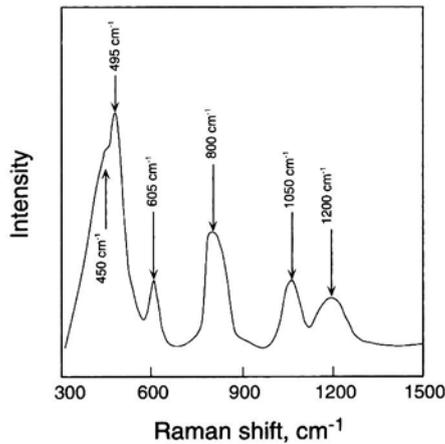


Figure 37 – Spectre Raman du verre de silice à la pression normale et à 25°C (Seifert *et al.*, 1983).

2.4.3. LA STRUCTURE DU VERRE

Au contraire des cristaux, qui montrent un ordre et une symétrie élevés à courte et à longue distance, le verre ne montre qu'une structure ordonnée à courte distance, parce que les angles des liens chimiques et les distances entre les atomes voisins ne sont pas fixes mais peuvent varier entre des intervalles donnés (Mysen & Richet, 2005).

Dans un verre formé par de la silice pure (SiO_2), chaque ion O^{2-} est lié à deux ions Si^{4+} , en formant une structure continue de liaisons entre O et Si. Le silicium participe à la construction des tétraèdres SiO_4 qui forment la base de la structure des substances silicatées, et il prend le nom de **cation formateur de structure** (« *network former cation* »). Les ions O^{2-} dans cette configuration sont dits **oxygènes pontants** (« *bridging oxygens* »), parce qu'ils forment avec le silicium des structures continues de liens Si-O-Si ayant une extension indéfinie (Figure 38) (Warren & Pincus, 1940).

L'introduction d'une certaine quantité d'oxyde alcalin tel que le Na_2O a la propriété d'interrompre ces liaisons, puisque en présence d'un ion Na^+ un atome d'oxygène va abandonner un des deux ions Si^{4+} auquel il était lié pour se combiner avec le Na^+ . Dans ce cas-là, le cation va interrompre la séquence d'atomes d'oxygène et silice. L'atome d'oxygène lié au cation prend le nom d'**oxygène non-pontant** (« *non-bridging oxygen* »), et le Na^+ prend le rôle dit de **cation modificateur de structure** (« *network modifier cation* »).

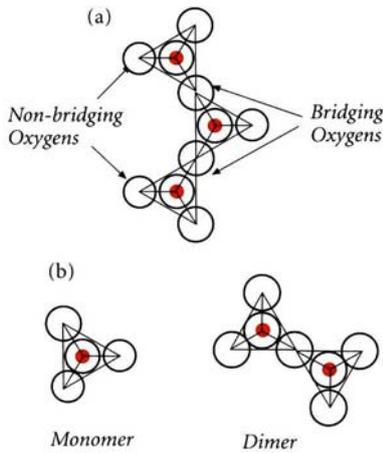
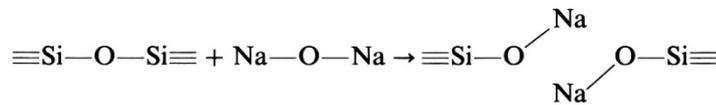


Figure 38 – La structure à la courte distance des fuses silicatés est similaire à celle des solides. Les tétraèdres sont liés à travers les atomes d’oxygène pour former des chaînes de trois ou plus individus (a), mais ils peuvent être aussi isolés ou liés en couples (b) (White, 2013).

Le résultat est mieux expliqué par la réaction suivante (Scholze, 1991).



Sur la base des conditions de Zachariasen, la formation de nouveau verre s’arrête une fois que trois sommets de chaque tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont liées avec d’autres tétraèdres à travers des liens de type Si-O-Si jusqu’à la création d’une structure tridimensionnelle. À ce moment-là la structure du verre formé par un oxyde est considérée complète. Chaque ion Na^+ introduit dans la structure, provoque la formation d’un oxygène non-pontant. L’introduction d’une modeste quantité de Na_2O comporte donc l’interruption d’un certain nombre de liaisons $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, et la structure tridimensionnelle commence à se partager dans une série de chaîne de longueur indéfinie, mais interconnectées de manière irrégulière entre elles à cause de la non-homogénéité de la structure vitreuse. Avec l’introduction progressive d’autres Na_2O , les chaînes continuent à se partager jusqu’au moment où tous les oxygènes sont devenus non-pontants, et la structure est composée par des tétraèdres SiO_4 isolés. Tous les liens Si-O-Si ont disparus et toutes les charges des ions d’oxygènes ont été neutralisés par des cations modificateurs de structure : à partir de ce moment-là, la formation d’autre verre viens de s’arrêter (Carter *et al.*, 2009 ; Scholze, 1991). La liste des cations formateurs de structure inclue Si, Ge, B, As et P ; les cations modificateurs de structure sont les alcalins et les alcalino-terreux (Warren & Pincus, 1940). Le rôle de formateur ou modificateur de structure n’est pas fixe : il y a des éléments qui peuvent se comporter comme l’un ou l’autre. C’est le cas de l’aluminium qui souvent se comporte comme un formateur de structure en substitution du Si tétravalent à l’intérieur des tétraèdres. À cause de sa charge électrique de $3+$, il peut se comporter de formateur seulement s’il peut s’associer à d’autres cations monovalents ou bivalents (c’est-à-dire des alcalins ou des alcalino-terreux) qui peuvent agir de compensateur de charge pour l’élever jusqu’à $4+$. Cela arrive par exemple dans la structure cristalline de l’anorthite.

Mais en manque des cations compensateurs de charge, l'aluminium trivalent se comporte plutôt comme un modificateur de structure (Mysen *et al.*, 1981).

La description de la disposition des anions dans un réseau silicaté amorphe est complexe, surtout en présence de plusieurs espèces de cations. Par convenance, on peut indiquer chaque cation formateur de structure en coordinence tétraédrique avec la lettre « T » et décrire la structure en fonction de grandeurs mesurables expérimentalement, telles que la distance entre le cation au centre du tétraèdre et les oxygènes. Cette distance, indiquée avec les lettres « T-O », varie en fonction du type de cation indépendamment du fait que l'oxygène soit pontant ou non-pontant. Même les angles peuvent être utilisés pour décrire les réseaux amorphes. Par exemple, l'angle O-T-O entre deux oxygènes appartenant au même tétraèdre, ou l'angle T-O-T entre deux cations appartenant à deux tétraèdres différents liés par un oxygène pontant (Furukawa *et al.*, 1981). La voie la plus simple pour quantifier le degré de polymérisation du réseau amorphe consiste dans l'expression de la quantité des oxygènes non pontants présents par rapport au nombre de cations en coordinence tétraédrique total. Cela se fait à travers le rapport « NBO/T ».

2.4.4. LA TRANSITION VITREUSES

Encore aujourd'hui, une définition brève et complète de la substance « verre » n'existe pas. Le verre est un matériel difficile à décrire et sa structure reste encore aujourd'hui inexplicée pour une bonne partie. Pour bien comprendre la vraie différence entre le verre et les autres substances d'un point de vue physico-chimique, le meilleur moyen consiste dans l'observation du comportement d'une de ses propriétés. Dans l'exemple suivant, nous allons observer le comportement du volume d'une masse liquide fondue qui va se refroidir progressivement (Figure 39).

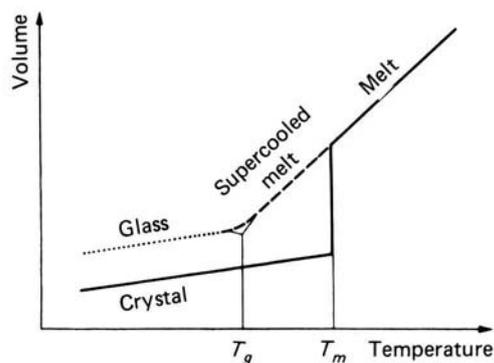


Figure 39 – Parcours d'un liquide en train de se refroidir représenté à travers la variation du volume en fonction de la température (Scholze, 1991).

Normalement, quand une substance fondue se refroidit lentement, son volume diminue en suivant une corrélation que l'on considère comme linéaire. Le refroidissement continue jusqu'à ce que la masse rejoigne la température T_m dite **température de cristallisation** (« *crystallization temperature* »), à laquelle a lieu le processus de solidification avec la cristallisation des phases solides (en cas de processus inverse, c'est-à-dire du réchauffement progressif d'une substance solide jusqu'à la complète fusion, T_m prends le nom de **point de fusion**, « *melting point* »). Dans le cas du refroidissement, le processus de cristallisation se développe à la température T_m qui reste constante ; par contre, le volume diminue fortement en conséquence de la réorganisation des atomes dans une structure ordonnée à partir du chaos qui caractérise l'état liquide. Dès que la cristallisation est terminée, la masse solidifiée commence à nouveau à se refroidir et à reprendre son parcours incliné dans le diagramme, mais avec une inclinaison mineure puisque le coefficient d'expansion des matériaux cristallins est inférieur à celui d'un liquide.

Le comportement qu'on a décrit se développe sous des conditions d'équilibre thermodynamique, c'est à dire à une vitesse qui permet la réorganisation des atomes dans la nouvelle structure jusqu'à la formation d'une masse cristallisée. Les choses changent en manière importante si à la température T_m la cristallisation n'a pas lieu, notamment à cause d'un refroidissement trop rapide. Dans ce cas-là, le liquide continue son parcours au long de la ligne de refroidissement en-dessous de la température T_m , avec le même coefficient d'expansion. Le liquide prend alors le nom de **liquide surfondu** (« *supercooled melt* ») et il se trouve dans une condition dite d'**équilibre thermodynamique métastable**. Avec l'avancement du refroidissement, on remarque qu'à un moment donnée la courbe de l'équilibre métastable change de direction pour se disposer parallèlement à la courbe de refroidissement de la masse cristallisée, et à partir de ce point-là la masse continue à se refroidir mais toujours en dehors des conditions d'équilibre. À chaque moment où la masse se trouve en-dessous de la température T_m , elle tend aux conditions d'équilibre thermodynamique adaptées aux valeurs de température existantes à travers un déplacement en continu des atomes, qui essayent de rejoindre leurs sites structuraux d'équilibre ; dans le même temps la viscosité de la masse augmente à cause du refroidissement et le déplacement des atomes devient de plus en plus difficile. Le point où la courbe se plie correspond à une valeur de la viscosité tellement élevée que le déplacement des atomes devient impossible, et à ce moment-là la masse est désormais devenue un solide. Cette transformation prend le nom de **transition vitreuse** (« *glass transition* »), et a lieu dans un intervalle de température nommé **température de transformation** (« *transformation temperature* ») ou **température de la transition vitreuse** (« *glass transition temperature* ») et est indiquée avec T_g ; elle est indépendante de la composition du verre et arrive lorsque la viscosité atteint une valeur de 10^{13} poises environ. Dans

les systèmes silicatés les températures typiques de la transition vitreuse sont dans l'ordre de quelques centaines de degrés Kelvin (Richet & Bottinga, 1980, 1984). En effet, la transition vitreuse n'a pas lieu en correspondance d'une température ponctuelle, comme la cristallisation, mais dans un intervalle plus ou moins restreint de température, et le changement de direction de la ligne du diagramme est en réalité une petite courbure. La température de la transition vitreuse T_g peut être trouvée en correspondance de l'intersection des tangentes de la courbe du solide et la courbe du liquide (Figure 40).

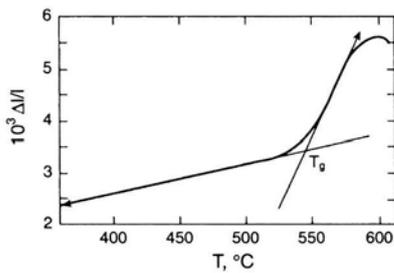


Figure 40 – Diagramme de l'expansion thermique d'un verre en fonction de la température. La transition vitreuse a lieu en correspondance de la courbure autour de 540°C. La température de transition vitreuse T_g se trouve à l'intersection des deux tangentes à la courbe de l'état solide et à celle de l'état liquide (Mysen & Richet, 2005).

Une autre caractéristique qui différencie la température de la transition vitreuse de la température normale d'une transition à l'équilibre (par exemple la cristallisation) c'est le fait qu'elle n'est pas fixe mais variable selon les conditions expérimentales. Une augmentation du taux de refroidissement où de réchauffement déplace la région de la transition vitreuse vers des zones à plus haute température, et augmente les valeurs mesurées de la température de la transition vitreuse T_g (Moynihan, 1995). Cette température est élevée si le taux de refroidissement est élevé ou si l'échelle temporelle de l'expérience est courte, et cela démontre encore une fois la nature cinétique et hors de l'équilibre de la transition vitreuse (Mysen & Richet, 2005).

2.4.5. LA RELAXATION DU VERRE

Si dans un système thermodynamique à l'équilibre on va modifier brusquement une des variables (température, pression, composition chimique etc.), le système répondra par la recherche d'un nouvel équilibre. Mais cette recherche peut être ralentie d'un point de vue cinétique par plusieurs facteurs, par exemple par l'augmentation de la viscosité. Dans le cas limite, le ralentissement peut être tellement élevé que l'on n'observe aucune modification à l'échelle temporelle de l'expérience en laboratoire. Pendant le refroidissement d'une masse à l'état fondu, le liquide est sujet en continu à un réarrangement de sa structure au niveau moléculaire, afin de dissiper les tensions internes créées par la variation continue de la température. Ce réarrangement est connu comme **relaxation structurale** (« *structural relaxation* »). La relaxation structurale est un phénomène complexe qui

concerne un changement continu de structure, avec la rupture et la reconstitution des liens entre atomes et molécules, comme par exemple les liens Si-O de la silice liquide. Comme tous les systèmes qui réagissent chimiquement, la structure du verre est sujette à un équilibre dynamique où les réactions ont lieu dans les deux sens tant que la composition moyenne du liquide à l'équilibre reste constante. Le remaniement continu des liens interatomiques est responsable du comportement du liquide pour ce qui concerne des propriétés telles que le flux visqueux ou la diffusion. Le taux de relaxation structurale diminue avec la diminution de la température et l'augmentation de la viscosité du liquide. A un certain moment la relaxation devient tellement lente que la structure du verre est « figée » à l'échelle temporelle de l'expérience. À ce moment-là le matériel cesse de se comporter comme un liquide et acquiert les propriétés du solide qu'on connaît comme « verre » (Moynihan, 1995).

Le passage entre l'état liquide et l'état vitreux peut être aussi décrit sur la base du processus de relaxation et de l'échelle temporelle à laquelle ce processus a lieu. Si on change la température du système, il essayera de rejoindre une nouvelle condition d'équilibre à travers la modification de sa structure moléculaire et de ses propriétés, et ce processus s'appelle relaxation. Mais la relaxation n'est pas instantanée, à l'inverse c'est un processus qui se développe en fonction du temps. Le temps nécessaire au système pour atteindre le rééquilibre s'appelle **temps de relaxation** (Dingwell, 1995). Le temps de relaxation structurel est le temps employé par un système pour dissiper une tension donnée, c'est-à-dire pour se relaxer à partir d'un état de tension interne à travers un réarrangement des molécules. Le processus de réarrangement sera efficace si le refroidissement sera suffisamment lent pour permettre aux molécules de se déplacer et de changer leur configuration. Dans un fluide à comportement newtonien, le temps de relaxation structurelle associé à des efforts de cisaillement est proportionnel à la résistance interne qui s'oppose au flux. Mais si l'effort est appliqué trop rapidement, le comportement du fluide devient non-newtonien avec l'apparition d'une fracturation associée à un comportement fragile.

Si la tension interne est dissipée dans l'échelle temporelle de l'expérimentation, le système arrive à se relaxer d'un point de vue structurel. Cette condition est typique de l'état liquide. Au contraire, si dans l'échelle temporelle de l'expérimentation le système n'a pas le temps de dissiper les efforts internes pendant le refroidissement, il reste dans un état non-relaxé. Cette condition est typique de l'état vitreux (McMillan & Wolf, 1995).

Si dans des conditions de température et pression constantes, le temps d'application de l'effort deviens de plus en plus rapide, le système va à passer graduellement d'un état liquide relaxé à un état vitreux non-relaxé. Le passage d'un état à l'autre est la transition vitreuse qui a lieu à la

température de transition vitreuse T_g . Elle correspond alors à la température à laquelle la configuration du verre est « congelée » par l'augmentation de la viscosité. En effet, pour des températures inférieures à T_g le temps de relaxation s'allonge énormément et le système n'arrive pas à se rééquilibrer au niveau structural dans l'échelle temporelle de l'expérience.

La relaxation que l'on vient de décrire est constituée par la combinaison de deux types de composantes : la relaxation vibrationnelle (« *vibrational relaxation* ») et la relaxation configurationnelle (« *configurational relaxation* »). La relaxation vibrationnelle est due à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, tandis que la relaxation configurationnelle prévoit le déplacement des atomes pour aller former des nouvelles configurations structurales. Dans un verre solide, la relaxation est constituée exclusivement par la composante vibrationnelle, qui représente une forme de relaxation presque instantanée à l'échelle temporelle de l'expérience en laboratoire. Au-dessus de la transition vitreuse, le système a la possibilité de se rééquilibrer à une échelle temporelle plus longue comparable à celle de l'expérience, et la composante configurationnelle va à s'ajouter à celle vibrationnelle.

Si on considère une propriété thermodynamique du premier ordre Y d'un système (par exemple le volume), on peut observer son comportement une fois qu'on l'a soumis à une variation improvisée ΔT de la température (Figure 41).

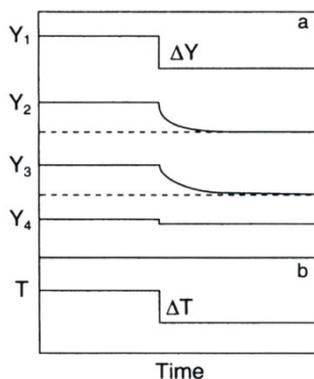


Figure 41 – Action des composantes vibrationnelle et configurationnelle de la relaxation pour une propriété donnée Y à quatre températures différentes de Y_1 à Y_4 (a), à la suite d'un changement brusque de la température T du système (b) (Mysen & Richet, 2005).

Aux hautes températures, c'est-à-dire à l'état liquide (Y_1), la relaxation est très rapide et le matériel atteint le nouvel équilibre presque instantanément. La propriété Y montre une variation brusque ΔY qui est due à l'addition des deux composantes vibrationnelle et configurationnelle de la relaxation.

À des températures inférieures (Y_2) le système se rééquilibre plus lentement. On observe d'abord un petit saut de Y dû à la composante vibrationnelle de la relaxation qui agit presque instantanément, suivi par la composante configurationnelle qui agit à travers le déplacement des

atomes en adressant doucement Y vers la nouvelle valeur d'équilibre. Pour des températures encore plus basses (Y_3) le temps nécessaire à la rééquilibration configurationnelle va s'allonger ultérieurement.

Quand la température a baissé en-dessous de T_g (Y_4), le changement de configuration structurelle est devenu tellement lent qu'aucune modification est visible à l'échelle temporelle de l'expérience. Seulement la composante instantanée de la relaxation vibrationnelle reste visible. La transition vitreuse a eu lieu et la structure moléculaire du système est désormais « congelée » sous forme d'un verre solide non relaxé (Mysen & Richet, 2005).

La formation du verre est donc un processus graduel qui a lieu dans un intervalle de température de quelques dizaines de degrés. Le processus de solidification du verre peut être défini comme un **processus de congélation** (« *freezing-in process* ») et le verre lui-même peut être défini un **liquide congelé surfondu** (« *frozen-in undercooled liquid* »). Au-dessus de T_g , le verre est considéré un liquide, et au-dessous il est considéré un solide.

2.4.6. LES LIQUIDES SILICATÉS NATURELS

Les liquides aluminosilicatés naturels (c'est-à-dire les magmas) proviennent de la fusion partielle des roches à l'intérieur de la Terre. Leur composition dépend de la composition de la roche d'origine et des conditions de pression et température au moment de la fusion, du degré de la fusion partielle et des effets de la cristallisation fractionnée pendant leur montée vers la surface terrestre. Les composants les plus importants des magmas sont la silice suivi par l'alumine (Chayes, 1975), et on peut décrire de manière satisfaisante les propriétés des différents types de magmas si on en parle en terme de leurs composants : la silice, l'alumine et les oxydes des métaux.

Les verres naturels ont une composition typiquement aluminosilicatée avec différentes quantités de cations modificateurs de structure. Ils contiennent aussi une quantité significative d'eau (jusqu'à 10-12 % en poids) dans les deux formes de groupe OH^- et d'eau moléculaire. L'eau influence énormément les propriétés chimiques et physiques des verres. L'ajoute de modificateurs de structure mène vers la formation d'atomes d'oxygène non-pontants et vers la dépolymérisation de la structure tridimensionnelle de la silice amorphe. Le niveau de dépolymérisation dépend de la composition chimique sèche, de la quantité d'eau dissoute et, moins important, du taux de refroidissement. En général, l'influence réciproque entre l'eau et les différents types de cations présents au même temps dans les verres naturels est peu comprise (Zotov, 2003).

Le degré de polymérisation des liquides naturels s'exprime à travers le rapport NBO/T (« *non bridging oxygen per tetrahedra* »). Un des moyens le plus efficace pour décrire les liquides naturels c'est de comprendre la distribution des métaux alcalins et alcalino-terreux entre les deux positions structurales des cations modificateurs de structure et des cations compensateurs de charge électrique. Le rapport NBO/T diminue au fur et à mesure que le magma devient de plus en plus felsique (Figure 42). Les magmas silicatés contiennent deux types de cations principaux qui vont assumer une coordinance tétraédrique : le Si et l'Al. Pour le Si aucun problème se pose grâce à sa tétravalence, mais pour s'installer au centre des tétraèdres, l'aluminium trivalent nécessite une intégration de charge assurée par une association avec des alcalins ou des alcalino-terreux. En cas de manque de cations pour la compensation de charge, l'aluminium abandonne la coordinance tétraédrique et se comporte comme un modificateur de structure.

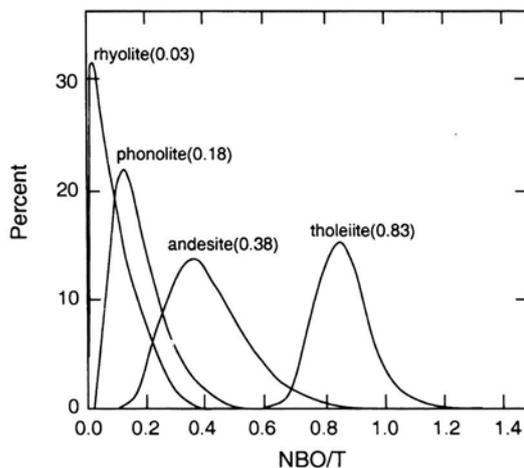


Figure 42 – Distribution du rapport NBO/T (oxygènes non pontants par tétraèdre) dans les magmas des principaux groupes de roches volcaniques. Les nombres entre parenthèses indiquent la valeur du rapport NBO/T en correspondance du maximum de chaque courbe de distribution (analyses du site <http://earthchem.org>).

Beaucoup d'efforts ont été faits pour comprendre l'arrangement des cations dans le but de la compensation de charge électrique autour des cations trivalents formateurs de structure. On pense que leur configuration est différente par rapport à celle qu'ils assument en qualité de simples modificateurs de structure (Cormier *et al.*, 2003). Dans les magmas et les verres naturels, presque tous les cations Al^{3+} forment des unités Q^4 , c'est-à-dire des tétraèdres qui partagent tous leurs sommets avec leurs voisins. On trouve les unités Q^4 formés par l'aluminium associé aux alcalins $(KAl)^{4+}$ et $(NaAl)^{4+}$, qui sont les plus stables, suivies par l'unité des alcalino-terreux $(Ca_{0,5}Al)^{4+}$ (Hess & Wood, 1982). Par contre, Fe^{2+} (fer ferreux) et Mg^{2+} n'assument jamais le rôle de compensateurs de charge électrique pour les cations trivalents en coordinance tétraédrique.

Dans les tholéiites et les andésites, le cation compensateur de charge le plus commun est le Ca^{2+} . La proportion du Ca^{2+} par rapport aux alcalins diminue avec l'augmentation du caractère felsique des magmas, en effet dans les phonolites et les rhyolites le rôle de cations compensateurs de

charges est tenu par les alcalins Na et K. Normalement, tous les alcalins sont employés pour ce but, mais pour quelques types de phonolites et de rhyolites, il peut se vérifier un excès d'alcalins qui peuvent être employés comme modificateurs de structure. Généralement, plus ou moins 20% des alcalins et une quantité variable entre 20% et 80% du Ca^{2+} présents dans les phonolites et les rhyolites sont employés comme modificateur de structure. Parmi les andésites et les tholéiites, une fraction du Ca^{2+} présent occupe la fonction de modificateur de structure. Les alcalins n'occupent jamais cette fonction parce qu'ils sont entièrement dédiés à la compensation des charges électriques de l' Al^{3+} en coordinence tétraédrique. Les phonolites ont la proportion la plus élevée d'aluminium compensé par les alcalins, et les tholéiites la plus basse (Mysen & Richet, 2005).

Quasiment la totalité des liquides naturels ont un rapport NBO/T inférieur à l'unité, ce qui signifie que les espèces de tétraèdres les plus communs dans les magmas sont les Q^4 , les Q^3 et les Q^2 . Même si on n'a pas suffisamment de données expérimentales pour étendre les résultats aux liquides naturels, on peut affirmer que dans les magmas rhyolitiques et phonolitiques les espèces de tétraèdres les plus communs sont les Q^4 et les Q^3 tandis que les espèces Q^2 sont prédominants dans les magmas andésitiques et tholéitiques. En tous les magmas l'espèce Q^1 peut être considérée minoritaire tandis que le cation Al^{3+} s'installe principalement dans des unités structurales de type Q^4 (Mysen & Richet, 2005).

3. L'ALTÉRATION DU VERRE

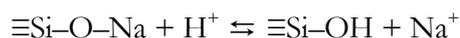
3.1. INTRODUCTION

Ce chapitre de la thèse consiste en une synthèse des connaissances scientifiques actuelles concernant les mécanismes qui sont à la base de l'altération physico-chimiques des verres. Une des propriétés les plus connues des verres est leur grande résistance à l'attaque d'une majorité de produits chimiques. Cette propriété permet au verre d'être ainsi l'un des matériels les plus utiles pour les nombreux usages que l'homme en a fait. Cependant, le comportement du verre par rapport aux solutions aqueuses est plus complexe de ce qu'il puisse apparaître. En 1666, Robert Boyle s'aperçu que la distillation de l'eau dans un récipient en verre était accompagnée de l'apparition d'une sorte de terre blanche. Vu que la répétition du procédé produisait toujours le même résultat, Boyle pensa que toute l'eau pouvait se transformer en terre, et que les quatre éléments fondamentaux eau, air, terre et feu pouvaient se transformer l'un dans l'autre. Un siècle environ plus tard, les chimistes découvriront que la quantité de terre blanche produite correspond exactement à la perte de poids du récipient : le verre peut donc réagir avec l'eau (Scholze, 1991).

En effet, la résistance du verre aux attaques chimiques n'est qu'apparente. Le verre réagit toujours avec les solutions aqueuses, mais souvent la cinétique de la réaction est tellement lente que le verre semble quasiment inerte. Le verre en contact avec une solution aqueuse est sujet surtout à deux types de réaction. La première réaction consiste en la dissolution du réseau vitreux opérée par les molécules d'eau :



Par cette réaction le silicium est enlevé du réseau vitreux, et la dissolution du verre commence. Si cette réaction se vérifie pour les quatre oxygènes d'un tétraèdre SiO_4 , de l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ se forme et représente la forme aqueuse de la silice en solution. Le deuxième type de réaction est la lixiviation opérée par les ions H^+ présents dans l'eau :



Cette réaction ne provoque pas une dissolution du réseau vitreux, mais seulement un échange ionique qui emporte les éléments liés à la silice, notamment les alcalins, qui cèdent leur place aux protons H^+ . À la suite de cette réaction, la solution s'appauvrit en ions H^+ , c'est-à-dire que son pH augmente et qu'elle prend un caractère alcalin.

La première réaction est typiquement associée à l'interaction entre le verre et une solution alcaline. Plus la valeur du pH est élevée, plus la réaction de dissolution du verre est intense. De plus, la quantité de silice dissoute augmente de manière linéaire avec le temps. Mais l'action dissolutive de la solution alcaline est inhibée par les autres éléments du verre tels que Ca, Mg, Al, Be, Zn, Sr et Ba. Dans ces conditions, une couche protectrice de silicates hydratés de calcium vient se former à la surface du verre (Oka & Tomozawa, 1980).

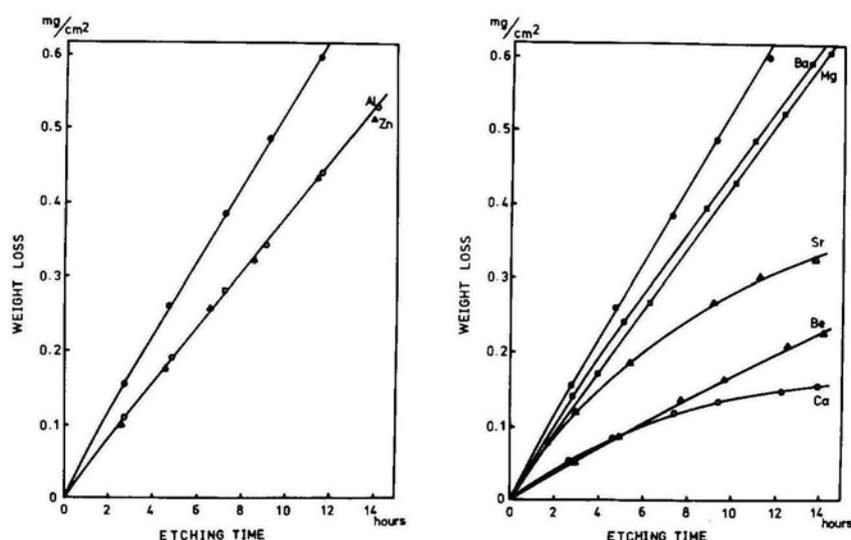


Figure 43 – Perte de masse par rapport au temps dans un verre silicaté attaqué à 80°C par une solution alcaline 1N avec ajout de différents chlorures (Oka & Tomozawa, 1980).

La deuxième réaction a lieu typiquement dans le cas d'un verre en contact avec une solution aqueuse acide. La solution est caractérisée par la présence d'ions H^+ ou H_3O^+ , et provoque un échange ionique avec extraction des éléments modificateur de structure (notamment Na^+ et Ca^{2+}). Pour un pH compris entre 1 et 7, la quantité d'alcalins lixiviés ne dépend pas de la valeur du pH (Das, 1980). Ce processus est typiquement associé à la formation d'une couche de gel hydraté à l'interface verre/solution, composé notamment par du Na_2O et une quantité d'eau non justifiable par l'échange ionique seulement.

Quand un verre se trouve à interagir avec de l'eau pure, c'est-à-dire dans un milieu faiblement acide, la réaction d'échange ionique est la réaction majoritaire. Mais au fur et à mesure que la

concentration en H^+ baisse, la solution tend à devenir alcaline et la réaction de dissolution du verre devient importante. Un autre facteur qui influence fortement la solubilité du Si grâce à la rupture du lien Si-O-Si est la présence de sels dissous en solution. Par exemple, la perte de masse d'un verre silicaté après 100 heures à 80°C dans une solution de KCl 1 M est de 431 $\mu g\ cm^{-2}$ contre seulement 7 $\mu g\ cm^{-2}$ dans l'eau pure (Scholze, 1991). Ces exemples aussi simples montrent que l'interaction entre le verre et les solutions aqueuses est très complexe à cause de la variabilité énorme de la composition des verres et des solutions, et des conditions physico-chimique du système où cette interaction a lieu.

La compréhension des mécanismes à la base de l'altération des verres est liée en premier lieu à l'accroissement de la connaissance scientifique, mais aussi à la nécessité de résoudre des problèmes techniques liés aux applications pratiques de substances vitreuses. On pense, par exemple, au stockage à long terme des déchets radioactifs sortants de la production de l'énergie nucléaire, qui sont vitrifiés afin de réduire au minimum le risque de dispersion des éléments contaminants dans le milieu naturel. L'efficacité de cette méthode de stockage dépend en effet de la correcte interprétation et application des lois qui régissent l'altération des verres dans le temps.

Les verres peuvent avoir des origines naturelles (processus volcaniques), ou peuvent être produits via des processus industriels, et souvent les compositions chimiques des uns et des autres sont comparables. Les verres volcaniques naturels peuvent ainsi être considérés comme des analogues naturels des verres industriels utilisés pour la vitrification des déchets nucléaires. Par exemple, les verres basaltiques sont considérés comme des analogues naturels des verres borosilicatés (Techer *et al.*, 2000). De plus, les verres naturels montrent une gamme énorme de variabilité compositionnelle, et un âge variable de zéro à plusieurs millions d'années, pendant lequel ils ont été exposés à l'action de l'eau et de l'atmosphère en milieu naturel, avec des effets d'altération proportionnels à la durée de cette exposition.

En conséquence, la gamme des verres volcaniques dans leur milieu naturel constitue une sorte de laboratoire en activité permanente où les substances vitreuses sont soumises durant des milliers d'années aux mêmes processus que l'on tente de reproduire de façon contrôlée dans les laboratoires. L'étude et la compréhension de l'altération naturelle des verres volcaniques permettent donc de vérifier dans le long terme l'altérabilité des substances vitreuses industrielles dans une échelle temporelle impossible à reproduire dans un laboratoire. Enfin, la comparaison de l'altération naturelle avec celle expérimentale permet de vérifier la validité des modèles d'altération élaborés par les scientifiques sur la base des lois physiques et chimiques connues.

3.2. LES VERRES NATURELS

3.2.1. L'ALTÉRATION DES VERRES BASALTIQUES

Les verres basaltiques sont considérés comme des analogues naturels des verres industriels utilisés pour le stockage des déchets radioactif. Les processus d'altération les plus étudiés sont ceux se produisant à une température inférieure à 100°C. Il s'agit en effet de la gamme de températures à laquelle sont exposés les déchets stockés dans un milieu naturel tel que les dépôts souterrains. La couche de matériel secondaire pouvant se former à la surface de substances vitreuse par conséquence des processus d'altération revêt un rôle très important dans l'évolution de l'altérabilité à long terme.

À partir des années 1980 et 1990 des études ont été menées pour évaluer l'altérabilité des verres naturels basaltiques et rhyolitiques. Les matériaux vitreux étaient considérés comme d'excellents moyens pour la compréhension des modifications qui mènent d'une structure amorphe initiale vers une structure plus ou moins cristallisée finale. Les premiers travaux expérimentaux ont montré que des phases secondaires totalement cristallisées peuvent se former en quelques jours en soumettant des échantillons de verre basaltique à une température comprise entre 60°C et 90°C (Thomassin, 1984 ; Crovisier, 1985). L'idée était d'identifier les phases secondaires qui se formaient en laboratoire dans une courte période, et de modéliser l'effet des processus d'altération à long terme au moyen de codes de calcul en utilisant les résultats obtenus. Les premières études ont essayé surtout de comprendre les effets de la silice en solution sur la cinétique de la corrosion des verres, en utilisant des équivalents naturels tels que de verres basaltiques provenant d'Islande (Techer, 1999). D'autres études ont eu pour objectif l'évaluation de l'efficacité de la barrière argileuse qui entoure les déchets vitrifiés stockés sous terre. Ces études ont été menées sur des verres naturels appartenant à des veines basaltiques formés il y a 1,4 million d'années à l'intérieur de sédiments argileux, afin d'identifier les phases secondaires qui se forment à l'interface basalte/argile et pour comprendre les mécanismes de diffusion des constituants du verre à travers l'argile (Gin *et al.*, 2001a ; Techer *et al.*, 2001b).

3.2.2. LA PALAGONITE

Dans les conditions existantes dans le sous-sol les verres basaltiques naturels peuvent demeurer inaltérés pendant des millions d'années. Cependant, l'agression des eaux circulantes peut provoquer le développement d'une couche d'altération à la surface extérieure du verre basaltique nommée « *palagonite* » (Figure 44). La palagonite prend son nom de la ville sicilienne de Palagonia dans les Monts Hybléens, pas loin de Catane, où les effets de l'altération des basaltes sous-marins ont été étudiés pour la première fois en 1845 par un naturaliste allemand, le baron Wolfgang Sartorius von Waltershausen (Figure 15) (Von Waltershausen, 1845).

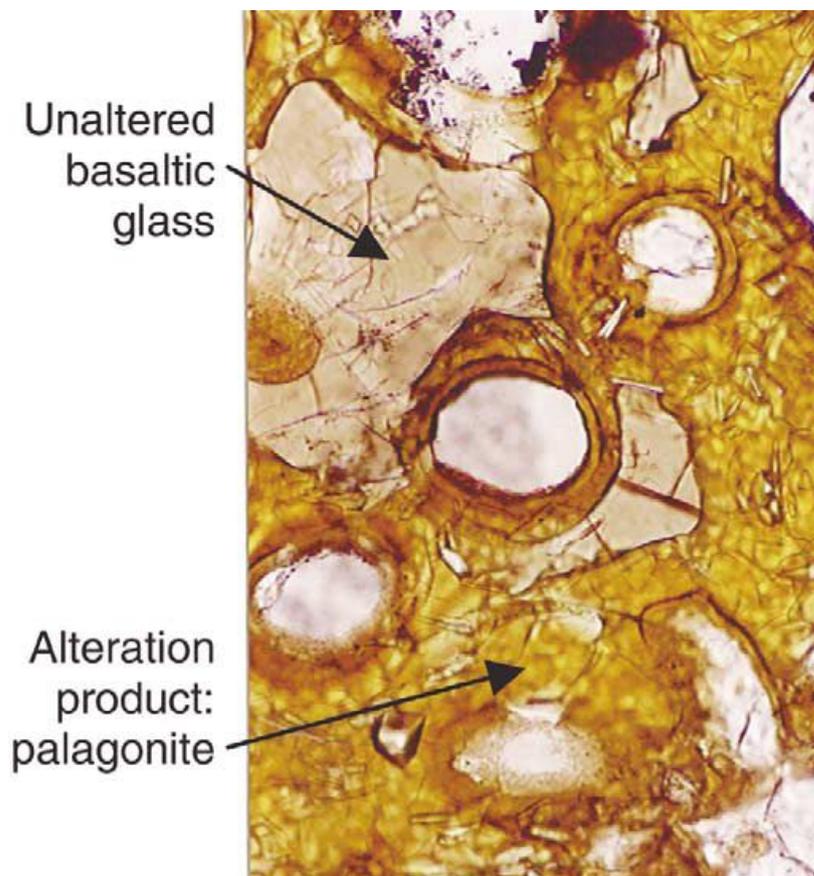


Figure 44 – Couche de palagonite entourant des fragments de verre volcanique naturel dans les laves en coussins de la ville d'Aci Castello, en Sicile (Vernaz, 2002).

Au début du XX^e siècle le terme palagonite été utilisé pour décrire toutes les altérations hydratés des verres basaltiques mais aussi tous les matériaux cristallins qui dérivent de l'évolution de ces altérations hydratées. Dans les années '20 deux types de palagonite ont été identifiés (Peacock, 1926). Le premier type était une espèce de gel amorphe (« *gel-palagonite* »), tandis que le deuxième type était une forme faiblement cristalline nommée « *fibropalagonite* ». Ces termes sont devenus désuets : aujourd'hui on ne parle plus de fibropalagonite, et l'on préfère appeler simplement palagonite ce que on appelait fibropalagonite (Stroncik & Schmincke, 2001). Plusieurs auteurs ont remarqué que la palagonite contient des structures similaires à celles de la smectite, qui

apparaissent très tôt lors de sa formation. Hay & Iijima (1968) ont proposé que la palagonite soit composée de montmorillonite et de couches mixtes montmorillonite-micas. D'autres auteurs ont remarqué la présence de kaolinite, illite ou zéolites (Furnes, 1984).

La palagonite est une couche de produits secondaires de couleur variant de l'orangé au jaune et qui entoure les verres basaltiques altérés par l'eau. Les produits qui forment les couches de palagonite peuvent être classifiés dans deux larges catégories. La première catégorie consiste en un gel amorphe dérivant probablement de la simple hydratation du verre ; la deuxième consiste en des minéraux argileux du groupe de la smectite, avec un grade variable de cristallisation (Crovisier *et al.*, 2003). L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'elle est composée essentiellement de montmorillonite faiblement cristallisée (Figure 45) (Hay & Iijima, 1968 ; Daux *et al.*, 1994).

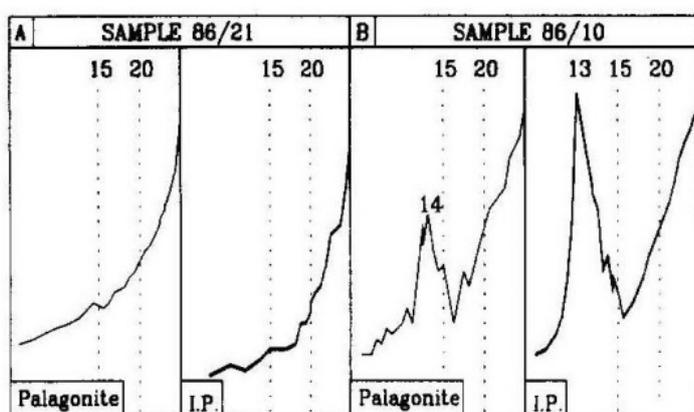


Figure 45 – Modèle de diffraction des rayons X obtenus sur deux échantillons de palagonite et d'autres produits intergranulaires (I.P.). L'axe horizontal est exprimé en Å. A) La palagonite et les I.P. sont amorphes ; B) La palagonite et les I.P. montrent une structure cristalline compatible avec la smectite (les I.P. sont plus cristallins que la palagonite) (Daux *et al.*, 1994).

La palagonite peut être aussi associée à des zéolites (aluminosilicates hydratés). Normalement, dans les verres qui ne dépassent pas l'âge d'un million d'années, les zéolites sont absentes car la palagonite s'est formée par un mécanisme de co-précipitation des éléments du verre dissous de manière congruente. En revanche, les verres ayant un âge supérieur au million d'années montrent souvent la présence des zéolites, notamment de la chabazite, qui va remplir les espaces vides parmi les fragments vitreux. La zéolite se forme généralement du fait des processus d'interdiffusion dans un verre résiduel laissé par la dissolution incongruente et désormais hydraté (Le Gal *et al.*, 1999).

Plutôt que d'un simple minéral, la palagonite est une vraie roche avec une composition tellement complexe que certains auteurs recommandent d'utiliser la définition « *verre palagonitisé* » au lieu du mot palagonite (Honnorez, 1972). La composition de la palagonite dépend de plusieurs facteurs tels que la composition et la température des fluides circulants, l'intensité du flux et la durée du contact entre les eaux et le verre basaltique, appelé « *sidéromelane* » (Techer *et al.*, 2000 ; Le Gal *et al.*, 1999). La couche d'altération palagonitisée n'est pas présente systématiquement. La dissolution du basalte est normalement congruente en milieu marin dans des températures comprises entre 0°C

et 60°C, mais une forme d'altération incongruente avec le dépôt de phases secondaires peut avoir lieu (Berger *et al.*, 1987). Quand la palagonite est présente, elle est normalement séparée du sidéromelane par une limite nette, et aucun gradient de concentration chimique n'est détecté dans le matériel altéré. Bien qu'elle soit souvent totalement isotrope (Le Gal *et al.*, 1999), parfois une faible biréfringence est présente sous la lumière polarisée analysée, indiquant la présence d'une structure non-amorphe ou faiblement cristallisée. Généralement la cristallinité augmente avec l'âge du matériel (Jercinovic *et al.*, 1990). La couche de palagonite montre souvent une structure microporeuse, étant constituée par un mélange de fragments de verre, d'oxydes et hydroxydes et de phyllosilicates avec un faible degré de cristallisation. Les phyllosilicates contenus dans la palagonite appartiennent normalement au groupe de la smectite : il s'agit notamment de la montmorillonite, mais aussi de la nontronite (Techer, 1999) et de la saponite (Crovisier *et al.*, 2003).

3.2.3. FORMATION DE LA PALAGONITE

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de la palagonite. D'un point de vue chimique, le verre volcanique basaltique (sidéromelane) est instable dans un milieu aqueux et à une température basse. Dans ces conditions, il s'altère facilement en un matériel hétérogène hydraté amorphe qui peut contenir des minéraux argileux faiblement cristallisés (Drief & Schiffman, 2004).

Essentiellement, la palagonite a une composition chimique égale à celle du verre basaltique initial, avec toutefois une forte proportion d'eau, de l'ordre de 20-30% (Peacock, 1930). Le verre basaltique est composé pour 50% environ par de la silice, qui est un formateur de structure (« *network former* »), mais il est aussi riche en fer ferreux, en métaux alcalins et alcalino-terreux, qui sont des modificateurs de la structure du verre (« *network modifiers* ») (Crovisier *et al.*, 2003). La palagonite est constituée par une substance amorphe similaire à un gel, créée probablement par la mobilisation des alcalins consécutive à l'hydratation du verre. La phase initiale de la formation de la palagonite est donc constituée par une hydratation du verre basaltique, qui commence à cristalliser lentement pour former des phases argileuses.

Les modèles qui expliquent la formation de la palagonite ont été formulés sur la base de l'altération expérimentale du sidéromelane à basse température. Selon Berger *et al.* (1987) la dissolution du verre est sélective et commence avec la formation d'une couche de verre lixivié sans

l'évidence d'aucune altération ou recristallisation. L'avancement de la lixiviation du silicium conduit à la formation d'une structure poreuse à travers laquelle les cations en solution peuvent diffuser et former un gel de silice qui ensuite cristallise sous forme de saponite.

Selon d'autres auteurs la dissolution du verre est un phénomène congruent dans l'ensemble. L'altération du verre est due à une dissolution à taux constant des éléments formateurs de structure, suivie par une précipitation des matériaux authigènes qui vont former la couche de palagonite. Le processus de palagonitisation du verre peut se développer selon trois modalités différentes (Crovisier *et al.*, 1987).

La dissolution reste congruente. Si la valeur du pH de la solution ne change pas de manière significative, le taux de relâche du Si dans la solution reste constant. La teneur de silice augmente jusqu'à la saturation et à la précipitation d'une phase silicatée.

1. La dissolution est sélective (incongruente). Le taux de relargage du Si dans la solution reste faible et on assiste à la formation d'une couche de verre hydraté ayant un caractère résiduel.
2. La dissolution est initialement sélective pour devenir ensuite congruente. On assiste à une formation tardive de la couche hydratée. L'épaisseur de cette couche reste constante à cause de l'avancement du démantèlement de la structure vitreuse. Le processus se terminera par la précipitation d'une phase silicatée, marquée par une diminution du taux de relargage du Si dans la solution.

Les expériences de lixiviation en laboratoire ont montré que la dissolution du verre dans l'eau de mer entre 0°C et 60°C est congruente, et que la dissolution incongruente qui survient ensuite est due à la précipitation des minéraux secondaires. Par contre, les expériences en laboratoire en milieu fermé dans l'eau douce ont montré que la dissolution initiale est sélective, mais elle devient congruente une fois que le pH de la solution est devenu alcalin à cause des éléments du verre passés en solution (Thomassin, 1984). Le taux de dissolution à 60°C maintient des valeurs identiques dans l'eau marine et dans l'eau douce (Gislason & Eugster, 1987).

De nombreuses expérimentations ont concerné l'altération des verres basaltiques dans l'eau pure dans des températures comprises entre 3°C et 300°C. Normalement, le taux de dissolution initiale du verre (exprimé comme le logarithme des moles des éléments relâchées par mètre carré et par seconde) est lié à l'inverse de la température à travers une relation linéaire (Grambow *et al.*, 1985 ; Gislason & Eugster, 1987 ; Techer, 1999), c'est-à-dire qu'il suit la loi d'Arrhenius. Cela est vrai

pour les verres basaltiques naturels comme pour les verres synthétiques (Figure 46). En outre, l'énergie d'activation de la réaction initiale de la dissolution du verre basaltique est de 73-71 kJ mol⁻¹, et elle reste la même pour l'altération dans l'eau marine et pour l'altération dans l'eau douce. Cela démontre que dans tous les cas il s'agit du même mécanisme qui a lieu dans le stade initial de l'altération. La dissolution et l'hydrolyse du verre dans les deux cas sont causées par les mêmes mécanismes de réaction à la surface de la structure vitreuse.

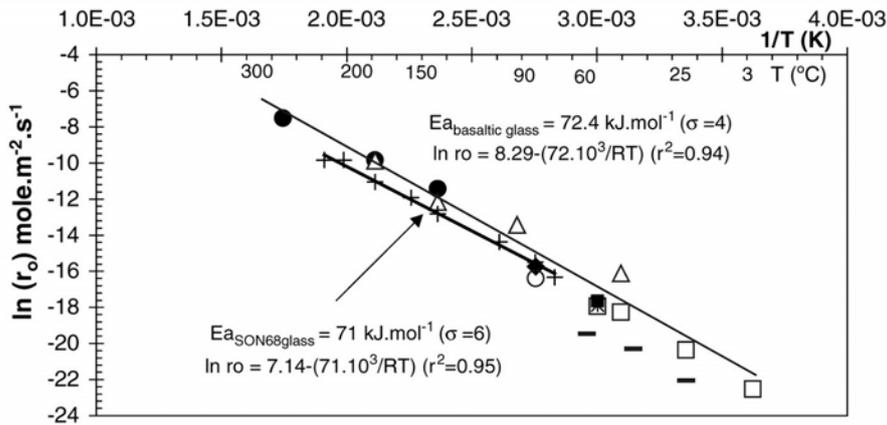


Figure 46 – Le taux de dissolution initiale $[\ln(r_o)]$ des verres basaltiques naturels et synthétiques est lié à l'inverse de la température $[1/K]$ par une corrélation linéaire (Techer, 1999).

Le processus de dissolution du verre basaltique et la composition de la couche d'altération sont influencés de manière importante par la composition chimique de la solution. La formation de la couche d'altération n'est pas donc un simple processus d'hydratation du verre (Thomassin *et al.*, 1983). En effet, l'épaisseur de la couche de palagonite des verres naturels altérés démontre que le taux d'altération à long terme en milieu naturel est très lente, avec le même ordre de magnitude des échantillons sujets à l'altération expérimentale en laboratoire (Crovisier *et al.*, 2003). De plus, les expériences de lixiviation en laboratoire ont montré une diminution très marquée du taux d'altération du verre durant l'avancement de la réaction d'altération. La chute peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Cette diminution peut être attribuée à la formation progressive d'une couche superficielle de substances secondaires qui exerce une action protectrice sur le verre sain en dessous (Techer, 1999).

Les conditions physico-chimiques dans lesquelles la formation de la palagonite s'est faite ont fait l'objet de discussions entre les scientifiques. Selon certains auteurs la rapidité de la formation des couches d'altération dans le verre basaltique laisse penser que l'hydratation du verre a lieu à une haute température pendant la mise en place des laves sous-marines encore fondues (Bonatti, 1965). Par contre, d'autres auteurs (Honnorez, 1972) soutiennent que l'hydratation à haute température est négligeable, et que l'altération est surtout un phénomène post-éruptif qui a lieu à basse température. Le Gal *et al.* (1999) ont mis en évidence l'absence de phénomène de

palagonitisation dans les produits volcaniques des éruptions très récentes. Les premières traces de palagonitisation apparaissent après cinq ans environ (Jakobsson, 1978), par conséquent il est admis aujourd'hui que la palagonitisation est un phénomène essentiellement post-éruptif, qui a lieu à des températures très basses.

La vitesse de formation de la couche d'altération est aussi objet de discussion. Quelques auteurs (Marshall, 1961) ont évalué que pour la formation d'une couche de perlite de 5 μm dans de l'obsidienne à 50°C il faut attendre 100 millions d'années. Cette valeur est aujourd'hui jugée invraisemblable, et des valeurs plus réalistes ont été proposées. Par exemple, dans le cas des basaltes de la dorsale médio-atlantique, la vitesse de formation de la couche d'altération à une température autour de 0°C a été évaluée entre 2 et 4 μm par millier d'années (Hekinian & Hoffert, 1975), mais cette évaluation n'est pas partagée par tous les auteurs.

Pour ce qui concerne la texture du verre, il n'y a pas d'évidence directe qu'une structure particulière du verre basaltique puisse influencer la vitesse d'altération. L'examen de la structure de la couche d'altération par microsonde a mis en évidence la présence d'une limite nette entre le verre inaltéré et le matériel secondaire. De plus, au passage entre les deux formations il y a un changement soudain de la composition chimique et la couche d'altération ne montre aucun gradient de composition dans son épaisseur (Crovisier *et al.*, 1987). Cela suggère que la palagonite se forme à la suite de la précipitation de matériau argileux tel que la montmorillonite à la surface du verre, à partir d'ions en solution provenant de la dissolution complète du verre.

Kruber *et al.* (2008) ont proposé un modèle de formation de la palagonite dans les basaltes du fond océanique basé sur un bilan géochimique. En général, les marges vitreuses des coulées basaltiques sous-marines s'altèrent plus facilement du fait notamment des cristaux présents à l'intérieur de la coulée, surtout en correspondance des fractures exposées à l'eau de mer. Pendant l'altération à faible température, le sidéromélan (verre basaltique) se transforme en palagonite à travers un processus qui peut être partagé en deux phases principales (Stroncik & Schmincke, 2001) :

1. Formation d'une couche de palagonite amorphe et isotrope, ayant l'aspect d'un gel jaunâtre et transparent, généralement appauvri en Si, Al, Mg, Ca, Na et K et enrichi en Fe, Mn, Ti, P et H₂O ;
2. Transformation du gel en une couche de palagonite fibreuse et translucide d'une couleur jaune-brune, associée à de la smectite et faiblement cristallisée, caractérisée par une augmentation du contenu en Si, Al, Mg et K et une perte en Ti et H₂O.

Pendant la formation de la palagonite, des éléments chimiques sont dispersés dans l'eau de mer, notamment les plus mobiles, et d'autres sont gagnés. Même des particules sédimentaires telles que des microfossiles, de l'argile ou des oxyhydroxydes de fer provenant de l'activité hydrothermale peuvent être incorporées dans la palagonite (Edmonds & German, 2004). À cause des conditions du milieu marin (conditions oxydantes, pH basique, renouvellement en continu de la « solution d'altération »), pendant la palagonitisation les éléments solubles du verre, c'est-à-dire le Si, les alcalins, le Ca et l'Al, sont dispersés dans l'eau de mer. Notamment, à cause de la dissolution du réseau vitreux, le silicium passe ainsi de 52% dans basalte à seulement 3-4% dans la palagonite. Par contre, le Fe et le Ti sont retenus mais ils proviennent aussi d'une précipitation de l'eau de mer.

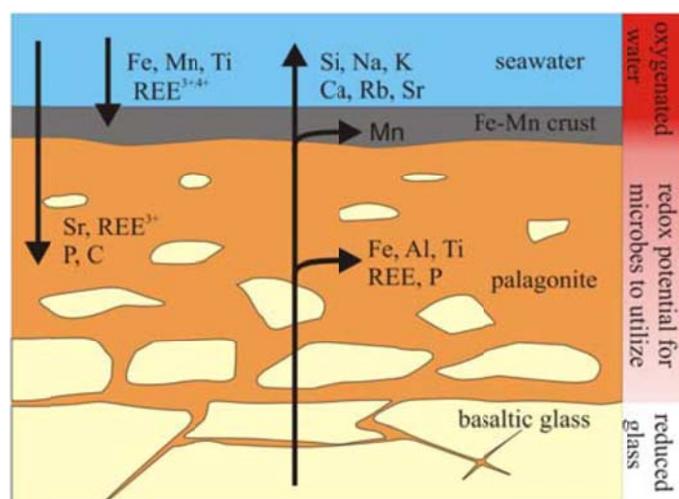


Figure 47 – Schéma de la migration des éléments pendant la palagonitisation du verre volcanique. La formation d'une croûte fine ferromagnésienne est aussi prévue (Kruber *et al.*, 2008).

Le gel-palagonite serait donc constitué par des oxyhydroxydes de Fe et Ti provenant soit du verre, soit de l'eau de mer (Kruber *et al.*, 2008). Il y a donc un échange d'éléments en continu entre la palagonite en formation et l'eau de mer, et une fixation des éléments provenant de l'eau de mer de la part des microorganismes qui vivent dans les basaltes au fond de la mer (Figure 47).

3.2.4. ALTÉRATION DU BASALTE DANS L'EAU MARINE

Dans les années '70 et '80 une série d'expérimentations a été conduite afin de reproduire en laboratoire l'altération des basaltes dans l'eau marine. Des échantillons ont été altérés à 90°C à 1 bar de pression, pendant une période comprise entre quelques minutes et neuf mois, avec un rapport de masse solide/liquide = 0,01. Les expérimentations ont montré le développement d'une couche d'altération cristalline, formée selon deux mécanismes bien distincts (Thomassin *et al.*, 1983). Le premier mécanisme consiste dans la précipitation de cristaux à partir des éléments présents en solution. Juste après quelques minutes du début de l'expérience commence la

précipitation de l'hydrotalcite (hydroxyde carbonaté de Mg et Al fortement hydraté, avec une structure similaire au talc). Ensuite, les cristaux d'hydrotalcite ont tendance à se dissoudre pour être remplacés par de la serpentine (phyllosilicate de fer et magnésium hydraté) et enfin par de la smectite (phyllosilicate hydraté riche en aluminium). Le deuxième mécanisme consiste dans la formation d'une couche intermédiaire entre le verre non-altéré et la couche d'altération, qui se développe à partir de la surface du verre vers l'interne. Cette couche, riche en silice, fer et magnésium, se développe dans le long terme à la suite d'une modification progressive du verre hydraté, qui a acquis un caractère résiduel (Thomassin *et al.*, 1983). Ces expériences ont démontré définitivement que la composition chimique et minéralogique des couches d'altération dépend de la composition chimique de la solution, et que la formation de la couche d'altération n'est pas le résultat d'une simple hydratation du verre.

D'autres expérimentations conduites entre 3°C et 60°C sous des pressions comprises entre 1 et 350 bars ont démontré que la haute pression n'a pas d'effet remarquable sur la nature des produits de l'altération. Au contraire, la variation de la température joue un rôle très important dans la minéralogie des produits secondaires : à 60°C une couche de cristaux d'hydrotalcite se forme ainsi à la surface du verre (Figure 48).

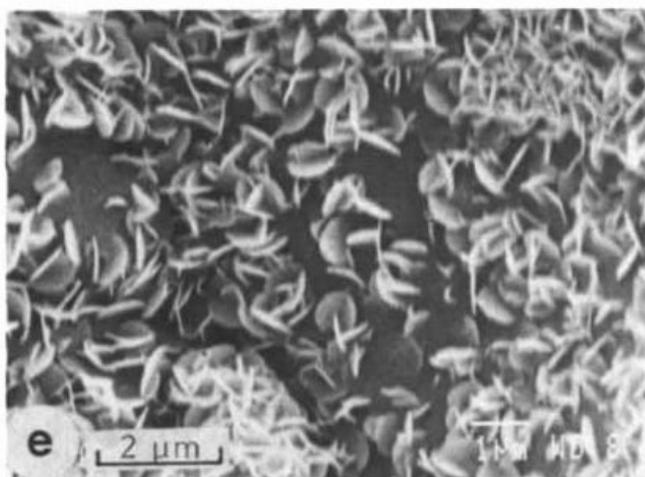


Figure 48 – Cristaux d'hydrotalcite déposés à la surface d'un verre basaltique synthétique après une altération de 4 jours à 60°C dans une eau de mer artificielle (Crovisier *et al.*, 1987).

À 25°C on assiste à la formation de la pyroaurite (carbonate ferromagnésien hydraté), tandis qu'à 3°C il y a la formation de couches d'hydroxydes de fer (akaganéite, βFeOOH) et d'illite (phyllosilicates riches en Al). L'observation de la couche d'altération par microscopie électronique a mis en évidence une réorganisation tellement profonde de la structure du verre qu'on ne peut pas supposer la persistance d'une structure résiduelle du verre primitif. En conséquence et au contraire des cas précédents, selon ces expérimentations la couche d'altération se forme à la suite d'un seul mécanisme : la dissolution complète et congruente (au moins dans la phase initiale) de la

structure du verre, suivie par la précipitation des éléments solubilisés et par la formation de produits secondaires amorphes ou cristallins (Crovisier *et al.*, 1987).

Berger *et al.* (1987) ont effectué des expériences d'altération sur des poudres de basalte altérées en eau de mer artificielle à des températures comprises entre 200° et 320°C. Le rapport initial roche/solution était de 25 : 1, et la durée de l'expérience était de l'ordre d'un jour. L'analyse des grains a montré la précipitation de smectites (notamment des saponites riches en fer) quelques soient les conditions expérimentales (Figure 49).

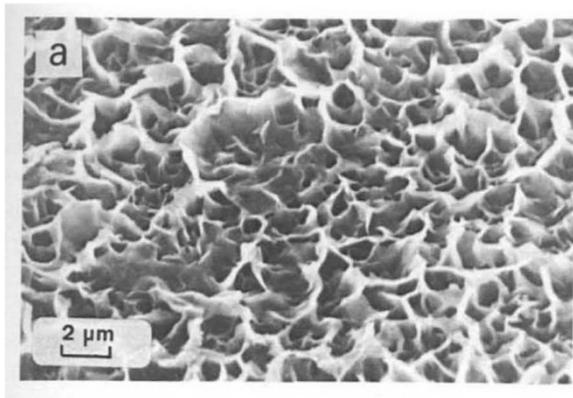


Figure 49 – Cristaux de smectite précipités à la surface de grains de basalte altérés en eau de mer artificielle (Berger *et al.*, 1987).

Les grains étaient recouverts par une couche ayant un aspect de minéraux argileux feuilletés et une épaisseur proportionnelle à la température. En passant de l'intérieur du grain vers l'extérieur, la composition chimique de la couche d'altération varie du basalte vers la saponite. Une augmentation marquée du Mg et une plus faible de l'Al et du Fe, avec une diminution de la teneur en Si, Ca et Na, ont été détectées par étude à la microsonde (Figure 50 A). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs tels que Staudigel & Hart (1983), qui ont étudié des données sur la géochimie des éléments majeurs et des éléments-traces concernant l'altération des verres basaltiques repérés dans la littérature scientifique. En général, la cristallinité de la couche d'altération augmente en passant du verre sain vers l'extérieur, là où se forme la saponite. Une analyse de la couche d'altération par microscopie électronique à transmission (STEM) a confirmé la distribution des éléments détectés par microsonde (Figure 50 B). De plus, le Si et le K montrent un maximum de concentration en correspondance du passage entre verre et couche d'altération. Le modèle conçu par les auteurs pour la formation de la couche d'altération prévoit une dissolution contrôlée par un processus qui a lieu en deux étapes (Figure 51).

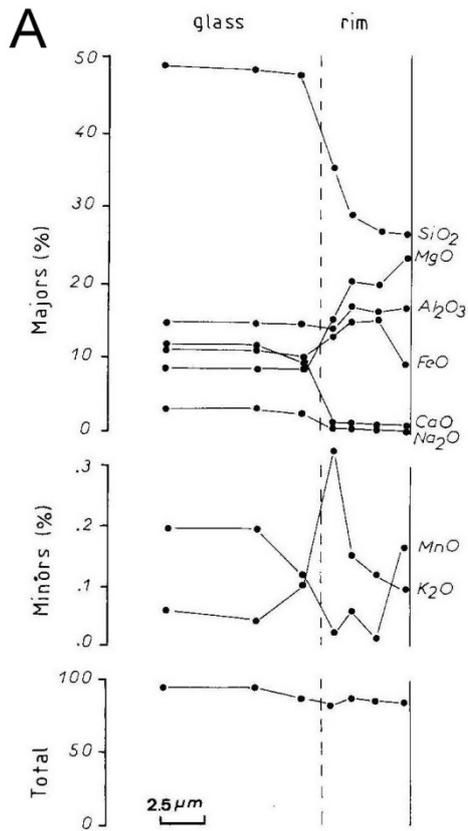
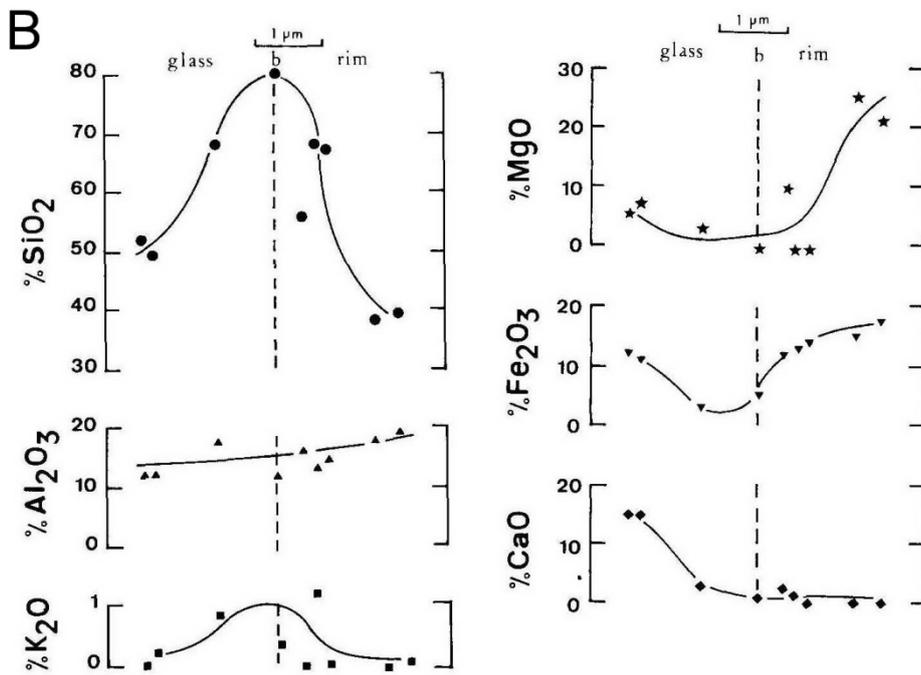


Figure 50 – Distribution des éléments dans le verre sain vers la surface en passant à travers la couche d'altération. A) Analyse à la microsonde ; B) Analyse au microscope à transmission (Berger *et al.*, 1987).



La première étape consiste dans un processus de diffusion à l'état solide de cations du verre (Ca, Mg, Fe etc.), H₂O et H₃O⁺ jusqu'à la formation d'une couche résiduelle fine et hydratée (zone II). Cette couche montre un certain degré de porosité provoqué par la perte graduelle de silicium.

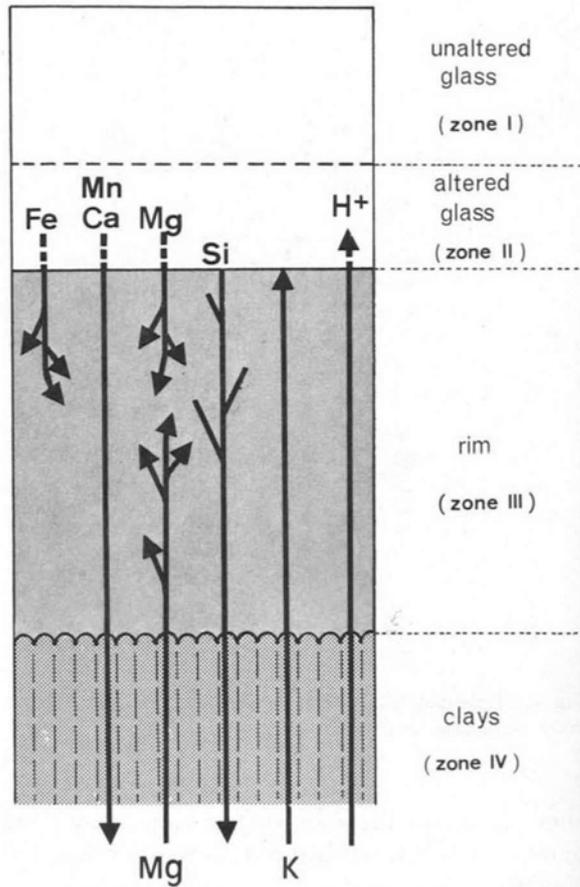


Figure 51 – Altération du verre basaltique selon un double mécanisme : 1) les cations du verre (Fe, Ca, Mg etc.) sont lixiviés du verre (zone I) vers l'extérieur grâce à une diffusion à l'état solide, en formant une couche de verre altéré à caractère résiduel (zone II) ; 2) d'autres cations (K, Mg etc.) passent de la solution vers la couche de verre altéré (zone II), donnant l'origine à un couche de gel silicaté (zone III) qui recristallise ensuite pour former les smectites (zone IV) (Berger *et al.*, 1987).

La deuxième étape consiste en un processus de diffusion de cations à partir de la solution aqueuse vers la couche hydratée. Cette diffusion mène à la formation d'un gel silicaté amorphe (zone III) où vont s'accumuler le Mg et le Fe. Cette couche est destinée à une cristallisation progressive jusqu'à la formation de minéraux argileux stables (zone IV). Le Mg a un double rôle vu qu'il participe aux deux processus (Berger *et al.*, 1987).

3.2.5. ALTÉRATION DU BASALTE DANS L'EAU PURE

L'altération du verre en eau pure permet d'étudier la balance géochimique des réactions concernant le verre altéré et les produits de nouvelle formation, sans interférence par des espèces chimiques externes. En 1979 Thomassin et Touray ont altéré expérimentalement un verre tholéïtique en eau pure à 90°C, à la pression de 1 bar et avec un rapport de masse liquide/solide égal à 100, pendant une période comprise entre 15 minutes et deux mois. La dissolution était d'abord incongruente, avec la formation de couches d'altération à partir de quelques heures du début de l'expérience. Des couches d'oxydes riches en aluminium et en fer, notamment de la ferrihydrite, se sont formées, suivies par la formation de silicates cryptocristallins riches en fer et

aluminium. Après six jours, la couche d'altération a commencé à se séparer de la surface du verre intact. Ce fait a été interprété comme un passage d'une dissolution incongruente (sélective) à une dissolution congruente, c'est-à-dire à une dissolution totale et simultanée de tous les éléments du verre. Cela a causé l'affaiblissement de l'interface entre le verre et la couche d'altération, en provoquant le détachement (Thomassin & Touray, 1979).

Au début des années '90, Crovisier et son équipe ont mené deux séries d'expérience de dissolution sur des échantillons de verre tholéiitique à 60°C dans l'eau pure. La première série était conduite en milieu fermé sans renouvellement de la solution, tandis que la deuxième série prévoyait un renouvellement périodique de la solution d'altération (Crovisier *et al.*, 1988). Pendant les premiers cinq jours de l'expérience en milieu fermé une dissolution non-stœchiométrique (incongruente) a été mise en évidence : les ions Na, Mg et Ca par rapport au Si étaient beaucoup plus concentrés dans la solution que dans le verre sain (Figure 52).

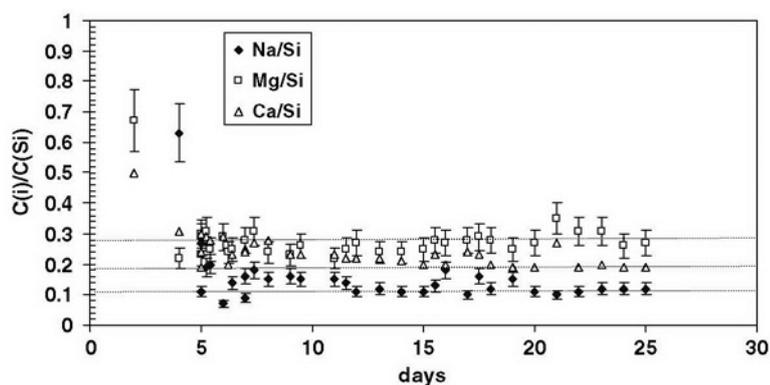


Figure 52 – Rapports du Na, du Mg et du Ca avec le Si en fonction du temps d'altération d'un verre basaltique altéré en milieu fermé en eau pure à 60°C. La concentration de ces cations dans la solution est toujours supérieure à celle dans le verre d'origine (Crovisier *et al.*, 1988).

Dans la période suivante la dissolution est devenue stœchiométrique (congruente). Le pH de la solution a ainsi augmenté de 5,5 à 7 pendant les premiers cinq jours ; après 14 jours le pH a atteint une valeur de 7,5 et il est resté stable à cette valeur pendant les 25 jours suivants. Le taux de dissolution congruente mesuré était égal à 0,12 g m⁻² par jour, comparable à celui mesuré dans l'eau de mer à la même température. Pendant la phase de la dissolution incongruente, aucune couche d'altération n'a été visible à la surface du verre. Une couche a commencé à se développer à partir du quatrième jour pour atteindre l'épaisseur de 0,5 µm après 25 jours d'altération. Pendant les premiers 25 jours la couche d'altération était composée à plus de 85% par du Fe₂O₃ et pour le restant par du TiO₂, ces deux oxydes présentant une disposition en micro-domaines cristallins révélés par l'analyse diffractométrique. Les spectres obtenus étaient compatibles avec des oxyhydroxydes de fer tels que la goéthite (αFeOOH) et l'akaganéite (βFeOOH). Après 25 jours, la couche d'altération s'était enrichie par des silicates alumineux similaires à l'imogolite, minéral argileux à structure fibreuse tubulaire. En effet, la structure de la couche d'altération dans ce stade

était assimilable à une masse de filaments tortillés. Ces expériences ont confirmé les résultats d'autres auteurs (Thomassin & Touray, 1979) et ont été confirmés par la suite grâce à des essais de dissolution des verres naturels et industriels tels que le verre SON68 (Techer *et al.*, 2000).

La dissolution du verre basaltique est donc caractérisée par une première phase de dissolution incongruente (sélective), suivi par une dissolution congruente qui se prolonge de manière infinie. Le passage entre la dissolution incongruente et celle congruente est du probablement au dépassement de la valeur 7 du pH de la solution. La valeur $\text{pH} = 7$ représente un seuil au-delà de laquelle le nombre d'ions hydroxyles (OH^-) en solution est tellement élevé que le taux de rupture des liens (Si-O-Si) dépasse le taux d'extraction des métaux alcalins et alcalino-terreux du réseau vitreux. En autres termes, le processus de destruction du squelette siliceux qui se forme ensuite par l'extraction des cations est aussi rapide que le processus qui mène à sa formation (Crovisier *et al.*, 2003).

Une deuxième série d'expériences de dissolution a été conduite avec un renouvellement continu de la solution afin de maintenir un pH constant et d'empêcher son augmentation (Atassi, 1989 ; Crovisier *et al.*, 1990). Pendant les premiers 7 jours le renouvellement de la solution a été quotidien ; ensuite elle a été renouvelée deux fois chaque trois jours. La quantité d'éléments extraits du verre chaque jour est restée presque constante pendant toute la durée de l'expérience. Pendant toute la période de l'expérience la dissolution est restée incongruente (sélective) : les rapports Na/Si, Mg/Si et Ca/Si étaient toujours plus élevés dans la solution que dans le verre inaltéré. A cause du renouvellement de la solution, le pH n'a jamais dépassé la valeur de 6,2 ; ce qui est une confirmation du fait que le changement de mécanisme de dissolution est dû à l'augmentation du pH. Ces conclusions générales confirment les études d'autres auteurs tels que Gislason & Eugster (1987), lesquels altèrent des basaltes naturels dans l'eau pure à des températures comprises entre 25° et 65°C, avec un renouvellement continu de la solution. Le taux de dissolution du verre est constant dans le temps si le pH de la solution reste compris entre 7 et 9,5. Au départ des expériences la dissolution du verre est congruente, notamment aux hautes températures, ensuite elle devient incongruente avec la formation de quelques phases silicatées.

3.2.6. ÉVOLUTION DU TAUX DE DISSOLUTION DANS LE TEMPS

Les expérimentations ont démontré que le taux de dissolution du verre dans le temps diminue au fur et à mesure que la concentration des éléments provenant de la dissolution augmente dans la

solution. Le taux initial de dissolution du verre basaltique à une température de 25°C a été évalué autour de 4×10^{-3} g par mètre carré par jour, tandis que après un an il est diminué jusqu'à trois ordres de grandeur (Techer, 1999).

Selon Grambow *et al.* (1985) et Grambow & Müller (2001), le taux de dissolution du verre basaltique naturel dépend de la quantité de silice dissoute en solution (Figure 53).

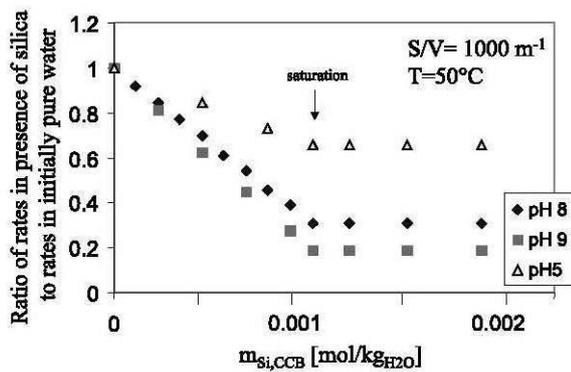


Figure 53 – Taux de corrosion d'un verre borosilicaté en fonction de la concentration de silice dans la solution. Altération de trois jours à 50°C, S/V = 1000 cm⁻¹, pour trois valeurs différentes du pH (Grambow & Müller, 2001).

Si la solution est pauvre en silice le taux de réaction est élevé, tandis que si la solution est proche de la saturation en silice le taux de réaction diminue presque de deux ordres de grandeur. Les expériences suivantes ont démontré qu'en effet le taux de dissolution du verre basaltique à 90°C est inversement proportionnel à la concentration d'acide orthosilicique (H₄SiO₄) en solution, et notamment dans la mesure prévue par Grambow et ses collègues, même si le rapport entre le verre et la composition de la solution est plus complexe (Techer *et al.*, 2000).

En 1999 Techer a conduit un essai d'altération expérimentale sur un échantillon de verre sain (non-altéré) et un échantillon de verre altéré précédemment, donc déjà recouvert par une couche de matériel secondaire. La solution utilisée pendant 91 jours a été maintenue à un pH et à une température constants, et à une concentration fixe de Si et Na. Le verre avec la couche d'altération, ayant une épaisseur de 20 nm, s'est altéré à une vitesse inférieure de quatre ordres de magnitude à celle calculée pour ce type de solution. Par contre, le taux d'altération du verre frais été comparable au taux prévu. Ces résultats ont démontré que la composition chimique de la solution joue un rôle mineur pendant les stades initiaux de l'interaction eau/roche. Par contre, la couche d'altération a vraisemblablement l'effet de protéger le verre de l'action de la solution et de baisser le taux d'altération Techer (1999).

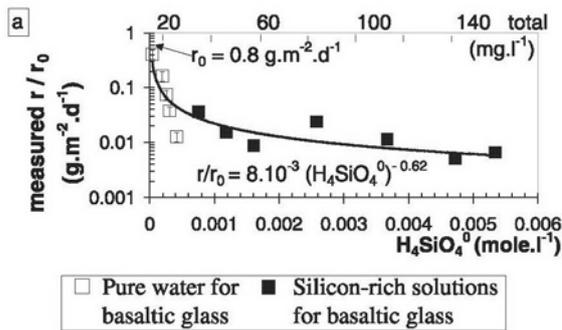


Figure 54 – Taux d'altération du verre basaltique en fonction de l'activité de l'acide orthosilicique en solution. Avec l'augmentation de la concentration de la silice dans la solution, le taux d'altération diminue fortement, surtout pour le basalte altéré dans l'eau pure (Techer *et al.*, 2000).

D'autres études menées sur les produits d'altération issus de la lixiviation des verres de confinement des déchets nucléaires sont arrivées aux mêmes conclusions. Une étude a ainsi montré une corrélation entre le coefficient de diffusion apparente et la porosité du matériel secondaire, semblable à un gel, lors de l'altération du verre nucléaire SON68 en eau pure et sous un rapport S/V élevé. En particulier, une inhibition progressive de la diffusion à travers le gel a été observée. La diminution de la diffusion était associée à une chute du taux de dissolution du verre jusqu'à dix mille fois plus bas par rapport au taux de dissolution enregistré au début de l'expérience (Valle, 2000).

Si l'on considère que le processus d'altération génère un volume constant de produits secondaires dans le temps, et que l'altération du verre naturel commence immédiatement après sa formation, il devient alors possible de calculer le taux d'altération du verre basaltique, c'est-à-dire la quantité de palagonite qui se forme par unité de temps. Le « taux d'altération apparente » est égal à l'épaisseur de la couche d'altération divisée par l'âge de l'épisode éruptif qui a créé le verre, exprimé en micromètres par millénaire (Crovisier *et al.*, 2003). Cependant, il faut tenir compte de nombreuses contraintes. En premier lieu, ce calcul est basé sur le principe selon lequel l'âge de l'échantillon est égal à la durée de l'altération, c'est-à-dire que l'exposition aux solutions agressives a été constante et sans interruptions à partir du moment de la formation de la roche. Par exemple, des phénomènes tels que la mise en place d'une couverture sédimentaire ou la précipitation d'un ciment à base de calcite peuvent isoler le verre et le soustraire du contact avec l'eau de mer. En deuxième lieu il faut considérer que le taux d'altération diminue avec le temps à cause de l'action protectrice exercée par la couche d'altération : au fur et à mesure que son épaisseur augmente, la couche empêche de plus en plus le contact entre la roche et la solution. En conséquence, on est obligé de parler de « taux d'altération apparente ».

Malgré cela, l'évaluation du taux d'altération à travers l'épaisseur des produits secondaires est la seule méthode disponible pour étudier la cinétique de l'altération des verres volcaniques (Crovisier *et al.*, 2003). Techer a proposé des diagrammes du taux d'altération des verres basaltiques altérés

en milieu océanique et en milieu continental, calculé pour plusieurs séries de verres volcaniques provenant de différentes régions du monde ayant des températures comprises entre 4°C et 15°C (Figure 55) (Techer, 1999 ; Techer *et al.*, 2000).

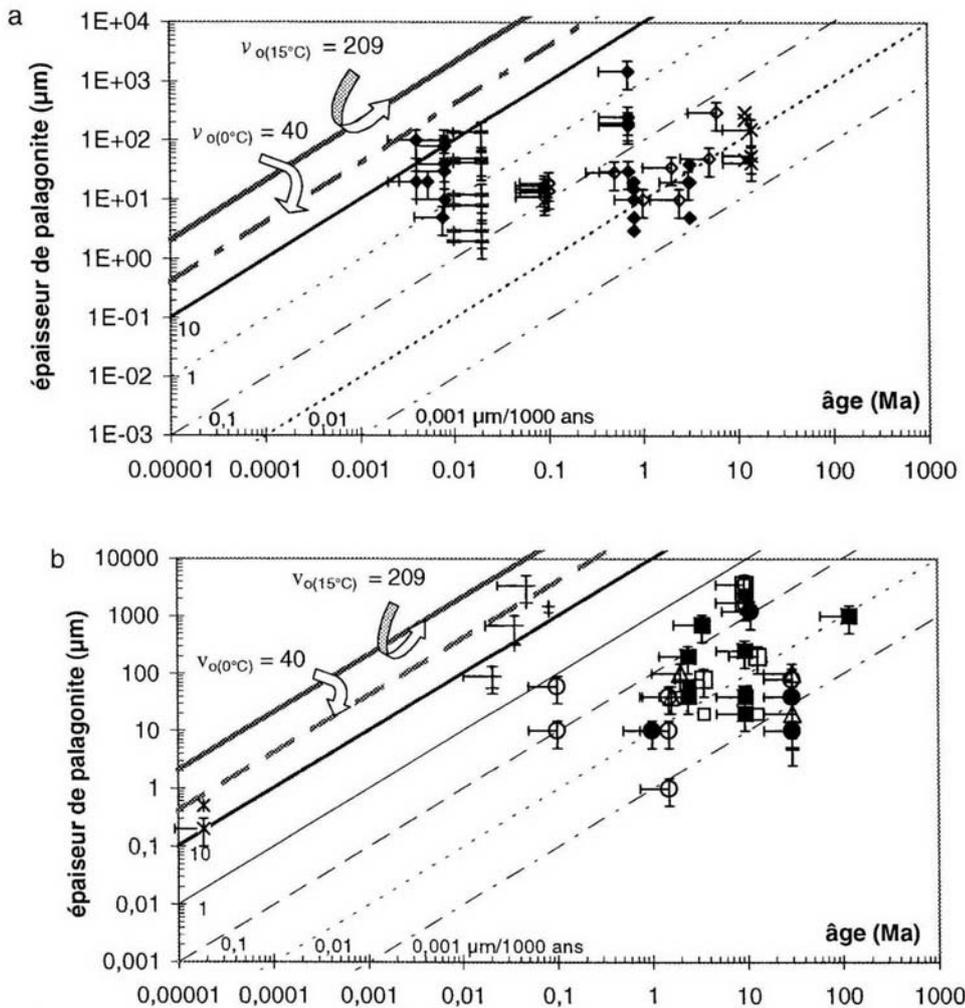


Figure 55 – Diagrammes qui mettent en relation l'épaisseur de la couche de palagonite avec la durée de l'altération, considérée égal à l'âge du verre. Les deux diagrammes sont référés à l'altération en milieu continentale (a) et en milieu océanique (b). Le taux d'altération est exprimé en µm par milliers d'années. Les verres les plus anciens montrent un taux d'altération le plus lent tandis que les verres les plus récents ont les taux d'altération les plus rapides. Les deux taux d'altération initiaux sont calculés pour une température de 0° et 15°C. Les symboles représentent des données issues de la littérature (Techer *et al.*, 2000).

Les diagrammes mettent en relation l'épaisseur de la couche de palagonite avec l'âge du verre, qui représente le temps de l'altération. Les valeurs indiqués dans les diagrammes sont sujets à une erreur que l'auteur estime arbitrairement à $\pm 50\%$ pour ce qui concerne l'épaisseur de la couche de palagonite, et à -50% pour ce qui concerne le l'âge du verre, qui peut être sous-estimé à cause des possibles interruptions du contact entre le verre et la solution ou de l'endommagement de la couche de palagonite. En général, plus vieux est le verre (ou plus long est l'interaction entre verre et solution), plus bas sera le taux d'altération apparente. Les résultats ont montré globalement des

taux d'altération très variés : de 0,003 à 50 μm par millénaire. Vu que le taux tend à diminuer dans le temps, les valeurs les plus élevées sont celles des échantillons les plus récents. En milieu océanique les verres les plus récents présentent le taux le plus élevé, égal à 10 μm par 1000 ans, tandis que les échantillons avec un âge supérieur à un million d'années ont montré des taux autour de 0,003 μm par 1000 ans. Pour les échantillons plus récents de 10 000 ans, le taux d'altération apparente reste comparable au taux initial. Sur la base de la variation du taux d'altération avec la réciproque de la température et sur l'énergie d'activation de la réaction d'altération (Figure 46), l'auteur a calculé le taux d'altération initiale des verres pour des températures correspondantes à 0°C et à 15°C.

Le taux d'altération initial calculé pour une température de 0°C est égal à 40 $\mu\text{m}/1000$ ans ; le taux initial à 15°C est égal à 209 $\mu\text{m}/1000$ ans (Techer, 1999). La différence entre le taux d'altération initial et le taux d'altération apparente augmente avec le temps. Cela peut avoir plusieurs causes. En premier lieu, avec l'augmentation de l'âge de la roche il y a une difficulté de repérage de données géologiques fiables et une augmentation de l'incertitude liée au temps effective d'interaction entre le verre et la solution : des processus géologiques tels que des variations saisonnières dans l'apport des eaux, des glaciations ou des épisodes sédimentaires peuvent isoler temporairement le verre de la solution et raccourcir le temps d'altération. Même une concentration élevée de silice dans la solution a l'effet de faire baisser le taux d'altération (Grambow *et al.*, 1985). En deuxième lieu, le développement d'une couche d'altération forme une barrière qui empêche la diffusion des éléments et ralentit l'altération du verre, avec un effet qui augmente dans le temps (Techer, 1999).

En effet, la corrélation entre l'épaisseur de la couche d'altération et l'âge du verre altéré est une corrélation complexe qui, par exemple, ne permette pas de calculer l'âge d'un verre naturel à partir de l'épaisseur de la couche d'altération. Crovisier (1989) a analysé la couche d'altération de différents échantillons d'hyaloclastites appartenant à deux séries de roches volcaniques islandaises, ayants un âge compris entre 0,09 et 2,4 millions d'années. La couche d'altération était composée par de la palagonite, qui dans les échantillons les plus âgés était associée avec des minéraux secondaires argileux et des zéolites. Le taux moyen d'altération, calculé en divisant l'épaisseur de la couche d'altération par l'âge de la roche, a montré une variation de deux ordres de grandeur entre les différents échantillons (de 0,004 à 0,33 μm par millenium). La même incertitude a été confirmée par d'autres auteurs (Grambow, 1985 ; Byers *et al.*, 1987 ; Jercinovic & Ewing, 1987 ; Jercinovic *et al.*, 1990) qui ont aussi étudié les produits volcaniques islandais et d'autres verres naturels américains.

Si l'altération des verres basaltiques s'est produite dans un milieu sous-marin, le calcul du taux d'altération à partir de l'épaisseur de la couche de palagonite est encore plus aléatoire. La présence de substances telles que le ciment détritique ou authigène (comme par exemple de la saponite ou des oxydes de fer et aluminium), fréquemment associées à la palagonite en milieu marin, constituent un indice de probable isolation et séparation entre verre et eau marine, et donc d'une interruption temporaire de l'altération (Jercinovic & Ewing, 1987), et peuvent conduire à une sous-estimation du taux d'altération. Le temps de cette isolation est donc un paramètre critique qu'il faut connaître avec certitude pour atteindre à un calcul fiable du taux d'altération basé sur l'épaisseur de la couche d'altération. Si on ne considère que l'âge de la roche, sans prendre en compte des périodes éventuelles de séparation entre verre et eau marine, le résultat sera le taux minimum d'altération subi par l'échantillon considéré (Crovisier *et al.*, 2003). Des échantillons de verre basaltique islandais soumis à altération hydrothermale, datés avec certitude et en absence certaine d'isolation entre verre et eau (donc altérés dans un système ouvert), ont fourni un taux d'altération de 27,2 $\mu\text{m}/1000$ ans, une valeur parmi les plus élevées par rapport aux taux précédemment mesurés (Jakobsson & Moore, 1986).

Une tentative de calcul de l'âge de laves à coussin de la Rift Valley (Océan Atlantique) à partir de l'épaisseur de la couche de manganèse déposée en dessus a montré que cette méthode ne donne pas des résultats fiables (Hekinian & Hoffert, 1975). L'âge des échantillons était de plusieurs dizaines de milliers d'années. Les auteurs ont supposé pour le manganèse un taux de croissance de 3 $\mu\text{m}/1000$ ans, valable pour tous les océans et toutes les profondeurs. Les résultats ont été croisés avec ceux de la datation par traces de fission (« *fission track dating* »), mais les auteurs ont relevé presque partout des discordances importantes.

Différents auteurs ont modélisé les effets de l'altération sous-marine et les conditions de formation des produits secondaires. On a découvert que la phillipsite (minéral appartenant au groupe des zéolites) se forme s'il y a un rapport élevé entre la surface du verre exposée à l'action de la solution et le volume de la solution même, ou dans des conditions caractérisées par un renouvellement faible ou absent de la solution (c.-à-d. dans des conditions statique ou de flux très limité). Par conséquence, la phillipsite est indicative d'une altération en milieu confiné Grambow *et al.* (1985).

3.2.7. LES ZÉOLITES

Le terme « *zéolite* » a été introduit pour la première fois par le scientifique suédois Alex Frederik Cronstedt (1722-1765). En 1756 il a observé un minéral qui émettait des bulles de gaz quand il était chauffé, il l'a ainsi nommé *zéolite*, du grec « *ζειν* » (bouillir) et « *lithos* » (pierre). Comme nous savons aujourd'hui, l'effet que Cronstedt a observé dans son laboratoire consiste dans la perte d'eau sous forme de vapeur qui sort des pores du minéral à cause de la chaleur (Masters & Maschmeyer, 2011). Dans son œuvre « *An Essay Towards a System of Mineralogy* », destinée à révolutionner à jamais la science de la minéralogie, Cronstedt proposait pour la première fois une classification des minéraux sur la base de leur composition chimique au lieu de leurs propriétés physiques. Dans la même œuvre, il a rédigé la première classification minéralogique des zéolites (Cronstedt, 1758).

Avant l'œuvre de Cronstedt, les zéolites étaient considérées à peu près comme des curiosités à cause de leurs propriétés étranges. Aujourd'hui, dans ce terme on comprend une famille de plus de 60 minéraux naturels, dont 6 capables de former des dépôts importants dans les roches sédimentaires : analcime, chabazite, clinoptilolite, erionite, mordenite et phillipsite (Di Renzo & Fajula, 2005). Le terme comprend aussi une série de minéraux synthétisés en laboratoire, dont la grande partie sans correspondants en nature.

Pendant à peu près 200 ans les zéolites sont restées presque des curiosités pour les laboratoires de minéralogie. Pour les géologues de l'époque les zéolites ne sont que des minéraux qu'on trouve fréquemment associés aux basaltes sous forme de cristaux isolés, mais en faible quantité. L'intérêt vers ces minéraux se réveille vers la moitié du XIX^e siècle, quand on découvre que la perte d'eau des zéolites est un phénomène réversible, et qu'elles peuvent être soumises à des cycles apparemment sans fin d'hydratation et déshydratation (Damour, 1840). En fait, ce que Cronstedt ne pouvait pas savoir à son époque, c'est que les pores et les cavités des zéolites ont une dimension comparable à celle des molécules, avec un diamètre compris entre 0,3 et 1,5 nm, et que les molécules peuvent être adsorbées par le minéral en s'installant dans ces cavités. A la même époque on découvre les propriétés liées à l'échange ioniques des zéolites et on commence à envisager leur exploitation commerciale. En plus, on découvre qu'il est possible de les synthétiser en laboratoire. Vers la fin du XIX^e siècle, suite à l'observation de la forte adsorption de liquides organiques par des zéolites déshydrates, on commence finalement à parler de la zéolite comme d'un matériel poreux avec une structure semblable à celle d'une éponge. Au début du XX^e siècle on assiste à la première forme d'exploitation commerciale des zéolites : leur capacité d'échange ionique est utilisée pour l'adoucissement des eaux sur une grande échelle (Masters & Maschmeyer, 2011).

En 1925 on s'aperçu que la zéolite peut agir comme une sorte de tamis moléculaire (Weigel & Steinhoff, 1925). En fait, un cristal de chabazite déshydraté est capable de séparer les molécules de gaz sur la base de leurs dimensions : une fois que l'eau a été enlevée de pores, seulement les molécules ayant des dimensions appropriées peuvent s'installer dans les cavités de la chabazite, les autres sont trop grandes et restent dehors.

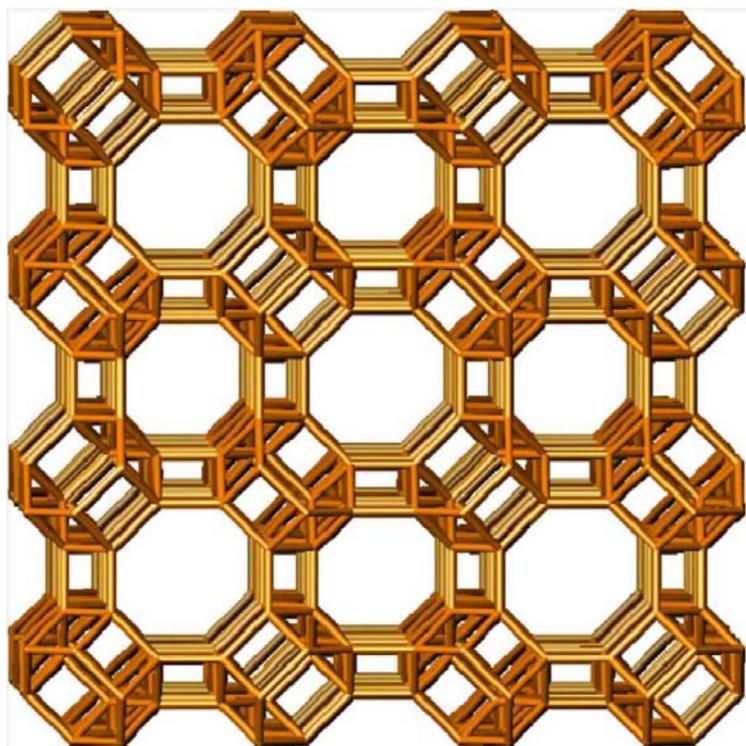


Figure 56 – Structure moléculaire de l'analogue synthétique de la chabazite (Masters & Maschmeyer, 2011).

Les pores de la chabazite ont un diamètre inférieur à 0,5 nm et permettent au minéral d'absorber des petites molécules telles que l'eau, le méthanol et l'éthanol, tandis que les grandes molécules organiques comme celles de l'acétone et du benzène n'arrivent pas à y s'installer.

À la moitié du XX^e siècle, les zéolites ont été classifiées en trois classes principales sur la base de leurs propriétés d'absorption (Barrer, 1949). La première classe regroupe les zéolites capables d'absorber rapidement des petites molécules comme le méthane et l'éthane, mais aussi d'autres hydrocarbures mais plus lentement. Cette classe comprend l'analcime, la gmelinite et la chabazite. En particulier, la chabazite doit ses propriétés à la présence dans sa structure cristalline de canaux circulaires ayant un diamètre de 0,38 nm (Dent & Smith, 1958). La deuxième classe regroupe les zéolites qui absorbent lentement le méthane et l'éthane mais qui sont incapables d'absorber les paraffines. De cette classe fait partie la mordenite, caractérisée par la présence dans sa structure de deux types de canaux ellipsoïdaux ayant respectivement les dimensions de $0,7 \times 0,65$ nm et de $0,57 \times 0,26$ nm (Meyer, 1961). La troisième classe comprend les zéolites capables d'absorber

seulement des petites molécules ou des atomes tels que l'oxygène et l'azote, comme par exemple la Ca^{2+} mordenite.

Les zéolites peuvent aussi être distinguées sur la base de leur composition chimique en utilisant le rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, c'est-à-dire l'abondance d'aluminium comparée à celle du silicium. Par exemple, la mordenite a un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5$ pendant que la chabazite est bien plus riche en aluminium ayant un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2$. Des zéolites synthétiques sont très riches en aluminium pouvant atteindre un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$. La quantité d'aluminium ne peut pas dépasser celle du silicium, donc le rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ne peut pas descendre au-dessous de 1. Ce fait est expliqué par la « règle de Lowenstein » : deux atomes d'aluminium ne peuvent pas être liés à un atome d'oxygène à travers un lien pontant (Lowenstein, 1954), au contraire du silicium.

Les zéolites riches en aluminium possèdent un comportement acide. Dans les zéolites, l'aluminium (trivalent) substitue le silicium (tétravalent) dans les groupes anioniques tétraédriques de la structure cristalline. Cette substitution comporte un débalancement de charges électriques, qui viens d'être satisfait à travers l'incorporation d'autres cations dans la structure cristalline : un cation pour chaque atome d'aluminium si le nouveau cation est monovalent ; un cation chaque deux atomes d'aluminium s'il est divalent etc. À cause des échanges ioniques, ces cations peuvent être substitués par des protons, donnant l'origine à des solides à comportement fortement acide selon le principe de Brønsted-Lowry. En plus, la présence des nombreuses charges électriques présentes à l'intérieur des pores peut expliquer la nature hydrophile des zéolites observées par Cronstedt (Masters & Maschmeyer, 2011).

Aujourd'hui on sait que les zéolites sont très abondantes dans certaines roches sédimentaires. Mais dans la première moitié du XX^e siècle les zéolites étaient encore considérée des minéraux rares, présentes un peu partout dans les cavités et les fractures des basaltes mais en quantité globalement faibles. Evidemment, avant la découverte de l'abondance des zéolites naturelles, l'homme a pensait que pour avoir des quantités de zéolites suffisants pour des applications commerciales, il doit réussir à le fabriquer lui-même. Dans le XX^e siècle des grands efforts ont été fait pour réussir à synthétiser en laboratoire des matériaux avec des propriétés similaires à celles des zéolites naturelles. La capacité de production des zéolites artificielles, avec beaucoup entre elles sans des équivalents naturels, a évolué avec succès au même temps que l'amélioration des moyens technologiques capables de révéler la vraie structure cristalline des zéolites (diffractométrie aux rayons X, TEM, spectroscopie MAS NMR, spectrométrie EXAFS).

Les premières zéolites synthétisées dans les années '50, nommées « zéolite A » et « zéolite X », étaient très riches en aluminium avec un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ proche ou égal à 1 (Reed & Breck, 1956 ; Breck *et al.*, 1956). Grâce à leurs excellentes propriétés absorbantes, elles sont utilisées encore aujourd'hui comme des absorbants industriels très efficaces. Cependant, ces zéolites subissent une perte progressive de leurs propriétés absorbantes car des échanges ioniques provoquent une extraction progressive d'aluminium de leur structure. Avec le progrès de la science et de la technologie chimique, les chercheurs ont réussi à produire des zéolites synthétiques avec un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ de plus en plus réduit et donc un contenu en silice de plus en plus important. Au fur et à mesure que le rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ baissait, on enregistrait une amélioration et une stabilisation de propriétés telles que l'absorption. En 1954 naît la « zéolite Y », caractérisée par un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,43$ et une stabilité bien supérieure. Ensuite il y aura la production de zéolites avec un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 10$, comme la ZSM-5, nommée « *high-silica* » *zeolite*. Ce type de zéolite, plus riches en silicium, a une charge électrique plus basse à l'intérieur des pores et par conséquent elle a une mineure tendance à absorber les molécules d'eau, c'est-à-dire elle vient à perdre son caractère hydrophile (Masters & Maschmeyer, 2011).

Les applications pratiques des zéolites synthétiques sont très nombreuses, grâce à leurs propriétés telles que l'absorption différentielle, l'échange ionique, le comportement acide et l'effet catalyseur à l'état solide. Des douzaines de différents types de zéolites ont été synthétisés et employés avec succès dans différents secteurs industriels, par exemple dans la production de détergents. À cause de la grande surface d'échange due à leur structure riche en cavités microscopiques, des zéolites synthétiques telles que la ZSM-5 sont des composantes essentielles des catalyseurs solides (Rabo & Schoonover, 2001). Les catalyseurs solides sont utilisés à partir de 1959 dans le raffinage des hydrocarbures pour élever le nombre d'octanes des essences. Dans les dernières années, les efforts ont été dirigés vers la production de zéolites avec de pores plus grands, pour tamiser des molécules d'hydrocarbures encore plus grandes et complexes.

Les zéolites naturels revêtent un rôle important dans l'étude de l'altération des verres volcaniques parce qu'elles sont très souvent associées aux basaltes sur le terrain. Ils se trouvent sous forme de cristaux sur les laves en coussins mais aussi dans les couches d'altérations qui recouvrent les verres naturels anciens. La présence des zéolites dans les couches d'altération des basaltes témoigne leur âge et leur état avancé de l'altération.

Des hyaloclastites islandais sous-glaciaux ayant un âge jusqu'à 4 millions d'années ont été étudiés par Le Gal *et al.* en 1999. Les grains des roches plus jeunes d'un million d'années environ présentent une couche anisotrope et microporeuse de smectite qui se forme après la dissolution

totale du verre (Figure 57 a). Dans le cas des roches plus âgées (3 ou 4 millions d'années environ), les espaces entre les grains sont remplis en manière compacte par des zéolites, notamment par de la chabazite, de la phillipsite et de l'analcime, parfois associées à de la calcite.

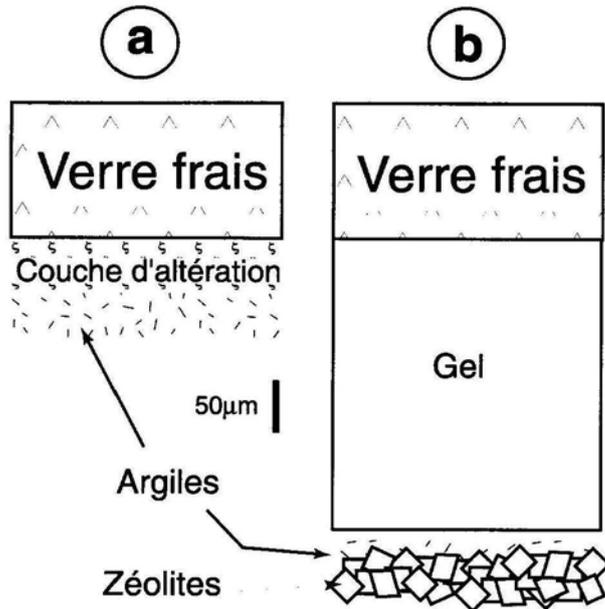


Figure 57 – Schéma des produits d'altération qui entourent des grains de verres islandais. Les échantillons plus jeunes d'un million d'années (a) montrent une couverture argileuse tandis que les échantillons le plus vieux (3 ou 4 millions d'années) (b) sont entourés par un couche de gel hydraté associé à des zéolites (Le Gal *et al.*, 1999).

La zéolite est toujours associée à une couche épaisse d'un gel d'altération isotrope et amorphe, riche en H_2O , fortement appauvri en Na et faiblement en Ca (Figure 57 b). Le gel se forme *in situ* grâce à l'hydrolyse du verre suivie par la condensation des éléments formateurs du réseau. Les taux d'altération estimés pour les verres les plus anciens est environ 650 fois plus basses que ceux relatifs aux échantillons sans zéolites : ces valeurs aussi basses ont été attribués précisément aux zéolites, qui vont constituer une barrière contre la diffusion des éléments pendant les processus d'altération. La présence des zéolites mène les auteurs à supposer la mise en place d'un mécanisme double de précipitation des minéraux secondaires : une dissolution initiale congruente du verre avec précipitation de minéraux argileux, suivie d'une dissolution sélective à partir du moment où il y a la précipitation des zéolites et par conséquent l'instauration de la barrière qui empêche la diffusion des éléments. Les zéolites sont naturellement munies de micro-canaux qui permettent l'hydratation du verre et l'échange de cations tels que le Na et le Ca. Elles agissent comment une barrière qui limite la dissolution du verre et rende la dissolution incongruente voir sélective, et permet la formation de la couche de gel ayant une action protectrice vers le verre (Le Gal *et al.*, 1999).

La précipitation des zéolites a été observée pendant des expériences conduites sur l'altération des verres nucléaires. Mais dans ce cas-là les chercheurs ont obtenu des résultats en contraste avec ce qu'on a affirmé peu avant : en effet ils ont constaté que la zéolite avait causé l'augmentation du

taux d'altération du verre. Cet effet a été attribué principalement à la consommation de silicium et aluminium pendant la précipitation des zéolites (Van Iseghem *et al.*, 1988 ; Strachan, 2001). Tout cela démontre que les zéolites ont un effet très important sur la cinétique de l'altération des verres, mais aussi que leur rôle effectif est encore loin d'être bien compris.

3.2.8. L'ALTÉRATION DES VERRES RHYOLITIQUES

La plupart des roches volcaniques de notre planète a un caractère basaltique parce que la plus grande quantité de magma sur la Terre est produite par les dorsaux océaniques. Par contre, le volcanisme rhyolitique est limité aux occurrences de la subduction ou des bassins d'arrière-arc.

Le verre rhyolitique est composé pour le 75% environ par de la silice, qui est un formateur de structure (« *network former* »). Dans le cas des verres volcaniques à composition rhyolitique (notamment de l'obsidienne), la profondeur de la pénétration de l'eau par diffusion à l'intérieur du verre est témoinnée par l'épaisseur de la couche perlitique (couche ayant une structure fragmentée en petites boules ou perles de quelques millimètres, séparées par des fissures courbes) (Marshall, 1961). D'après cet auteur, une couche de perlite ayant l'épaisseur de 5 μm se forme dans 100 millions d'années. Selon Friedman *et al.* (1966), la vitesse de formation de l'obsidienne est décrite par le « coefficient de hydratation », exprimée en $\mu\text{m}^2/1000$ ans. La profondeur x de pénétration de l'eau dans le verre, exprimée en μm , est donnée par l'expression $[x^2=k \cdot t]$ où k est le coefficient de hydratation et t est le temps exprimé en milliers d'années. Pour les mêmes verres de Marshall, Friedman propose un coefficient d'hydratation de 0,4 $\mu\text{m}^2/1000$ ans à 5°C. Cette vitesse est probablement encore sous-estimée. Plus récemment, pour les basaltes de dorsale atlantique, à une température de 0°C, une vitesse d'altération de 2-4 $\mu\text{m}/1000$ ans a été proposée (Hekinian & Hoffert, 1975).

L'interaction entre un verre et une solution est caractérisée par des réactions chimiques avec transport de masse. Les processus qui ont lieu le plus fréquemment sont l'échange ionique, l'hydrolyse du réseau vitreux et la précipitation de phases secondaires. Dans le long terme et dans des conditions proches à la saturation, la précipitation des phases secondaires est le processus prévalent. Par contre, dans le court terme où dans des conditions de sous-saturation où l'altération reste faible, l'échange ionique et l'hydrolyse sont les processus les plus communs (Hench *et al.*, 1986). A des basses températures le verre est instable et réagit avec l'eau pour se dissoudre partiellement et pour précipiter des phases secondaires cristallines et amorphes. Dès que le verre

entre en contact avec l'eau, les ions H^+ et H_3O^+ commencent à se diffuser dans le verre. Le Na est le premier élément relâché en solution, et sa provoque l'augmentation de l'alcalinité de la solution et donc de la valeur du pH. Quand le pH arrive à 10 environ commence la réaction de déprotonation de l'acide monosilicique et donc le relâche d'ions de Si en solution. La perte de Si cause l'affaiblissement du réseau vitreux et l'augmentation de la solubilité du verre. Le taux de dissolution des silicates et du verre silicaté est donc contrôlé par la valeur du pH (Figure 58) duquel dépend le relâche en solution des espèces qui forment le réseau vitreux (Brady & Walther, 1989). L'altération du verre volcanique mène typiquement à la formation de smectite, qui peut former une série de couches superposées. La smectite se dépose aussi sous forme de flocons argileux qui peuvent se disposer comme des particules isolées ou des agrégats (Fiore *et al.*, 2001).

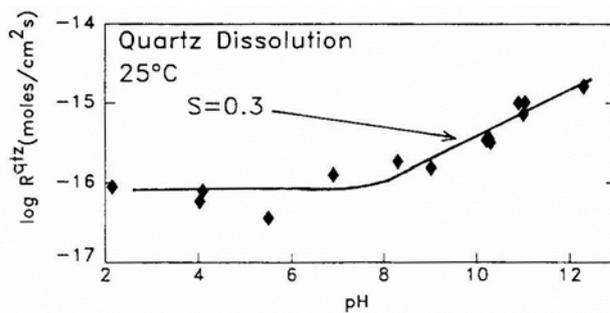


Figure 58 – Taux de dissolution du quartz en fonction du pH (Brady & Walther, 1989).

La composition de l'obsidienne est équivalente à celle des verres riches en silice utilisés dans le stockage des déchets nucléaires (Rani *et al.*, 2010). Les altérations expérimentales peuvent alors aider à modéliser le comportement du verre à long terme. Rani *et al.* (2010) ont effectué des expériences de lixiviation sur des poudres de verres naturels ayant une composition rhyolitique (obsidienne), collectés en Inde. Les verres ont été altérés à 300°C à un pH compris entre 7 et 10, pour une durée maximale de 64 heures.

La perte de masse du Na et du K a été mesurée. A la fin des expériences, de la smectite été déposé à la surface des grains (Figure 59). La smectite a formé deux types de structures à la surface des grains de verre. Le premier type est composé par des lamelles courbes de matériel ayant un aspect argileux qui recouvrent complètement la surface des grains. Le deuxième type de structure est formé par des flocons de matériel argileux qui peut rester isolé à la surface du grain où former des agrégats et des rosettes. Selon les auteurs cette deuxième structure est typique de la smectite. Le nombre des lamelles été proportionnel à la durée de l'expérience, et leurs composition chimique est proche de celle du verre. A des températures d'altération de 300°C, après quelques semaines d'altération on assiste à la précipitation de zéolites telles que de l'analcime, couplée à une augmentation du taux de dissolution. L'augmentation de la dissolution est due au fait que la

précipitation des phases secondaires provoque le baissement de la concentration de certains éléments en solution, et donc une reprise de la lixiviation.

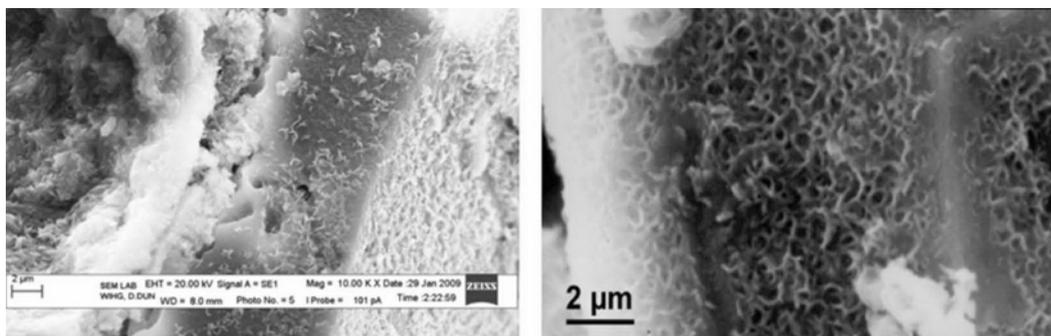


Figure 59 – Lamelles de smectite à la surface des grains d’obsidienne. Elles montrent une texture à mosaïque qui recouvre entièrement la surface du grain (Rani *et al.*, 2010).

Dans le cas des expériences menées par Rani *et al.* (2010), ce procédé de dissolution/précipitation contrôle la concentration de l’aluminium et du silicium, qui vont s’installer dans les phases secondaires où ils sont détectés par les spectromètres. En conditions d’altération proches à l’équilibre (c’est-à-dire avec un rapport S/V élevé), le relâche globale d’éléments dans la solution augmente, et au même temps augmente aussi le pH de la solution. L’augmentation du pH est due en premier lieu à la lixiviation du sodium, l’élément relâché le plus facilement, et en deuxième lieu au potassium, libéré en quantité inférieure. La précipitation de phases minérales déclenche à partir d’un pH supérieur à 8 (Rani *et al.*, 2010).

Le volcanisme des magmas riches en silice est souvent un volcanisme de type explosif, avec la production de grands volumes de matériel vitrifié et fragmenté. Ce matériel se dépose à la surface terrestre après avoir été éjecté dans l’atmosphère, ou ensuite à des coulées d’un mélange de phases solides, liquide et gazeuses à très haute température qui descende à très grande vitesse le long des flanc des volcans. Les produits du volcanisme rhyolitique s’altèrent facilement et sont souvent dévitrifiés en minéraux argileux et zéolites (Schmincke, 1998).

Un des phénomènes typiquement associés aux verres rhyolitiques est la dévitrification spontanée du réseau silicaté. Ce processus est à l’origine d’une texture très commune dans les verres rhyolitiques nommée texture sphérolitique, caractérisée par la présence de petites masses sphéroïdales cristallines à structure fibroradiée, dispersées dans la pâte vitreuse des obsidiennes. Ce phénomène est destiné à évoluer jusqu’à la transformation de la masse vitreuse en une masse totalement cristalline. Gimeno (2003) a étudié des obsidiennes récentes de Lipari (Îles Éoliennes) provenant de la coulée des Rocche Rosse, et d’autres obsidiennes paléozoïques provenant de la Sardaigne afin de comparer les effets de la dévitrification sur des produits ayant un âge très

différenciée. Dans l'échantillon macroscopique des obsidiennes éoliennes la dévitrification est à peine visible, elle se manifeste sous forme de minuscules tâches rondes blanchâtres ayant un diamètre inférieur au millimètre, disposées dans la masse noire vitreuse parfois selon le sens de l'écoulement. Il s'agit de minuscules sphérolites de dévitrification, composées principalement par des cristaux de K-feldspaths et par des phases de la silice, disposés selon une structure radiée. Les produits provenant de la Sardaigne présentent aujourd'hui une dévitrification presque totale, avec la transformation en une masse holocristalline à prévalent texture sphérolitique superposée à une structure porphyrique hypocristalline préexistante. La pâte montre une texture de faiblement à totalement sphérolitique. Les sphérolites ont grandi en englobant parfois les phénocristaux de feldspaths et de quartz en formant parfois une texture micro-poecilitique. Quelques sphérolites se sont développées à l'intérieur des vacuoles laissés par le dégazage.

Les sphérolites de K-feldspath présents dans les verres rhyolitiques se forment à la suite d'une dévitrification successive aux phénomènes éruptifs. Cependant, elles peuvent se former pendant les processus de cristallisation à haute température (McArthur *et al.*, 1998) et il n'est souvent pas facile de distinguer les deux processus. Les sphérolites des obsidiennes éoliennes sont disposées souvent selon le sens de l'écoulement de la lave le long de bandes qui ne présentent pas aucune différence du point de vue chimique. Cela suggère que les sphérolites se sont formés après la mise en place de la lave, autour de corpuscules faisant fonction de nucleus de dévitrification (Gimeno, 2003). Dans le cas des rhyolites éoliennes, les centres de nucléation sont constitués par des minuscules cristaux de quartz idiomorphes (Figure 60), presque invisibles au microscope polarisant, tandis que les sphérolites des roches sardes se sont formées en correspondance des vacuoles dues au dégazage du magma.

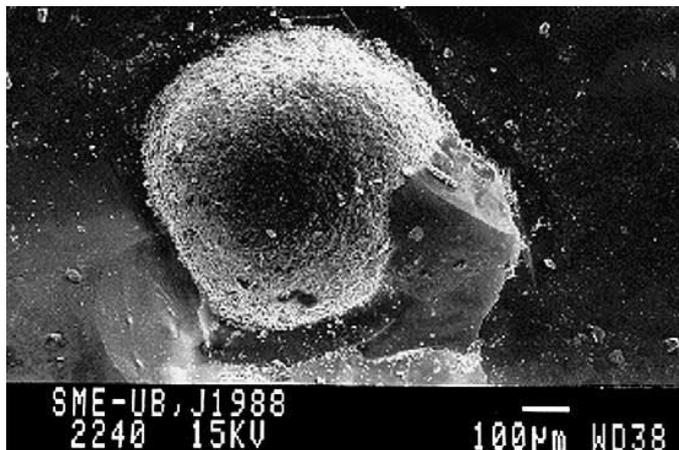


Figure 60 – Obsidienne de l'île de Lipari : nucléation d'une sphérolite de dévitrification en correspondance d'un cristal idiomorphe de quartz (Gimeno, 2003).

3.3. LES VERRES SYNTHÉTIQUES

Une vaste gamme de verres synthétiques sont produits aujourd'hui pour être utilisées dans plusieurs applications pratique, et plusieurs entre ces applications nécessitent d'une connaissance approfondie par rapport au comportement à long terme des verres. Par exemple, la durabilité des verres dans le long terme est fondamentale pour stocker efficacement les déchets radioactifs vitrifiés dans leur état initial pendant les milliers d'années nécessaires à la désintégration des radionucléides. Les moyens à disposition des scientifiques pour étudier l'altération des verres sont : 1) l'altération expérimentale produite en conditions contrôlées en laboratoire ; 2) la modélisation pour transférer sur le long terme les résultats de l'expérimentation ; 3) l'étude des verres volcaniques naturels âgés de plusieurs milliers d'années sur lesquels vérifier l'efficacité de la modélisation théorique.

Dans la modélisation des processus d'altération du verre il faut tenir en compte que la prédiction du comportement du verre dans le long terme ne peut pas être basée simplement sur l'application en laboratoire des lois physico-chimiques et sur l'interprétation des résultats. Du point de vue de la complexité des processus environnementaux, le milieu de stockage des déchets vitrifiés peut être comparé au milieu de formation des verres naturels. En effet, l'environnement naturel est très complexe et il est basé sur l'interaction de plusieurs facteurs interconnectés : variation des climats, action de l'eau, nature des solutions, phénomènes de co-précipitation ou d'absorption à la surface des matériaux etc. Pendant la modélisation il faut tenir compte de tous ces effets.

La compréhension des mécanismes à la base de l'altération des verres permet d'avancer dans la conception de nouveaux matériels ayant une résistance chimique améliorée. Mais il s'agit d'un sujet très complexe parce que le taux de dissolution du verre dépend fortement de sa composition chimique. Par exemple, une teneur de zirconium supérieur au 15% augmente fortement la résistance du verre à l'action de l'eau pure et des alcalins, en le rendant apte sous forme de fibres au renforcement des ciments (Gao *et al.*, 2003).

Les déchets nucléaires sont aujourd'hui englobés dans des verres synthétiques, appelés « verres nucléaires ». En France, les sites de stockage des déchets nucléaires vitrifiés sont prévus en souterrain dans des formations argileux, donc imperméables, afin de limiter le contact entre les déchets et les eaux circulantes dans le terrain (Gaucher *et al.*, 2004). Pour isoler les matériaux radioactifs c'est prévu l'emploi de trois différents barrières de retenue (« *containment barriers* ») qui entourent les déchets vitrifiés : 1) un conteneur interne en acier inoxydable ; 2) un conteneur en acier au carbone ayant une épaisseur de 55 mm ; 3) une couche externe d'argilite (Frugier *et al.*,

2008). Le risque d'altérabilité des verres nucléaires est lié à des phénomènes d'auto-rayonnement de la part des substances radioactives vitrifiés, mais aussi au contact avec les eaux circulantes, vu leur stockage dans des sites souterrains très humides (Vernaz, 2002).

Le verre utilisé en France pour la vitrification des déchets nucléaires est un verre du type R7T7, notamment la variété particulièrement inactive nommée SON68. Les composants plus abondants sont SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O . La composition des verres nucléaires produits dans l'établissement de La Hague se trouve à l'intérieur de la gamme spécifiée par AREVA (groupe industriel français du secteur de l'énergie spécialisé dans les métiers du nucléaire et des renouvelables). La composition du verre doit en garantir l'homogénéité, la stabilité thermique, les conditions de cristallisation et la durabilité chimique (Frugier *et al.*, 2008). Vu l'énorme intervalle de temps nécessaire à la décadence des radionucléides trappés dans le verre, la reproduction de l'altération dans les laboratoires est impossible. Le seul moyen pour évaluer la résistance à long terme du verre nucléaire est la modélisation du comportement de la structure vitreuse et des radionucléides dans le temps et la comparaison des résultats avec l'altération des verres naturels anciens. La modélisation est effectuée dans un cadre combiné de phénomènes chimiques et hydrauliques puisque dans le site de stockage le verre pourrait entrer en contact avec l'eau qui circule dans le terrain. Donc il faut tenir en compte l'existence d'autres composants dits « *nearfield materials* », c'est-à-dire de tous les éléments de l'environnement naturel du site qui peuvent réagir avec le matériel stocké.

Selon Vernaz (2002), l'altération à long terme du verre nucléaire comporte trois différents processus qui agissent au même temps :

- 1) Dès que le verre entre en contact avec la solution, l'eau commence à diffuser dans le verre, et les ions H_3O^+ sont échangés avec les cations alcalins du verre. Cet échange ionique est très intense au départ, pour devenir rapidement négligeable. Une couche de verre hydraté vient se créer à l'interface verre/solution. Le taux de dissolution dépend du temps selon une loi du type $t^{1/2}$, c'est-à-dire que l'intensité de la dissolution varie selon \sqrt{t} .
- 2) Dissolution presque congruente du verre à cause de l'hydrolyse des liens entre l'oxygène et les métaux des oxydes formateurs de structure. La réaction classique qui décrit cette phase est l'hydratation de la silice avec la formation de l'acide orthosilicique qui passe en solution ($\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$), mais d'autres éléments tels que Al, Ca, Na etc. passent en solution. A cette phase correspond le « taux d'altération initiale » du verre, qui reste inaltéré jusqu'à la formation d'une couche de verre hydraté qui baisse le taux d'altération grâce à son effet protectrice.

- 3) Une fois que la concentration des éléments passés en solution est devenue importante, une fraction des éléments du verre passés en solution forment une couche de gel amorphe à l'interface verre/solution. À des températures comprises entre 50° et 100°C le gel est le composant principal de la couche d'altération.

Selon Pèlerin *et al.* (2010), avec la poursuite de l'altération une couche de gel appauvri se forme à l'interface extérieure de la couche d'altération, en contact avec la solution. Si la température est inférieure à 150°C, des phases cristallines secondaires précipitent, notamment de phyllosilicates (Godon *et al.*, 1998).

Dans un système ouvert les éléments dissous du verre sont transportés et éloignés de l'interface verre/solution par la circulation des eaux, donc leurs concentration à l'interface n'atteindra jamais des valeurs suffisantes à interagir avec le verre en manière significative. Au contraire, dans un système fermé tel que les réacteurs du laboratoire, la concentration des éléments provenant de la dissolution du verre augmente graduellement dans la solution. Par conséquent, dans un système fermé, le taux d'altération dépend des éléments passés en solution et est influencé par la composition du verre (Frugier *et al.*, 2005). Dans un système fermé le taux d'altération initiale diminue progressivement jusqu'à une valeur résiduel qui reste stable à long terme. Cet effet est dû à la formation de la couche de gel à l'interface liquide/solide, qui a un effet protectif et empêche la diffusion des éléments les plus mobiles. La formation du gel est favorite par la présence simultanée en solution de Si et de cations tels qu'Al, Zr, Ca, Fe etc. Le taux d'altération du verre peut diminuer jusqu'à quatre ordres de grandeur par rapport au taux initial r_0 (Figure 61) (Vernaz & Dussossoy, 1992).

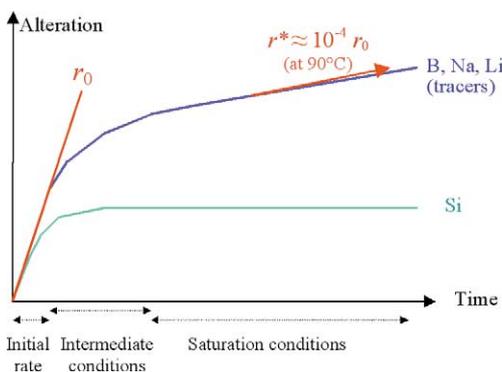


Figure 61 – Évolution du taux d'altération en fonction du temps pour le verre synthétique R7T7 altéré à 90°C sans renouvellement de la solution (Vernaz, 2002).

L'étude de l'altération des verres basaltiques naturels insérés dans des sédiments argileux (pélites) a une grande importance parce que ce système constitue l'analogie naturel des sites souterrains de stockage des verres nucléaires. En effet, dans ces sites on a prévu l'utilisation de barrières

argileuses conçues pour empêcher le contact entre les eaux circulantes dans le terrain et les déchets stockés.

Techer (1999) a étudié des verres appartenant à un basalte de l'Hérault en France, âgée de 1,4 millions d'années, intrus dans des argiles âgées de 258 millions d'années (Figure 62). Le taux d'altération apparente estimé par ces verres était compris entre 0,014 et 2,14 $\mu\text{m}/1000$ ans. Le taux initial d'altération de 473 $\mu\text{m}/1000$ ans a été calculé en supposant une dissolution du verre égal à $3,5 \times 10^{-3}$ g/m² par jour, une température d'altération de 25°C et une densité du basalte égal à 2,7 g/m³. L'auteur a assumé une erreur arbitraire de $\pm 50\%$ dans l'âge du verre pour tenir en compte l'incertitude sur le temps d'interaction effectif entre verre et solution, et une erreur arbitraire de -50% sur l'épaisseur de la couche de palagonite pour justifier des éventuelles endommagements de la couche d'altération pendant l'échantillonnage. Le taux d'altération résultant est comparé avec ceux d'autres verres basaltiques altérés par les eaux météoriques ou de percolation. En conclusion, dans le diagramme ces verres tombent parmi les autres verres altérés en absence d'argile. Par conséquent, les verres du Salagou sont sujets à une cinétique d'altération tout à fait comparable à celle des autres verres (Techer, 1999).

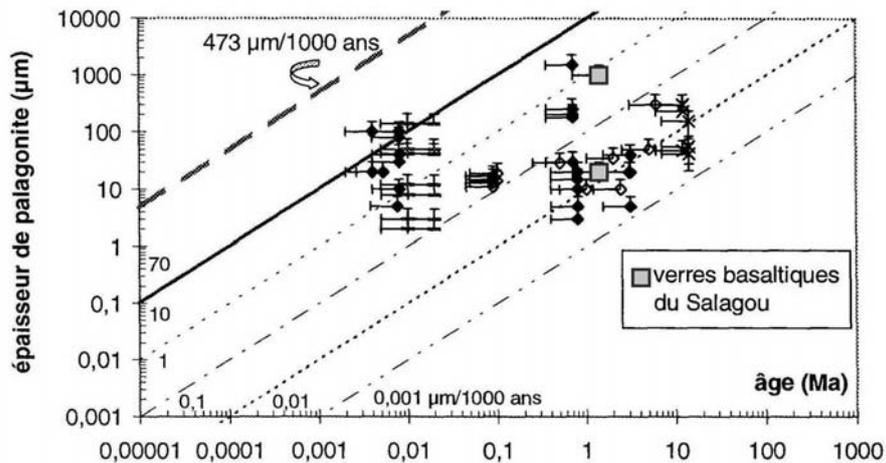


Figure 62 – Taux d'altération d'un verre basaltique du Salagou altéré en milieu péritique, exprimé comme le rapport entre l'épaisseur de la palagonite et l'âge du verre. Comparaison avec d'autres verres basaltiques altérés en absence d'argiles (modifié d'après Techer, 1999).

Les barrières en matériel argileux qui protègent les déchets nucléaires vitrifiés empêchent aux eaux de percolation d'enlever la silice du réseau vitreux. Mais l'altération du verre est encore possible à cause des mécanismes d'absorption et de diffusion du silicium à travers l'argile. Vernaz (2002) a calculé la fraction de verre altéré dans deux simulations de stockage avec une barrière argileuse protectrice, à une température de 50°C et un pH de 7,5. Dans le premier cas l'argile est traitée avec de la silice amorphe, donc elle est saturée en silice et l'adsorption est considérée négligeable. Dans le deuxième cas, l'argile n'est pas traitée donc elle a un coefficient d'adsorption de 0,03 m³/kg. Dans le cas de l'argile saturée en silice, le modèle a prédit que la fraction de verre altéré après

10 000 ans est comprise entre le 0,1 et le 0,5% (Figure 63, cas 2 et 3). Dans le deuxième cas, l'argile non traitée est caractérisée par une capacité d'absorption comparable au coefficient de diffusion du silicium dans l'argile ($D_g = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). Dans ces conditions, l'altération est très rapide et le 3% du verre est altéré après 3 000 ans. À partir de ce moment-là, la couche d'argile commence à se saturer en silice et à devenir protectrice ($D_g = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$), tandis que le taux d'altération baisse jusqu'aux valeurs de l'argile saturée en Si (Figure 63 cas 1). Malgré l'avancement de l'altération dans les deux cas, la durée de vie totale pour l'ensemble du matériel stocké laisse des grandes marges de sécurité : elle est évaluée dans l'ordre des dizaines de millions d'années (Vernaz, 2002).

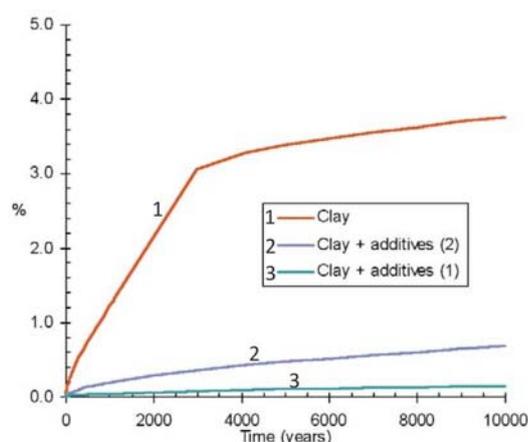


Figure 63 – Pourcentage de verre altéré en fonction du temps d'altération dans le cas de stockage avec utilisation d'une barrière protectrice en argile simple (1) ou en argile traitée avec des additifs (2 et 3) (modifié d'après Vernaz, 2002).

Le mécanisme de formation d'un gel d'altération à la surface du verre altéré n'est pas encore compris à fond. La formation du gel ne peut pas être expliquée à travers un simple mécanisme de précipitation d'espèces chimiques en solution car il y a toujours des fortes similarités chimiques entre le gel et le verre sur lequel il est déposé. L'origine du gel est donc strictement liée au verre. Une origine résiduelle ensuite à des phénomènes de diffusion qui ont éloigné certains éléments du verre est aussi à exclure : un verre résiduel se forme en présence d'une dissolution incongruente qui a lieu dans des solutions acides. Par contre, le gel ne se forme qu'en présence d'une dissolution congruente, donc en présence d'une solution neutre ou basique. Selon le modèle le plus accepté, le gel se forme alors par un réarrangement *in situ* des espèces hydratées dans des conditions éloignées de l'équilibre. Une altération dans l'eau pure mène habituellement à la formation d'un gel composé par des hydroxydes de fer, zirconium et terres rares. Au fur et à mesure que la teneur du Si en solution augmente, on assiste à la formation de silicates hydratés. Le gel est un matériel typiquement amorphe et poreux. Il est caractérisé par une densité faible, surtout du côté extérieur, tandis que la partie interne est plus compacte (Vernaz & Dussossoy, 1992).

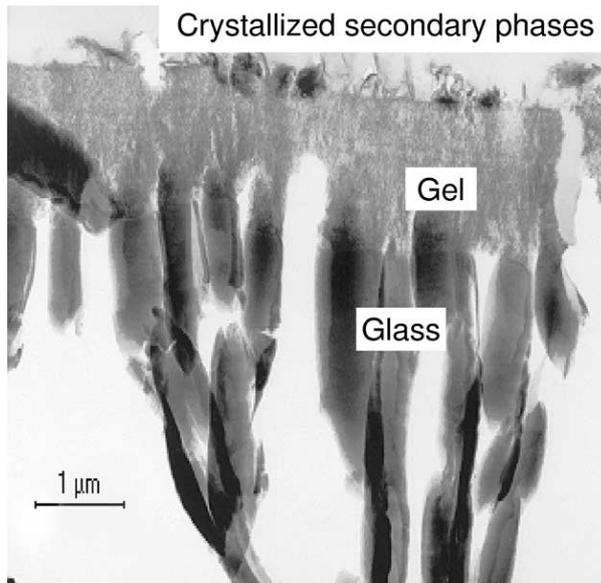


Figure 64 – Couche de gel formée à la surface d'un verre altéré (Vernaz, 2002).

En 2010, Pèlerin et ses collègues ont altéré des blocs de verre nucléaire SON68, une variante du verre nucléaire français de référence R7T7, très inerte du point de vue chimique (Puyou *et al.*, 1995). L'altération a été conduite en conditions statiques soit proches soit éloignée de la saturation, dans de l'eau pure à 90°C. Le rapport S/V des blocs été égal à 0,5 cm⁻¹ ; la durée des expériences a variée entre 3 heures et 7 jours. Le temps de lixiviation et les conditions d'altération ont une influence importante sur le développement de la couche d'altération. Dans des conditions de sous-saturation (éloignées de l'équilibre), des modifications importantes ont lieu à la surface de l'échantillon. Après trois heures à 90°C dans l'eau pure, la surface du verre est encore intacte (Figure 65).

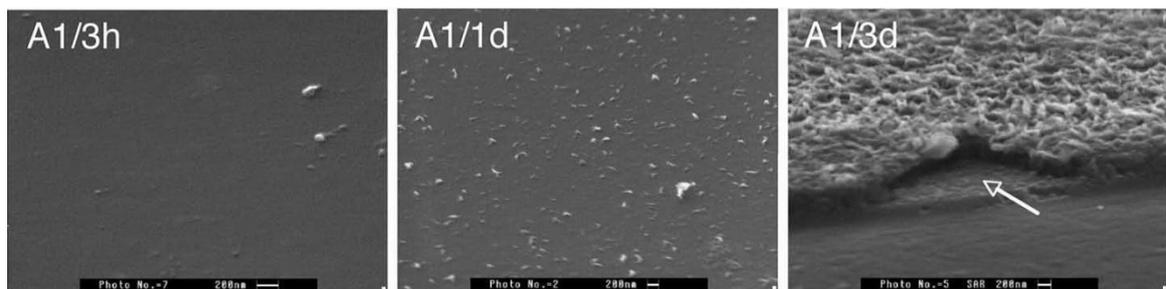


Figure 65 – Effets de l'altération expérimentale d'un verre nucléaire SON68 dans des conditions éloignées de l'équilibre (eau pure). Altération à 90°C en régime statique, S/V = 0,5. Les trois photos ont été prises après 3 heures, 1 jour et 3 jours respectivement du début de l'expérience (Pèlerin *et al.*, 2010).

Après un jour on remarque la présence de précipités épars de forme allongée ayant une épaisseur de 50-100 nm environ, coexistant avec des sphérules de Si. Après 7 jours des flocons de minéraux argileux précipitent sous forme d'une couche ayant une épaisseur de 500 nm. En-dessous des flocons se forme une couche granulaire de 200 nm d'épaisseur (flèche en Figure 65) qui contiens des

particules d'argile dispersées, notamment du Zn-serpentine, et des sphérules riches en éléments lourds tels que de lanthanides.

Dans des conditions proches à la saturation, la cinétique de la lixiviation est plus lente et la surface du verre ne montre pas des variations importantes. L'altération a été conduite par moyen de deux solutions différentes, ayant une saturation du Si égal respectivement à 40% et à 90%, et un pH initial égal à 9,3. La solution à 40% montre une cinétique de dissolution plus lente que celle des conditions loin de l'équilibre. Après 7 jours il n'y a que la présence de précipités épars de forme allongée et des sphérules de Si, similaires à ceux de l'altération éloignée de l'équilibre après 1 jour. La solution saturée en Si au 90% n'a pas provoqué aucun changement significatif à la surface de l'échantillon (Pèlerin *et al.*, 2010).

La variation de la concentration de certains éléments à la surface du verre en fonction du temps d'altération a été déterminée grâce à l'analyse de l'intensité des pics de la XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) (Figure 66). La concentration du B et du Na à la surface du verre a diminué constamment pendant l'avancement de la lixiviation dans toutes les conditions expérimentales (sous-saturation ou proximité à la saturation), jusqu'à leur disparition après 7 jours d'expérimentation. La concentration du Si et de l'Al est diminuée pendant le premier jour d'altération, probablement à cause de la précipitation des minéraux argileux. Ensuite la concentration des deux métaux est augmentée, notamment celle de l'Al qui a dépassé la concentration qu'il avait au départ.

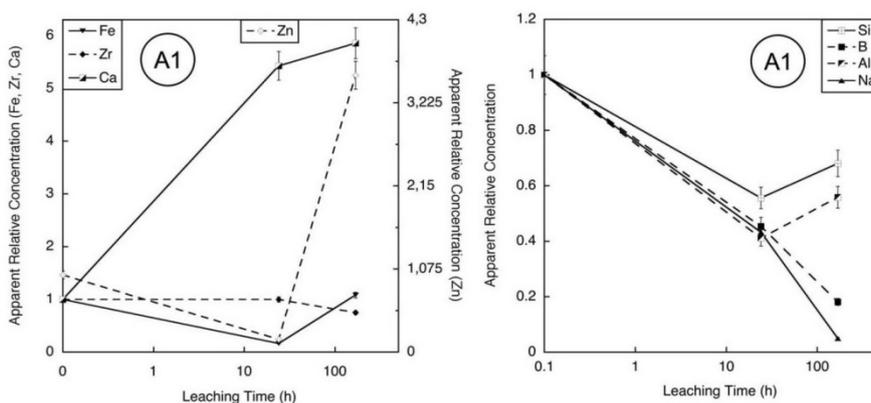


Figure 66 – Évolution de la concentration des éléments en fonction du temps d'altération à la surface du verre SON68. Verre altéré à 90°C en régime statique dans l'eau pure, avec un rapport S/V = 0,5 (Pèlerin *et al.*, 2010).

La concentration du Ca dans des conditions de sous-saturation (eau pure) augmente fortement dans le temps, tandis que dans des conditions proches à la saturation elle montre un comportement irrégulier suivi par une diminution brusque. Dans des conditions éloignées de l'équilibre la teneur du Zr reste constante, puis après un jour il commence à diminuer faiblement. Par contre, en conditions proches à la saturation, la quantité de Zr augmente rapidement pendant

le premier jour d'altération pour retomber brusquement jusqu'à une teneur plus basse de celle initiale. Le fort enrichissement en Zr pendant le premier jour est causé probablement par la précipitation d'oxyhydroxydes. La diminution apparente qui a lieu successivement est un effet provoquée par la précipitation d'une phase solide à la surface de l'échantillon, probablement des phyllosilicates. La précipitation des minéraux argileux après le premier jour est témoignée au même temps par l'augmentation de la concentration du Si et de l'Al. En conditions de sous-saturation, le Fe diminue progressivement pour augmenter en manière décis à partir du deuxième jour d'altération. Par contre, en conditions proches à la saturation, le Fe augmente à partir de trois heures du début de l'expérience, probablement à cause de la précipitation des oxyhydroxydes de fer. À partir du deuxième jour, le Fe s'arrête à un niveau constant à cause de la reprise d'une dissolution modérée. Le Zn montre un enrichissement constant dans toutes les deux conditions d'altération (sous-saturation et proximité à la saturation). En conditions de sous-saturation, le comportement du Zn est similaire à celui du Fe sauf que son augmentation à partir du deuxième jour est beaucoup plus importante. Probablement l'enrichissement en Zn est dû à la précipitation des minéraux argileux, qui sont des porteurs de Zn (Godon *et al.*, 1988).

Le phénomène de l'altération du verre n'est pas un processus qui intéresse seulement la surface externe du verre en contact avec la solution. Les parties internes du gel ou les couches profondes de verre hydraté sont aussi concernées par la dissolution et la diffusion, en constituant la source d'éléments solubles. Spalla *et al.* (2004) ont déjà observé que pendant des altérations expérimentales ayant une durée jusqu'à trois mois, la concentration des éléments en solution tels que le B, le Na et le Si diminue avec l'augmentation de la teneur du Zr dans le verre. Au même temps, avec l'avancement de la dissolution et l'augmentation des conditions de saturation, la couche de gel se modifie progressive jusqu'à devenir fine et dense à l'interface verre/solution. Les modifications de la couche de gel jouent un rôle essentiel dans la cinétique de la dissolution du verre.

La présence du Zr augmente la durabilité des verres borosilicatés. Si la solution est proche à la saturation, le Zr reste lié au réseau vitreux, en favorisant la durée de la structure silicatée à l'interface verre/solution. Par contre, dans des conditions de sous-saturation (éloignées de l'équilibre), il tend se recombinaison en formant des oxydes hydratés de Zr. Pendant l'altération, le comportement du Si est similaire à celui du Zr. Dans des conditions proches à la saturation il a la tendance à rester dans le réseau vitreux et à préserver la structure locale du verre. Au contraire, dans des conditions ouvertes (sous-saturation) la structure vitreuse se modifie et le Si participe à la formation de structures bidimensionnelles qui peuvent être considérées comme des précurseurs de

phyllosilicates. Le fer montre un comportement tout à fait différent : la structure locale du verre autour du Fe se modifie dans toutes les conditions à partir du début des expériences. Par conséquent, le Fe ne participe pas à la préservation de la structure vitreuse, mais il va plutôt former tout de suite d'autres phases telles que les oxydes de Fe hydratés. La composition de la solution en contact avec le verre influence la nature des phases qui se forment à la surface du verre, mais aussi la structure des couches d'altération amorphes au niveau moléculaire. En général, si l'altération a lieu dans des conditions de sous-saturation (rapport surface/volume bas et renouvellement fréquent de la solution), on assiste à la formation progressive d'une couche d'altération ayant une structure complexe à la surface de l'échantillon. Par contre, dans des conditions proches à la saturation (solution avec une quantité élevée de silicium), il n'y a aucune évidence de la formation d'une couche d'altération, et la structure du verre reste presque intacte, sauf autour du Fe où il y a des modifications remarquables. La connexion stable du réseau zirconsilicaté explique la durabilité du verre dans le court terme (Pèlegri *et al.*, 2010).

Pendant l'altération en conditions éloignées de l'équilibre des modifications importantes ont lieu dans la structure locale du verre autour d'éléments tels que le Si, le Fe et le Zr, et autour des groupes silicatés. L'étude de l'altération expérimentale des verres nucléaires tels que le SON68 a permis de mieux comprendre les modifications qui ont lieu à la surface des verres silicatés en général. À partir de quelques heures du début de l'altération, et dans toutes les conditions d'altération, la surface du verre commence à s'hydrater. Les molécules d'eau se diffusent dans la masse vitreuse donnant lieu à un échange ionique entre l'hydrogène de l'eau et les alcalins liés à des oxygènes non-pontants (« *non-bridging oxygen* ») du réseau vitreux. L'eau diffusée dans le verre cède un proton (ion hydrogène H^+) qui va s'installer au lieu du Na, lequel cesse de faire le compensateur de charge et passe en solution comme ion Na^+ . Le processus d'hydratation du verre est donc le responsable du taux de lixiviation initiale pendant l'altération. De plus, l'hydratation et l'éloignement des alcalins explique leur concentration faible à la surface du verre altéré (Pèlegri *et al.*, 2010).

Dans les verres silicatés riches en alcalins, le fer a une coordination 4 (tétraédrique) où la charge électrique locale est compensée par les alcalins (Weigel *et al.*, 2006 ; Weigel *et al.*, 2008). En effet, dans les verres qui ont un contenu en alcalino-terreux supérieur à celui des alcalins, comme les verres basaltiques naturels, la majorité du fer n'est pas en coordination tétraédrique car les alcalino-terreux ne peuvent pas participer à la compensation des charges électrostatiques du fer. L'hydratation du verre et la lixiviation des alcalins tels que le Na force le fer trivalent à changer son nombre de coordination : le fer tend à passer d'une coordination tétraédrique à une coordination 6

(octaédriques) (Kilinc *et al.*, 1983 ; Galois *et al.*, 2001). Le rangement structural du fer change à partir du début de l'altération, même si la surface du verre ne montre pas des modifications remarquables. La variation de la coordination du fer est suivie par la précipitation d'oxydes de fer hydratés. Des oxydes de fer hydratés ont été effectivement observés dans les phases initiales de l'altération des verres basaltiques (Figure 67) (Ehret *et al.*, 1986).

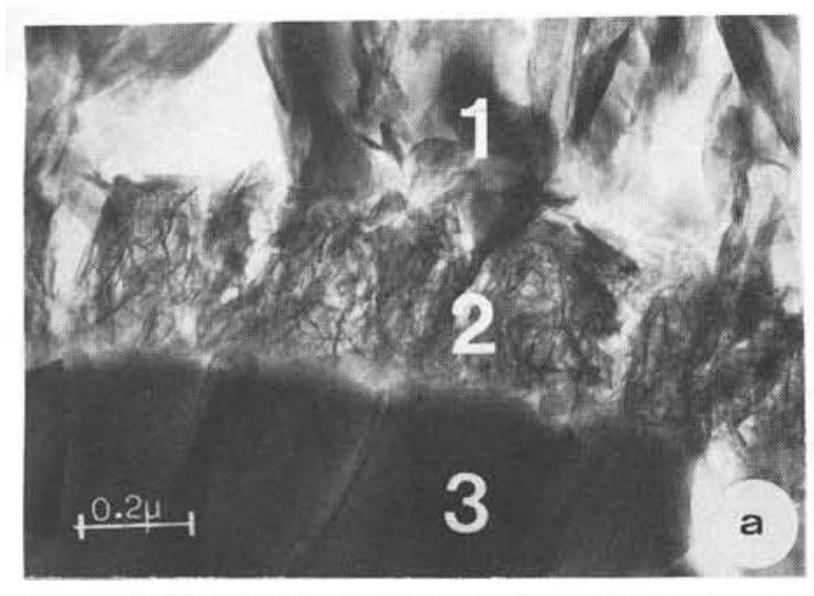


Figure 67 –
Microphotographie de la couche extérieure d'un verre basaltique altéré en eau de mer pendant 240 jours à 50°C. 1) cristaux d'hydrotalcite ; 2) couche fibreuse constituée par un mélange d'hydroxydes de Fe et Mg et de phyllosilicates faiblement cristallisés ; 3) verre intact (Ehret *et al.*, 1986).

Dans le verre non altéré le Zr présente un nombre de coordination égal à 6 (coordination octaédrique), et les octaèdres ZrO_6 sont liés avec les groupes silicatés par les sommets (Galois *et al.*, 1999 ; Ferlat *et al.*, 2006). La compensation de la charge électrostatique de l'oxygène liant le Zr et le Si est compensé par le Na. Mais pendant la lixiviation, le Na est éloigné du verre en provoquant une instabilité des charges électriques autour du Zr. Au contraire du fer, le Zr accepte aussi les alcalino-terreux tels que le Ca^{2+} , comme compensateurs de charge électrostatiques. Donc son rangement structural dépend fortement des éléments disponibles et des conditions d'altération (Cormier *et al.*, 2000).

Pendant une altération dans une solution proche à la saturation en Si, la structure du verre ne montre pas de changements importants. Evidemment, le place laissé libre par le Na lixivié a été occupé par le Ca^{2+} et ça explique l'augmentation apparente du Ca à la surface du verre altéré. De plus, le Ca est plus difficile à lixivier à cause de sa double charge électrique. Cela explique la majeure stabilité liée à la présence du Zr dans le réseau vitreux. Au contraire, dans le verre altéré en une solution sous-saturé en Si (concentration du Si inférieure à 45%), la structure du réseau vitreux montre des changements importants. La coordinence du Zr à la surface du verre passe de 6 à 7, et cela comporte une modification structurale du réseau vitreux car les polyèdres à

coordinance 7 partagent les arêtes avec les polyèdres voisins, tandis que les octaèdres partagent les sommets. Le changement de la coordinance du Zr commence dès le début de l'altération, et après 7 jours le 80% des sites du Zr ont désormais une coordinance 7. Au même temps, à la surface du verre se forme une couche d'altération stratifiée composée par un gel hydraté surmonté par une couche externe de phyllosilicates. La couverture progressive du gel explique la diminution apparente de la concentration du Zr à la surface du verre. Dans ces conditions de sous-saturations, la surface du verre s'appauvrit en Ca car il est lixivié. L'éloignement du Ca laisse des charges électrostatiques non compensées au niveau des oxygènes qui lient le Zr au réseau silicaté. Ces charges subissent alors une protonation, qui casse les liens avec le Zr et les tétraèdres silicatés. Le Zr libéré va alors former des oxydes hydratés de zirconium (Pèlerin *et al.*, 2010). Cela démontre que l'altération locale du verre dépend strictement des conditions d'altérations. En plus, l'altération de la structure locale du verre autour du Zr est plus tardive par rapport à celle autour du Fe, et cela confirme le rôle stabilisant du Zr dans les verres borosilicatés.

L'altération du verre borosilicaté est sélective et incongruente. Il s'agit d'un phénomène complexe, contrôlé par des processus tels que l'hydratation, l'hydrolyse, la dissolution et la formation du gel. Les différentes composantes du verre ont une relation complexe avec le réseau vitreux. Par exemple, les cations peuvent être des modificateurs de structure mais aussi des compensateurs de charge électrostatique (Cormier *et al.*, 2000). La compréhension de l'altération passe à travers la compréhension de ces relations et ces mécanismes.

En conditions de sous-saturation, l'altération du verre est contrôlée par un double mécanisme de dissolution et précipitation. L'hydratation du réseau vitreux commence à montrer ses effets après quelques heures du début de l'expérience. La protonation des liaisons entre l'oxygène et les cations provoque le relâche sélectif de nombreux cations modificateurs de structure tels que le Na et le Li, avec un enrichissement apparent en Si à la surface du verre. Au même temps, une certaine quantité de Fe et Zr lixiviés précipitent sous forme d'oxyhydroxydes. Le Fe et le Zr ont un comportement différent : le Fe modifie tout de suite sa configuration dans le réseau vitreux tandis que le Zr commence à modifier progressivement sa coordinance, qui passe de 6 à 7. Étant le Zn en coordinance 6 stable, la fraction de Zr qui maintient son coordinance octaédrique assure la stabilité du réseau vitreux et de sa liaison avec le gel d'altération. Le gel se forme grâce à la dissolution du réseau vitreux qui relâche des éléments tels que le Zr et le Fe, lesquels précipitent successivement sous forme d'oxyhydroxydes (Gin *et al.*, 2001b ; Pèlerin *et al.*, 2010).

Dans des conditions proches à la saturation, l'altération du verre est contrôlée par l'action combinée de l'hydrolyse et de la condensation. Dans ces conditions le réseau vitreux est soumis à

une dissolution congruente. Cela cause une concentration significative de Ca à l'interface verre/solution qui va compenser les charges électrostatiques du Zr, lui permettant de maintenir en place le réseau silicaté du verre. Au même temps, la mobilisation préférentielle des alcalins par rapport au Ca provoque un changement du nombre de coordination du fer qui favorise la formation de la couche de verre hydraté. Donc les espèces hydrolysées restent en place pour se condenser lentement jusqu'à la formation d'un gel riche en silice. Ce processus de réarrangement *in situ* ne nécessite pas de rééquilibre avec la solution lixivante. Le taux d'altération reste bas et la formation du gel est lente. La couche de gel est fine mais très compacte, et exerce un effet protecteur marqué (Cailleteau *et al.*, 2008). Tout cela ne correspond pas à un changement de la surface du verre, mais mène à la formation de la couche d'altération hydratée qui à la fois forme le gel pendant que la concentration des éléments dans la solution reste presque la même (Gin *et al.*, 2001b).

Quelques auteurs ont montrés que la présence du Zr dans les verres borosilicatés diminue leur résistance dans le long terme (Cailleteau *et al.*, 2008). En effet, la présence du Zr dans le réseau silicaté est suffisante à modifier la structure de la surface externe de la couche d'altération jusqu'à la formation d'une structure microporeuse typique du réseau cristallin des silicates de zircon. Pendant l'altération en conditions proches à la saturation, cette structure peut affaiblir le rôle protecteur de la couche d'altération et favoriser l'échange et la diffusion des ions tels que le Zr dans le long terme. Elle est composée par des canaux microscopiques occupés par des alcalins, des alcalino-terreux et des molécules d'eau. (Cailleteau *et al.*, 2008).

3.4. LES VERRES ET LES BACTÉRIES

Les roches volcaniques, notamment celles sous-marines, montrent une stricte relation avec les microorganismes. En effet, les recherches océaniques ont montré que les points d'émission en correspondance des dorsaux médio-océaniques pullulent de bactéries qui survivent grâce à l'oxydation du fer et des sulfures. D'autres bactéries vivent aux dépenses des verres volcaniques : le 90% du fer des basaltes est ferreux (Fe^{2+}) (Christie *et al.*, 1986) et ça constitue une source de substances chimiques à l'état réduit, disponibles à être oxydées par les bactéries. La présence des microorganismes est révélée par une série de biomarqueur qui peuvent être : des structures de corrosion souvent remplies par des minéralisations secondaires ; l'enrichissement en C, N, P et S associé aux structures de corrosion ; la présence de DNA associé aux structures de corrosion ; des verres volcaniques associés à des carbonates typiquement appauvris dans le rapport isotopique

$\delta^{13}\text{C}$ (Banerjee *et al.*, 2006). Les textures indicatives de l'activité biologique sont particulièrement communes dans les verres volcaniques, à cause de leur instabilité chimique. En effet, la série d'éléments mobilisés ensuite à l'altération des verres volcaniques sous-marins constitue une source de nourriture pour les microorganismes qui vivent au fond des océanes.

La reconnaissance de l'activité biologique des microorganismes aux dépenses du verre est plutôt tardive : en 1922 pour la première fois la détérioration des vitraux d'église est attribuée à l'action des lichens (Krumbein *et al.*, 1991). Thorseth *et al.* (1992) sont les premiers à reconnaître que les colonies de bactéries peuvent changer le pH de la solution et provoquer une dissolution localisée du verre (Figure 68). Furnes *et al.* (2001) partagent les traces de bioaltération en deux catégories : bioaltérations granulaires et bioaltérations tubulaires.

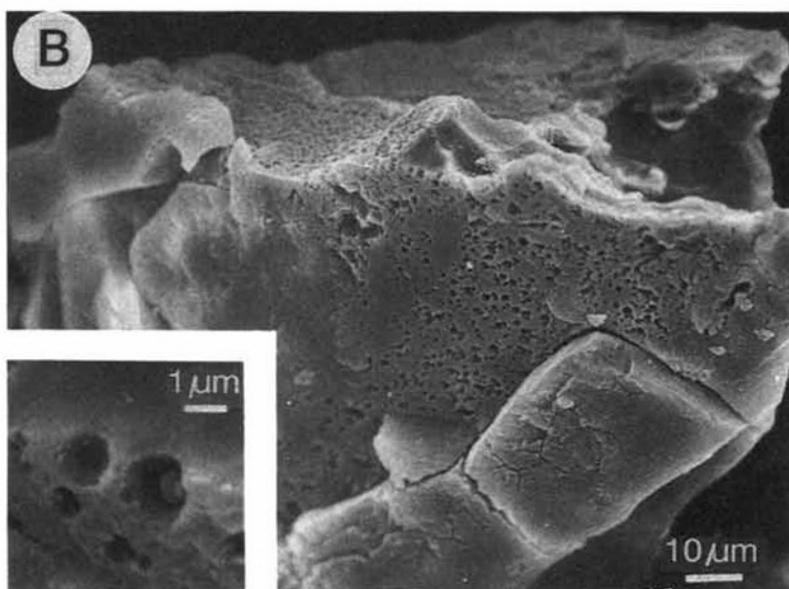


Figure 68 – Image au MEB de la surface d'un verre à composition olivine-tholéiitique montrant des nombreux trous créés par l'activité biologique. En bas à gauche un détail des vacuoles (Thorseth *et al.*, 1992).

Les bioaltérations granulaires sont constituées par de vacuoles sphéroïdales ayant des dimensions de l'ordre du micron, créés par une dissolution congruente du verre. Ils peuvent être seuls ou regroupés en petits groupes ou des agglomérations semi-sphériques de vacuoles. Ils se trouvent généralement le long des fractures du verre, distribuées dans les deux côtés des fractures, et sont souvent remplis par des minéraux authigènes tels que des argiles et des hydroxydes de fer. Les bioaltérations tubulaires sont beaucoup plus communes du premier type de bioaltération. Elles sont constituées par des tunnels excavés dans le verre frais (Figure 69). Les tunnels ont un diamètre de l'ordre de quelques microns et une longueur jusqu'à quelques centaines de microns. Ils sont excavés grâce à une dissolution congruente du verre à partir d'une fracture ou d'une vacuole. Souvent les tunnels s'éloignent de deux côtés d'une fracture en formant une bande large 50-100 μm environ, parfois associée à des bioaltérations granulaires. Les tunnels sont généralement droits,

mais ils existent aussi des tunnels tordus ou à spirale. Ils peuvent être lisses ou plissés, ou présenter une structure segmentée (Staudigel *et al.*, 2008).

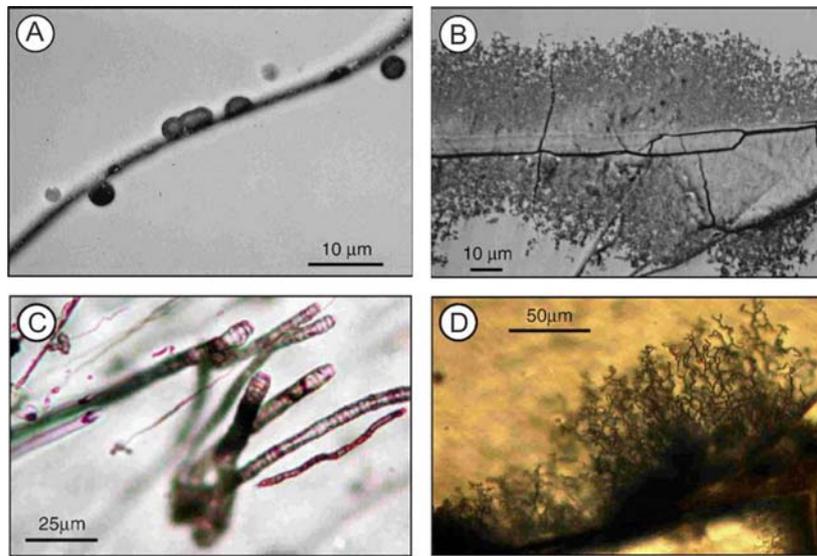


Figure 69 – Images MEB des bioaltérations granulaires (A, B) et tubulaires (C, D) des verres basaltiques. A) granules isolés le long d'une fracture ; B) agglomération des granules le long d'une fracture ; C) Détail des bioaltérations tubulaires ; D) tubules associés en bandes qui se départent d'une fracture vers les verres (modifié d'après Staudigel *et al.*, 2008).

Les verres basaltiques ayant des traces de bioaltération ont été trouvés partout dans le monde : dans toutes les laves en coussins, dans toutes les perforations, dans tous les environnements tectoniques et dans des laves de tous les âges et compositions, même dans les ophiolites et les ceintures de roches vertes (Staudigel *et al.*, 2006). La bioaltération est le type d'altération principale présente dans les premiers 250 m d'épaisseur de la croûte océanique, mais elle est présente jusqu'à 500 m de profondeur (Figure 70) (Furnes & Staudigel, 1999 ; Furnes *et al.*, 2001).

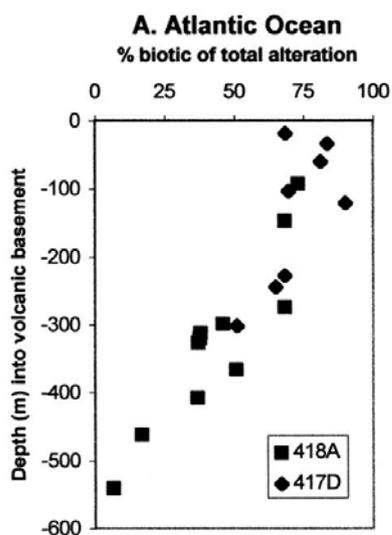


Figure 70 – Pourcentage de la bioaltération sur l'altération totale (altération biotique + abiotique) en fonction de la profondeur dans des échantillons provenant des forages de l'Océan Atlantique (Furnes & Staudigel, 1999).

La bioaltération a été retrouvée dans des environnements caractérisés par une température jusqu'à 80°C, mais la température la plus probable pour la formation de la bioaltération dans le basalte est de 15°C (Walton & Schiffman, 2003). Des phénomènes de bioaltération ont été trouvés sur des

basaltes de toutes les époques, mais l'absence des restes organiques des microbes ou de leur activité biologique a toujours empêché de déterminer l'âge de leur formation. Banerjee et al. (2007) ont retrouvé des bioaltérations tubulaires remplies par de la titanite (CaTiSiO_5) dans des basaltes australiens ayant un âge de 3,35 milliards d'années. Le contenu en uranium de la titanite a leur permis une datation radiométrique U/Pb du minéral, qui a fourni un âge de 3 milliard d'années environ (Archéen). L'âge de ces structures est très ancien, donc depuis des milliards d'années les bactéries qui utilisent les basaltes comme une source d'énergie vit dans les profondeurs de la croûte terrestre. Probablement, ces microorganismes ont eu un rôle important dans la naissance et la préservation de la vie, notamment en occasion des périodes de crise qui ont menacé la survivance de la vie sur notre planète.

Des expériences en laboratoire ont essayé de reproduire les phénomènes de bioaltération. La corrosion de la surface du verre, caractérisée par l'excavation de quelques petites cavités, commence après six semaines environ du début de l'expérience, pour devenir plus régulière après 3 mois (Thorseth *et al.*, 1995). Par contre, la bioaltération tubulaire n'a jamais été reproduite en laboratoire, probablement parce qu'il s'agit d'un processus extrêmement lent. Smits (2006) a étudié l'occurrence des bioaltérations tubulaires dans les cristaux de feldspaths, considérés des bons analogues des tubules des basaltes. Les cristaux font partie d'une série de sols bien datés ayant un âge comprise entre quelques siècles et 8 000 ans. L'étude a montré que les tubules sont absents dans les sols plus jeunes de 1 000 ans, par contre dans les sols plus vieux la quantité de bioaltération tubulaires montre une corrélation positive avec l'âge du sol (Figure 71). La conclusion de l'étude est que les bioaltérations tubulaires nécessitent d'un millier d'années environ pour se former, et cela peut expliquer pourquoi c'est difficile de l'obtenir en laboratoire.

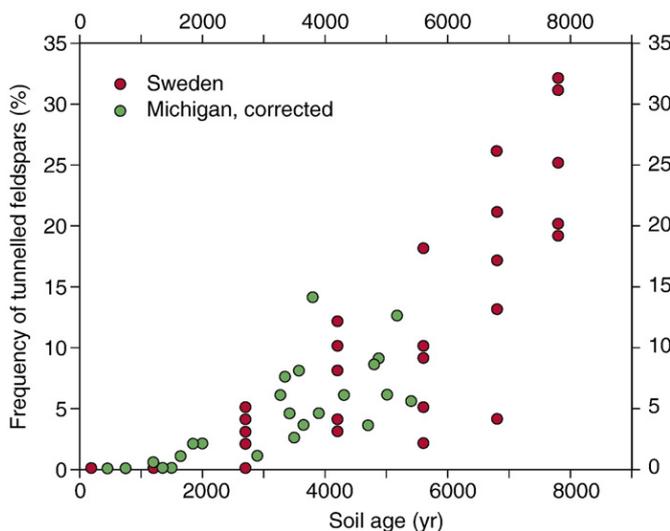


Figure 71 – Présence de bioaltérations tubulaires dans les cristaux de feldspaths de sols des États-Unis et de la Suède. Les sols plus jeunes de 1000 ans ne présentent pas aucun tunnel tandis que dans les sols ayant un âge supérieure à 1000 ans, le pourcentage des bioaltérations tubulaires montre une corrélation avec l'âge du sol (Staudigel *et al.*, 2008, modifié d'après Smits, 2006).

Bien que la liaison entre les basaltes sous-marins et les microbes endolithiques soit désormais reconnue, le rôle joué par les microorganismes dans l'altération des verres volcaniques en milieu marin est encore loin d'être bien compris, notamment en relation aux premières phases de la colonisation des basaltes en eaux profondes. L'incertitude est relative à quel type de basalte donne aux microorganismes pionniers les nutriments et les couples redox nécessaires à leur développement. Le verre basaltique contient des cations majeurs utiles à la croissance des bactéries : il s'agit de Ca, Mg, K et Fe réduit (Fe^{2+}) qui peuvent avoir la fonction de donneurs d'électrons pendant l'oxydation du fer. En plus, l'interaction entre les vivants et les laves basaltiques en milieu sous-marin peut jouer un rôle à long terme dans le cycle du carbone. En effet, l'altération du verre basaltique influence la concentration du Mg et du Ca dans l'eau marine, donc elle détermine le niveau de saturation du CaCO_3 dans les océans, et par conséquent la quantité de dioxyde de carbone piégé dans les carbonates (Stanley & Hardie, 1998).

Les évidences de l'interaction entre bactéries et basaltes sont nombreuses : par exemple, des incrustations riches en Mn associées à des zéolites peuvent être dues à des bactéries Mn-oxydantes (Thorseth *et al.*, 2003). Aussi des précipités riches en Fe ou Al peuvent avoir une origine liée à l'activité biologique (Thorseth *et al.*, 2001). En milieu océanique on a trouvé soit des bactéries Fe-oxydantes (Edwards *et al.*, 2003) soit des bactéries Fe-réductrices (Lysnes *et al.*, 2004), par conséquent des auteurs pensent que au fond des océans constitué par des laves basaltique soit présent un cycle du fer. La question si l'altération du verre par les bactéries est une conséquence indirecte de leur activité métabolique ou s'ils prélèvent directement du verre les éléments nécessaires à leur propre croissance, n'a pas encore une réponse certaine. Dans certains cas il y a quand même des évidences à faveur de la seconde hypothèse : Walton (2008) signale des microtubules qui semblent changer de direction pour éviter des feldspath et pour se diriger vers des cristaux d'olivine, vraisemblablement pour aller y chercher des nutriments (Figure 72).

Cockell *et al.* (2010) ont examiné des échantillons de verres basaltiques sous-marins récents, récupérés sur le fond océanique en correspondance de la dorsale médio-atlantique sans effectuer des forages. Leur âge est compris entre 0 et 200 000 ans. Le basalte et le matériel de remplissage des fractures ont été étudiés afin de mieux comprendre les étapes initiales de la colonisation des microorganismes. Des traces de microorganismes formant des biofilms ont été observées à la surface du matériel de remplissage des fissures du basalte. Ces organismes semblent profiter du carbone provenant de la zone euphotique sous forme de fragment de coquilles piégés dans le matériel de remplissage des fissures. D'autres traces biologiques étaient associées à des zones enrichies en soufre, par conséquent la présence de microorganismes concernés par le cycle du

soufre est vraisemblable. En effet, la présence de bactéries oxydantes du soufre au fond des océanes a été signalée par d'autres auteurs, par exemple par Thorseth *et al.* (2001).

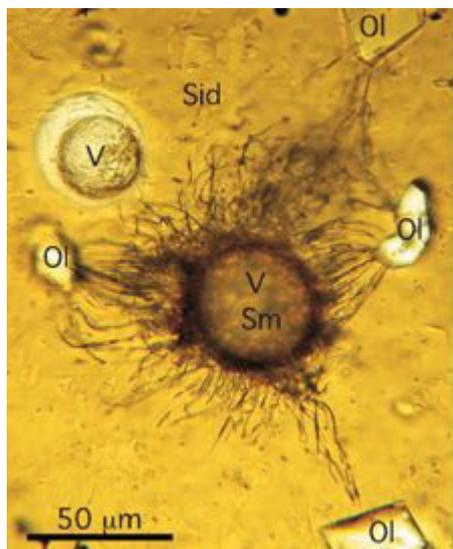


Figure 72 – Groupe de tubules qui irradient à partir d'une vacuole remplie de smectite pour se diriger vers des cristaux d'olivine. Sid = sidéromélane (verre basaltique) ; V = vacuole ; Sm = smectite ; Ol = olivine (Walton, 2008).

Le matériel de remplissage des fractures est formé au moins en partie par du sidéromélane palagonitisé. En effet, il est appauvri en cations tels que le Mg et le Ca, en accord avec les observations menés par d'autres auteurs sur la palagonite (Furnes, 1984 ; Stroncik & Schmincke, 2001). De plus, à l'intérieur des fractures le matériel est constitué par deux couches distinctes et symétriques. Cela est compatible avec une origine à partir du sidéromélane altéré mais pas avec un remplissage par du matériel allochtone, qui aurait donné un aspect chaotique au remplissage. Le matériel montre un enrichissement en Fe qui dépasse souvent le 40% tandis que généralement la palagonite montre un enrichissement en Fe du 10-15% (Furnes, 1984) mais qui exceptionnellement peut atteindre le 26% (Thorseth *et al.*, 2001). Le fer est concentré surtout à la surface du matériel de remplissage, et dans une forme non cristalline ; seulement une faible quantité résulte incorporée dans des oxydes tels que de la magnétite. Le surplus de fer de la palagonite est probablement d'origine allochtone. En effet, les analyses ont montré que le sidéromélane au bord des fractures est appauvri en Fe (Figure 73), mais cet appauvrissement n'est pas suffisant à justifier l'enrichissement exhibé par la palagonite. Le fer de la palagonite pourrait dériver, par exemple, de l'activité hydrothermale sous-marine, capable de produire des grandes quantités de Fe^{2+} stable en association avec du carbone organique (Toner *et al.*, 2009) tandis que normalement le Fe^{2+} est très instable en milieu marin et il a la tendance à s'oxyder rapidement en Fe^{3+} . Une autre explication du fort enrichissement en fer de la palagonite peut être trouvée dans l'activité des bactéries Fe-réducteurs, qui peuvent s'installer dans les fissures des basaltes au fond des océanes et créer un milieu anaérobie suffisant à déclencher une redistribution du fer dans

l'ensemble verre/palagonite. Leur existence a été vérifiée dans des basaltes provenant de la dorsale Arctique (Lysnes *et al.*, 2004).

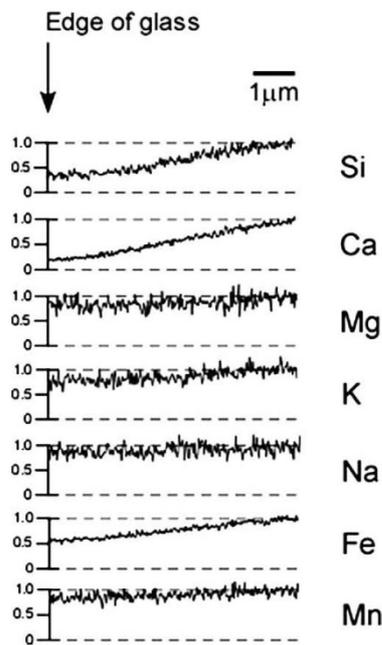


Figure 73 – Analyse chimique de la paroi d'une fracture du verre basaltique. En correspondance du bord externe de la fracture (indiqué par la flèche) il y a un appauvrissement en Fe, Ca et Si (Cockell *et al.*, 2010).

Le matériel de remplissage des fissures du verre basaltique montre des zones recouvertes par des structures sphéroïdales minéralisées ayant un diamètre de 4 µm environ, qui pourraient être interprétés comme les restes des microorganismes qui ont colonisé le fond de l'océan. Cependant, ces sphérules sont bien plus grandes de tous les microorganismes jamais observés ; en plus, elles ne montrent aucune concentration anormale de carbone, la présence duquel est presque obligatoire en cas d'une origine organique. En conclusion, ces structures sphéroïdales ont été interprétées comme un effet de l'altération abiotique du verre.

Plusieurs auteurs ont trouvés des traces de l'activité biologique à la surface des basaltes du fond océanique. Mais généralement les structures d'altération causées par des microorganismes sont repérées dans des basaltes bien plus âgés. Par exemple, Thorseth *et al.* (2003) ont observé des structures d'altération sous forme de vacuoles sphéroïdales sur des basaltes sous-marins provenant de l'Antarctique âgés de 2,5 millions d'années. Sur la base de cette observation, Cockell *et al.* (2010) justifient le manque de structures attribuables avec certitude à l'activité des microorganismes avec l'âge trop récent de leurs échantillons. Ces structures ont besoin probablement d'un intervalle de temps bien supérieur aux 200 000 ans pour se former.

En conclusion, l'activité biologique commence très vite après les éruptions sous-marines car les fissures des basaltes et le matériel amorphe de remplissage constituent un habitat apte à

l'installation des microorganismes. Même si des organismes peuvent contribuer à l'enrichissement en fer de la palagonite, pendant la période initiale de l'altération des basaltes les microorganismes ne causent pas une modification visible du verre ou ils s'installent. Le basalte ne constitue pas pour eux une source de nourriture car ils utilisent le carbone provenant de la zone euphotique, par conséquent ils ne sont pas concernés par la perte de cations tels que le Ca et le Mg qui caractérise l'altération des verres basaltiques. Par contre, des traces de l'altération du verre liées à l'activité des bactéries peuvent paraître après des périodes de temps de l'ordre des centaines de milliers ou des millions d'années (Cockell *et al.*, 2010).

3.5. APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN AUX VERRES SILICATÉS

L'application de la spectroscopie Raman à l'étude des silicates à l'état fondu (magmas) ou à l'état vitreux a beaucoup amélioré la compréhension de ce type de matériaux. Cette technique s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude des liens existants entre les composants chimiques des verres et donc de la connectivité du réseau vitreux. En effet, l'existence d'un ordre de degré variable à la moyenne distance dans la structure vitreuse est un argument encore aujourd'hui très débattu parmi les scientifiques.

Généralement, les spectres Raman des silicates ont des pics compris entre 200 et 1300 cm^{-1} . Cela c'est indépendant du degré de polymérisation du silicate (Mysen & Richet, 2005) ou du type de cation qui substitue le Si en coordination tétraédrique. Les liens entre l'oxygène et les métaux alcalins et alcalino-terreux et les métaux de transition en coordination octaédrique forment des bandes placées généralement au-dessous de 600 cm^{-1} , mais elles sont difficiles à interpréter à cause de leur amplitude (Rossano & Mysen, 2012). Donc la spectroscopie Raman n'est pas vraiment efficace pour étudier ces types de liens moléculaires. En effet, notre connaissance de la structure des verres aluminosilicatés est encore insuffisante. Aujourd'hui il est désormais possible de produire des spectres Raman théoriques de la structure vitreuse, en se basant sur plusieurs modèles générés par ordinateur. Cependant, la correspondance de ces spectres avec ceux issus de la spectroscopie expérimentale est encore insatisfaisante (Zotov, 2001 ; Bougeard & Smirnov, 2009). Aujourd'hui le calcul des spectres Raman pour des verres aluminosilicatés ayant une composition complexe c'est encore impossible : l'analyse des spectres est toujours basée sur la comparaison entre spectres ou sur la décomposition des courbes spectrales.

Jusqu'aux années 80 les spectres Raman des substances vitreuses étaient interprétés à travers la comparaison avec les composés cristallins ayant une composition équivalente et l'observation des similarités entre les spectres des deux types de substances. La première évidence sortant de ce type d'analyse c'est que les spectres des substances amorphes et cristallines montrent généralement les mêmes pics, mais que ceux des substances amorphes sont beaucoup plus larges de leurs correspondants cristallins (Figure 74) (Richet *et al.*, 1994).

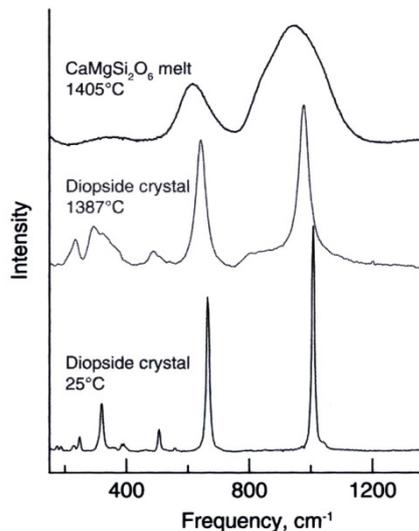


Figure 74 – Spectres Raman des cristaux de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) à différentes températures. La fusion de la structure cristalline comporte la formation de pics dans la même position mais beaucoup plus larges. La température de fusion du diopside est $1391,5^\circ\text{C}$ (d'après Rossano & Mysen, 2012).

La comparaison entre spectres permet de classer les spectres en groupes différents sur la base des caractéristiques spectrales principales. Cette méthode est surtout utilisée pour les pics de l'entière spectre, mais surtout pour ceux situés dans la partie inférieure. La méthode la plus utilisée pour l'interprétation des spectres Raman des substances amorphes est constituée par l'analyse sur des bases statistiques de la partie supérieure du spectre (fréquence comprise entre 700 et 1200 cm^{-1}) à travers la décomposition de son enveloppe en courbes de fréquences élémentaires (Rossano & Mysen, 2012).

L'analyse de l'enveloppe des spectres Raman peut être effectuée selon plusieurs procédures. Par exemple, l'enveloppe peut être décomposée dans des composants ayant la forme d'une courbe gaussienne symétrique (Mysen *et al.*, 1982). Ce type d'analyse est basée sur l'hypothèse que chaque composant de l'enveloppe du spectre est lié à la vibration d'une des espèces Q^n présentes dans le verre, et que l'intensité du composant représente l'abondance relative dans le verre de l'unité Q^n associée. Le manque d'une modélisation satisfaisante du réseau vitreux empêche l'assignation *a priori* de chaque composants du spectre à une Q^n donnée. L'assignation est donc arbitraire et effectuée sur des bases statistiques. De plus, l'interprétation devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la composition du verre devient plus complexe. Cependant, l'analyse du

déplacement et de la variation d'intensité des gaussiennes dans une famille de spectres appartenant au même système vitreux peut donner des suggestions importantes pour l'évaluation des modifications structurales qui ont eu lieu dans le réseau vitreux. Un autre moyen d'analyse des spectres Raman est la procédure nommée « *Principal Components Analysis* » (Tarcea & Popp, 2012). Elle considère l'enveloppe des spectres Raman comme le résultat de la combinaison linéaire de contributions indépendants générées par des différentes espèces de Q^n , c'est-à-dire comme l'addition de plusieurs spectres Raman partiels. Les composants ne sont pas des gaussiennes, et leur forme est indépendant de la concentration de l'espèce Q^n qui l'a générée. L'assignation des abondances relatives aux différents spectres partiels est faite sur bases mathématiques après la comparaison d'un nombre élevé de spectres normalisés appartenant au même système vitreux (Rossano & Mysen, 2012).

L'analyse des spectres Raman à travers les méthodes qu'on vient de décrire ne permet que la formulation d'évaluations qualitatives, mais sous certes conditions, la spectroscopie Raman peut être utilisée pour des évaluations quantitatives. Plusieurs méthodes ont été proposées. Par exemple, le rapport entre la surface de la bande du fer à 910 cm^{-1} et la surface de l'entier spectre dans l'intervalle de fréquences $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, comparé avec les spectres d'échantillon ayant un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ connu, a été utilisé avec succès afin de quantifier l'état de réduction du fer dans des verres à composition similaire à celle du pyroxène (Magnien *et al.*, 2008). Une autre méthode a été proposée pour l'évaluation quantitative de la teneur totale d'eau dissoute dans un verre de composition connue, basée sur un calcul des rapports entre les intensités des bandes des zones à basse fréquence ($300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) et à haute fréquence ($800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) et de la bande de l'eau totale dans la partie à très haute fréquence (3500 cm^{-1}) du spectre Raman, mesurées après la soustraction de la ligne de base (Mercier *et al.*, 2009). Toutes ces méthodes nécessitent d'une calibration attentive à travers des échantillons ayant une composition connue, cette calibration n'est pas unique mais varie sur la base de différentes compositions du verre analysé. De plus, l'interprétation des résultats est fortement liée à l'attribution des courbes gaussiennes aux différentes espèces Q^n , laquelle est encore sujette à un certain degré d'incertitude. À cause de ces limitations, chaque méthode reste valable seulement pour le cas pour laquelle elle a été conçue et leur utilisation généralisée n'est pas encore possible aujourd'hui (Rossano & Mysen, 2012).

Même si l'assignation des bandes des spectres Raman aux espèces Q^n est un argument débattu, on peut néanmoins effectuer des observations qui peuvent aider dans la lecture et l'interprétation des spectres. Telles observations se basent sur le fait que la position des bandes des spectres Raman des verres et des liquides est presque la même des spectres des substances cristallines d'où ils

dérivent par fusion (Etchepare, 1972 ; Brawer & White, 1975). La structure vitreuse de la silice est totalement polymérisée et tous les quatre oxygènes de chaque tétraèdre sont pontants, c'est-à-dire que chaque oxygène correspond à un sommet partagé entre deux tétraèdres. Par conséquent SiO_2 est la structure de référence pour l'individuation des bandes de vibration des tétraèdres Q^4 . Le spectre Raman de la silice montre une large bande asymétrique ayant deux pics à 440 et 495 cm^{-1} et des pics beaucoup moins intenses à 605, 800, 1050 et 1200 cm^{-1} environ (Figure 75). En effet, une configuration des bandes similaire à cela de la silice pure peut être reconnue dans tous les spectres Raman des verres ayant un rapport NBO/T (« *Non-bridging oxygen per tetrahedra* ») très bas (Trcera *et al.*, 2011 ; Rossano & Mysen, 2012).

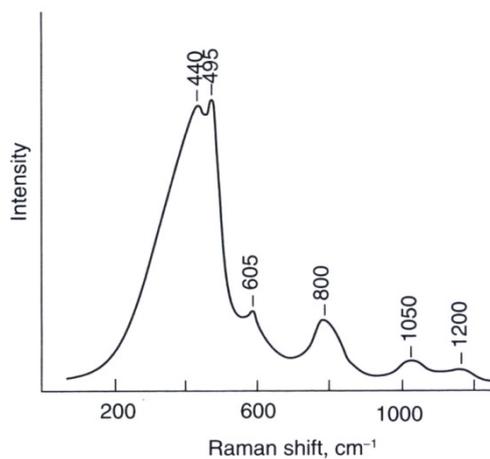


Figure 75 – Spectre Raman de la silice, constituée par des tétraèdres de l'espèce Q^4 (Rossano & Mysen, 2012)

Les tétraèdres de l'espèce Q^3 ont un oxygène non pontant et trois pontants. Cette configuration mène à la formation de feuilles bidimensionnelles de tétraèdres typiques des phyllosilicates. L'examen de plusieurs silicates ayant une structure feuilletée (Brawer & White, 1975 ; McMillan, 1984 ; Mysen, 1997 ; Trcera *et al.*, 2011) permet d'affirmer que généralement les spectres Raman des espèces Q^3 sont caractérisés par une bande à 550 cm^{-1} ayant un double pic et une bande à 1100 cm^{-1} , et une faible bande autour de 940 cm^{-1} pas toujours présente (Figure 76). Le pic à 1100 cm^{-1} est associé à la vibration du lien asymétrique non pontant des unités Q^3 tandis que le pic à 550 cm^{-1} est assigné à la vibration des liens pontants Si-O-Si (McMillan, 1984).

Chaque tétraèdre de l'espèce Q^2 possède deux oxygènes non pontants et deux pontants. Chaque tétraèdre est donc lié à deux autres tétraèdres, et leur configuration structurale est représentée par une chaîne de tétraèdres. Une telle configuration correspond par exemple à celle des pyroxènes. La configuration des bandes des espèces Q^2 est similaire à celle des espèces Q^3 , avec un décalage léger des pics provoqué par la distribution différente des électrons dans les liens Si-O : le pic qui était à 550 cm^{-1} , associé au lien pontant Si-O-Si, est déplacé autour de 600 cm^{-1} , tandis que le pic qui était

à 1100, associé au lien asymétrique non pontant Si-O⁻ est localisé autour de 1000-1050 cm⁻¹ (Figure 77). De plus, les bandes sont généralement plus larges à cause de la majeure dispersion structurale due au nombre plus élevé d'oxygènes non pontants (Rossano & Mysen, 2012).

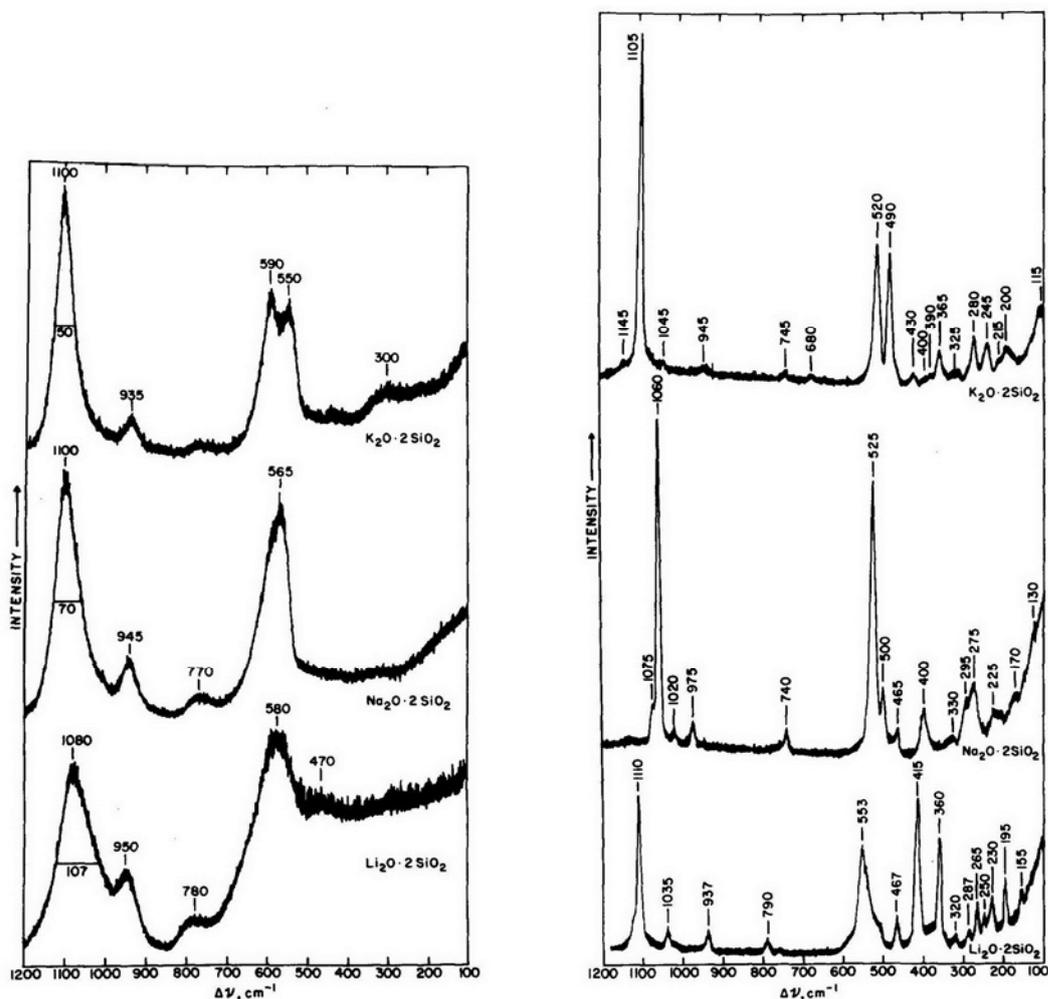


Figure 76 – Spectres Raman des verres (à gauche) et des cristaux (à droite) des silicates des alcalins K, Na et Li, caractérisés par une structure bidimensionnelle à feuilles de tétraèdres de l'espèce Q³. Les pics des verres sont plus larges de ceux des cristaux de la même substance, mais ils ont grosso modo la même position (Brawer & White, 1975).

Les tétraèdres de l'espèce Q¹ ont trois oxygènes non pontant et un pontant. Cela veut dire que les tétraèdres sont arrangés en couples connectés à travers un oxygène partagé, donnant l'origine aux groupes structuraux Si₂O₇. Les substances ayant cette structure sont nommées « pyrosilicates », et ils sont moins communs par rapport aux autres silicates. Les minéraux du groupe des mélilites font partie des pyrosilicates. Les spectres Raman des verres riches en groupes structuraux Si₂O₇ sont caractérisés par la présence d'une couple de pics très rapprochés l'un à l'autre situés à 850 et à 900 cm⁻¹ environ. Le pic à 900 cm⁻¹ est asymétrique avec une épaule du côté des hautes fréquences. L'analyse des pics montre que les pyrosilicates contiennent aussi une certaine quantité

de tétraèdres Q^0 : en effet, le pic à 850 cm^{-1} est attribué au lien asymétrique non pontant Si-O^- des unités Q^0 tandis que le pic à 900 cm^{-1} est attribué au même lien des unités Q^1 .

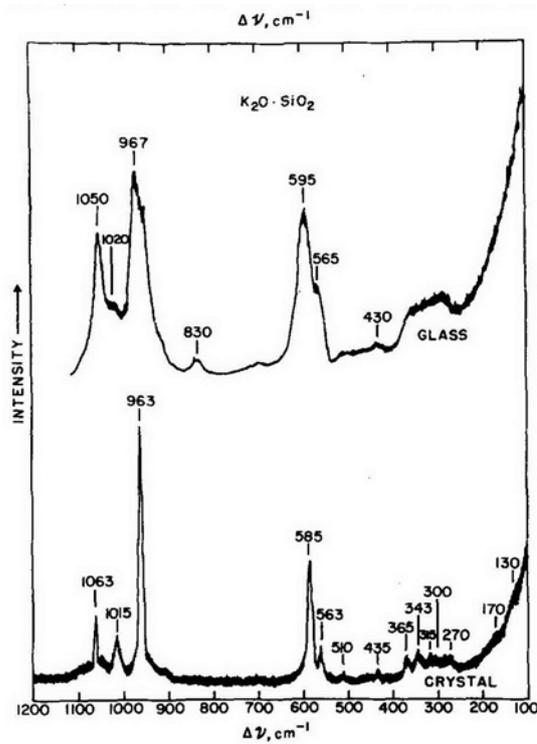


Figure 77 – Spectre Raman du verre (en haut) et des cristaux (en bas) du silicate de potassium, caractérisé par une structure formée par des chaînes de tétraèdres de l'espèce Q^2 (Brawer & White, 1975).

Les spectres montrent aussi la présence d'un pic plus petit à 700 cm^{-1} , attribué au lien pontant symétrique Si-O-Si (Figure 78). Par rapport aux pics équivalents des verres plus polymérisés, le doublet de pics à 850 et 900 cm^{-1} est situé à une fréquence plus basse tandis que le pic à 700 cm^{-1} est situé à une fréquence plus haute (McMillan, 1984).

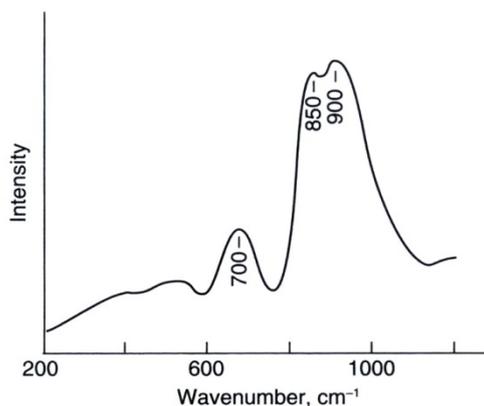


Figure 78 – Spectre Raman d'un pyrosilicate, ayant une structure caractérisé par la présence de couples de tétraèdres de l'espèce Q^1 (Rossano & Mysen, 2012).

Les tétraèdres de l'espèce Q^0 ont tous les quatre sommets formés par des oxygènes non pontants, et ils forment les minéraux les moins polymérisés entre les silicates, où les tétraèdres restent isolés dans la structure. Les minéraux de cette catégorie s'appellent « orthosilicates », et leurs

représentants les plus connus sont les olivines. Les spectres des orthosilicates sont caractérisés par la présence d'un pic à 850 cm^{-1} et un pic à 700 cm^{-1} similaire à celui des pyrosilicates mais encore plus petit (Figure 79).

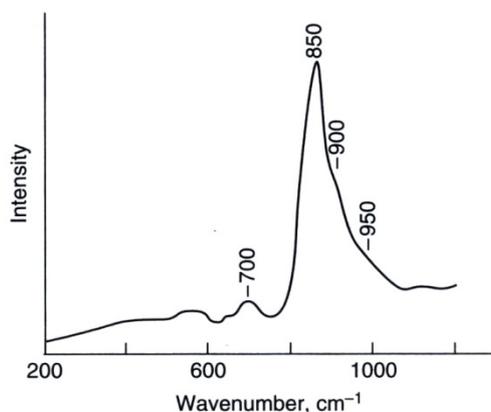


Figure 79 – Spectre Raman d'un orthosilicate, caractérisé par une structure formée par des tétraèdres isolés de l'espèce Q^0 (Rossano & Mysen, 2012).

En manière similaire aux pyrosilicates, ces deux pics sont assignés au lien non pontant Si-O⁻ et au lien pontant Si-O-Si respectivement. Le pic à 850 cm^{-1} présente deux épaules du côté des hautes fréquences, à 900 cm^{-1} et 950 cm^{-1} environ (Figure 79). Les deux épaules sont attribuées à la présence dans le verre d'autres unités tétraédriques telles que la Q^1 et la Q^2 respectivement. La faible intensité des épaules à 900 cm^{-1} et 950 cm^{-1} et du pic à 700 cm^{-1} sont compatibles avec la faible polymérisation attribuée à ce type de structure silicatée (Rossano & Mysen, 2012).

D'autres cations peuvent substituer le Si^{4+} dans la coordination tétraédrique, par exemple l' Al^{3+} dans le cas des roches peralumineuses. Cela peut se vérifier si le système contient une quantité de métaux alcalins ou alcalino-terreux suffisante à la compensation de l'excès de charge électrique négative dû à la différence de valence entre le Si et l'Al. Une quantité croissante d'aluminium en substitution du silicium provoque une augmentation et un décalage progressif des pics à 1050 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} du spectre Raman d'un verre de silice (Figure 80), où les tétraèdres appartiennent à l'espèce Q^4 . Ce décalage peut être utilisé pour calculer le pourcentage d'aluminium en substitution du Si (Neuville & Mysen, 1996).

Le fer trivalent peut lui aussi substituer le Si dans la coordination tétraédrique avec l'oxygène. L'état d'oxydation d'un verre peut être exprimé comme le rapport entre la teneur en fer ferrique et la teneur en fer ferreux (Fe^{3+}/Fe^{2+}) : un haut rapport signifie un état très oxydé du verre. Le spectre Raman associé aux verres des silicates alcalins montrent généralement un pic très net à 900 cm^{-1} (Fox *et al.*, 1982). Dans les silicates avec une teneur en fer total très basse, ce pic est déplacé autour de 800 cm^{-1} (Alberto *et al.*, 1995) (Figure 81).

L'introduction progressive d'oxyde de titane (TiO_2) dans la composition d'un verre silicaté sodique comporte la disparition progressive de la bande à 1150 cm^{-1} et l'apparition d'une bande autour de 880 cm^{-1} .

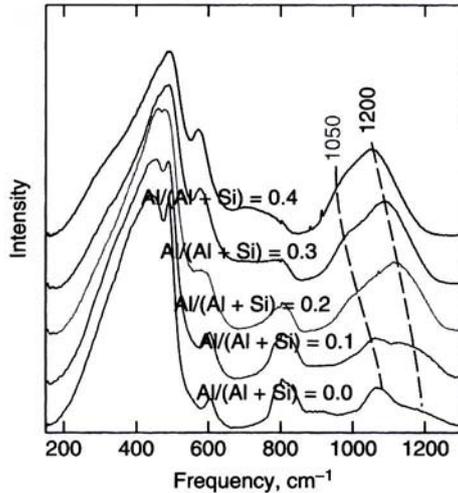


Figure 80 – Variation du spectre Raman de la silice à la suite de l'ajoute d'une quantité croissante d'aluminium sous forme de NaAlO_2 . La teneur en aluminium est exprimée à travers le rapport $(\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}))$ (Rossano & Mysen, 2012)

Quand la concentration du TiO_2 atteint le 20% molaire, il y a l'apparition d'une petite bande à 780 cm^{-1} (Figure 82) (Mysen & Neuvill, 1995). Par contre, dans les verres silicatés calciques cette bande domine le spectre Raman à toutes les concentrations du TiO_2 (Alberto *et al.*, 1995).

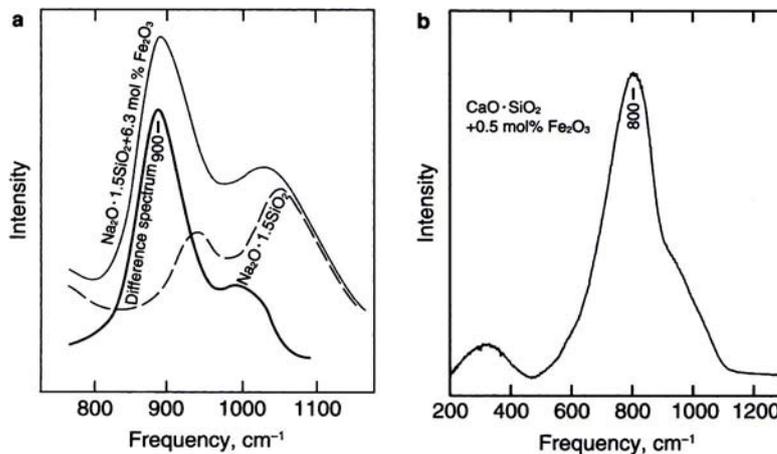


Figure 81 – a) Spectre Raman d'un verre silicaté sodique riche en fer. Le spectre de la composante du fer est obtenu en soustrayant le spectre du verre silicaté pur du spectre du composé total ; b) Spectre Raman d'un verre silicaté calcique (Rossano & Mysen, 2012).

L'attribution de ces bandes est actuellement un sujet débattu par les scientifiques. En général, la bande à 880 cm^{-1} est attribuée à du Ti^{4+} en coordination 5 avec l'oxygène, tandis que la bande à 780 cm^{-1} est due à une coordination 4 (Henderson & Fleet, 1995).

Les liquides et les verres silicatés peuvent contenir une quantité variable d'eau dissoute. La présence d'eau est mise en évidence à travers plusieurs pics situés dans différents régions du spectre Raman de la silice hydratée.

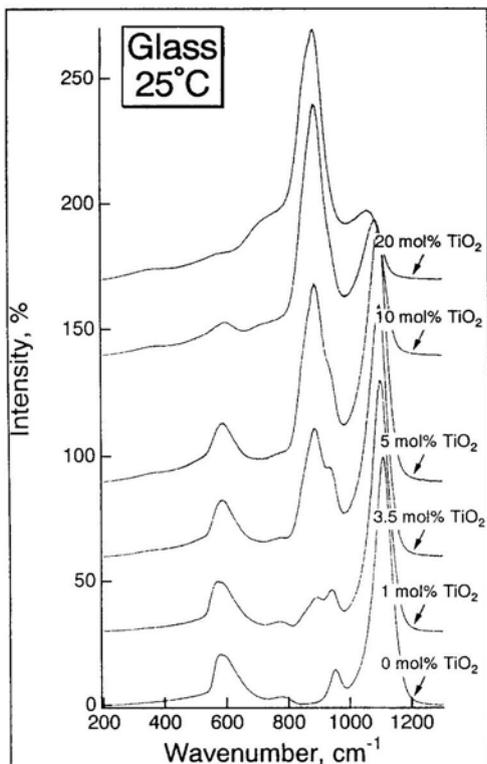


Figure 82 – Variation du spectre Raman d'un verre silicaté sodique après l'ajoute progressive d'oxyde de titane TiO_2 (Mysen & Neuville, 1995).

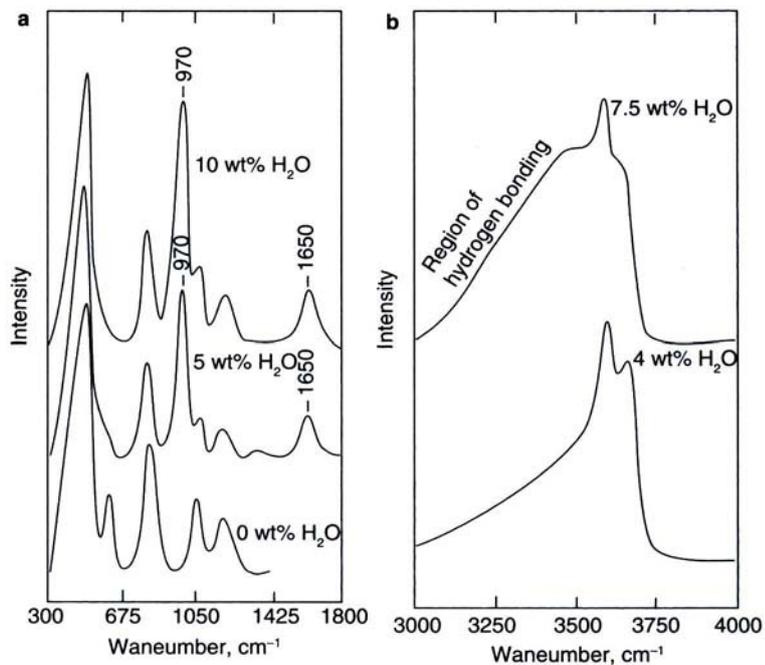


Figure 83 – Spectres Raman d'un verre silicaté hydraté avec différents teneur en eau. a) région du spectre entre 300 et 1800 cm^{-1} ; b) région du spectre entre 3000 et 4000 cm^{-1} (Rossano & Mysen, 2012).

Une large bande asymétrique centrée à 3600 cm^{-1} environ est produite par la superposition des vibrations des liens O-H et des vibrations des molécules H_2O et des groupes OH liés aux cations métalliques (Mysen & Virgo, 1985). Le côté vers les hautes fréquences de cette bande asymétrique est dû aux liaisons hydrogène (Figure 83). Le pic situé à 1650 cm^{-1} environ est attribué aux liens H-O-H tandis que le pic à 970 cm^{-1} est attribué aux liens Si-OH (McMillan *et al.*, 1993).

Le rapport entre les surfaces des bandes à 3600 et à 1000 cm^{-1} des spectres Raman normalisés peut être aussi utilisé pour un calcul de la concentration d'eau dans un verre silicaté. Cette technique est efficace sous condition d'une calibration très attentive car la forme des spectres est strictement liée à la composition du verre (Behrens *et al.*, 2006).

4. MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre une brève description des matériels utilisés dans ce travail est donnée. Dans un premier temps, la stratégie d'échantillonnage est décrite (localisation et choix des sites). Elle est suivie d'une brève description du site de collecte, replacé dans son contexte géologique, et de chaque échantillon d'un point de vue macroscopique.

Ensuite sont décrites les techniques utilisées pour la préparation des poudres et des lames à partir des échantillons, et des techniques et des protocoles mis en place pour l'altération artificielle de ces produits. Enfin sont présentées les méthodes utilisées pour l'analyse des matériaux initiaux et des matériaux altérés à la fin des expériences.

4.2. LES ÉCHANTILLONS

4.2.1. L'ÉCHANTILLONNAGE

En 2010 et en 2011 une campagne de collecte d'échantillons de verres naturels a été réalisée en Sicile orientale. Parmi plusieurs dizaines d'échantillons collectés, cinq ont été choisis afin d'être utilisés pour ce travail de thèse. Leurs noms et leurs positions dans le cadre de la géologie de la Sicile orientale sont présentés dans la [Figure 84](#). La campagne d'échantillonnage a consisté en la collecte d'un morceau de roche fraîche la moins altérée possible. Celle-ci a ainsi été prélevée dans les parties internes de l'affleurement les moins exposées à l'action des agents atmosphériques, et destinée aux analyses géochimiques.

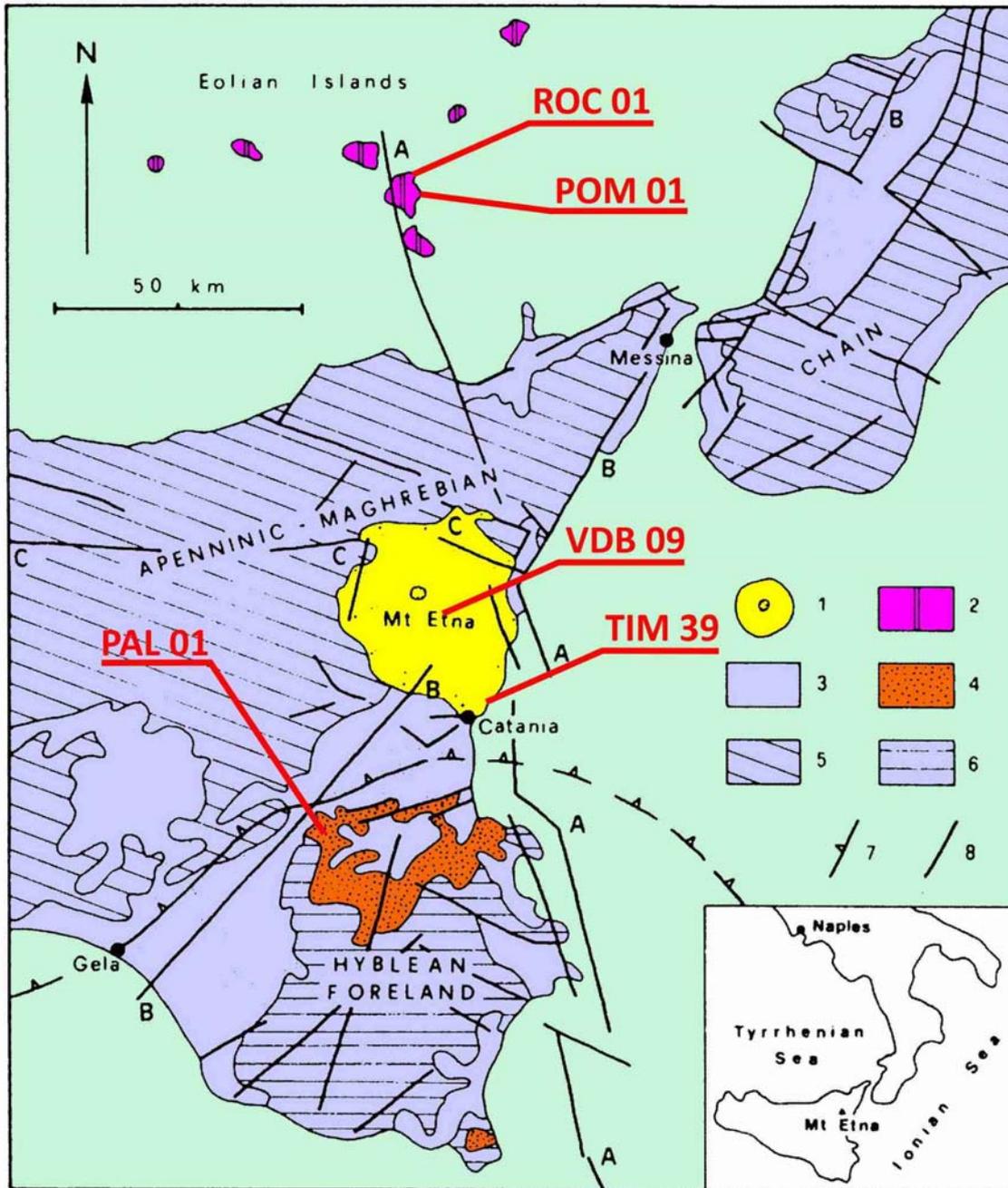


Figure 84 – Schéma structural de la Sicile orientale avec l'indication des points de récolte des échantillons utilisés dans cette thèse. Explication des symboles : 1) volcan Etna ; 2) volcanisme calco-alkalin et shoshonitique des Îles Éoliennes ; 3) sédiments marins et continentaux du Pliocène-Quaternaire ; 4) volcanisme tholéiitique et alcalin des Monts Hybléens ; 5) unités cristallines et sédimentaires du Mésozoïque - Cénozoïque de la chaîne Apennino-Maghrébide et sédiments du Miocène - Pliocène externes à la chaîne ; 6) séquence carbonatée du Mésozoïque - Cénozoïque des Monts Hybléens ; 7) Front externe de la chaîne ; 8) systèmes de failles principaux ; A) système Îles Éoliennes - Tindari - Giardini - Etna - escarpement de Malte ; B) système Comiso - Etna - Messine - Capo Vaticano ; C) système Monte Kumeta - Alcantara (modifié d'après Obrizzo *et al.*, 2001).

Pour chaque échantillon un fragment le moins altéré possible de la partie vitreuse a également été collecté. Il sera destiné à la préparation des lames et des poudres pour les futurs protocoles expérimentaux. Pour chaque échantillon un prélèvement de la partie vitreuse contenant la surface externe de l'échantillon qui a subi l'action des agents atmosphériques et des eaux circulantes à

faible profondeur a été réalisé. Ce morceau est destiné à la préparation d'une lame mince perpendiculaire à la surface extérieure de la roche, permettant d'examiner le développement en profondeur des altérations superficielles. La surface extérieure de l'échantillon sera également étudiée pour comparer les effets de l'altération expérimentale provoquée en laboratoire avec ceux de l'altération naturelle.

L'échantillonnage de l'obsidienne éolienne n'a posé aucun problème vu l'énorme quantité de matériel vitreux qui compose chaque coulée rhyolitique de Lipari (Figure 85).



Figure 85 – Bloc d'obsidienne de la coulée des Rocche Rosse d'où provient l'échantillon ROC 01. Le marteau posé sur le bloc donne une idée des dimensions du bloc.

Par contre, l'échantillonnage des dykes (Figure 86) et des laves en coussins a comporté une campagne attentive d'exploration préliminaire. L'objectif était en effet d'obtenir des échantillons possédant une croûte vitreuse suffisamment développée, c'est-à-dire le plus possible épaisse, homogène et compacte possible. La reconnaissance d'une croûte vitreuse sur le terrain était basée sur l'individuation d'une couche proche à la surface externe de la roche, parallèle à elle et ayant une épaisseur millimétrique ou centimétrique. Cette couche est formée par un matériel noir et compact, montrant à la frappe une fracturation conchoïdale typique des matériaux amorphes, avec un éclat brillant et vitreux souvent irisé.

Chaque échantillon a été sélectionné sur la base de la représentativité par rapport au phénomène volcanique auquel il appartient. Dans le cas des coulées d'obsidienne des Îles Éoliennes, pour chaque échantillon un volume de 1500-2000 cm³ de verre frais et le plus homogène possible, a été

prélevé. Dans le cas des dykes affleurant en Valle del Bove un volume de 1000 cm³ environ de roche a été collecté dans la partie interne du dyke.



Figure 86 - Dyke affleurant dans la paroi occidentale de la Valle del Bove où on a collecté l'échantillon VDB 09.

Concernant les laves en coussins, un échantillonnage de 1000-1500 cm³ de la roche interne de chaque coussin a été réalisé en s'assurant d'avoir la partie la moins exposée possible. Cependant la fracturation intense des coussins et leurs porosités élevées à cause de la grande quantité de bulles millimétriques a exposé en profondeur la roche à l'action des eaux. De plus, les laves en coussins de l'Etna et des Monts Hybléens sont parmi les roches volcaniques les plus âgées de la Sicile orientale (Esperança *et al.*, 1995 ; De Beni *et al.*, 2011) et donc les plus exposées à l'altération naturelle *in situ*.

LES ÉCHANTILLONS ROC 01 ET POM 01

Deux échantillons de verres d'obsidienne de l'île de Lipari ont été collectés dans l'archipel des Îles Éoliennes. Les lieux de collecte sont indiqués sur la Figure 87.

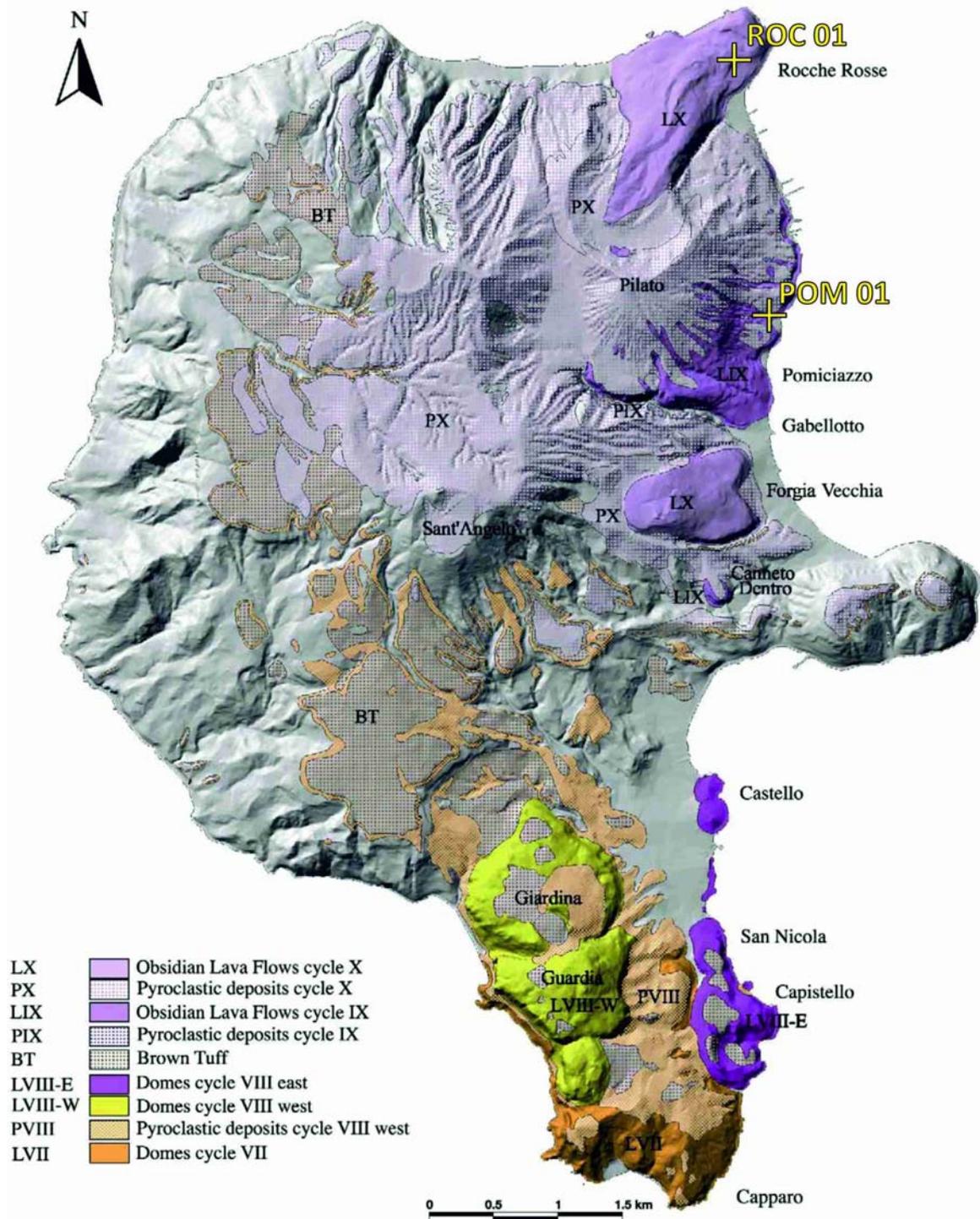


Figure 87 – Carte géologique schématique de l'île de Lipari relative aux produits mises en place après la phase érosive qui a eu lieu il y a 42 000 ans. Les croix jaunes indiquent les sites de collecte des échantillons ROC 01 et POM 01 (modifié d'après Gioncada *et al.*, 2003).

Les échantillons proviennent des coulées rhyolitiques situées à l'extrémité nord-occidentale de l'île et imputables à l'activité des centres éruptifs localisés en correspondance du cône de Monte Pilato. Le premier échantillon, nommé **ROC 01**, provient de la coulée rhyolitique des Rocche Rosse, éjectée par le Monte Pilato en 1220 (± 30) après J.-C. (Tanguy *et al.*, 2003). Cette coulée représente la dernière éruption qui a eu lieu à Lipari. Un deuxième échantillon d'obsidienne, nommé **POM 01**, a été collecté dans une coulée rhyolitique qui est issue d'un des cônes qui forment le Monte Pilato pour se jeter dans la mer à proximité de la localité nommée Pomiciazzo. Cette coulée est datée d'environ 8 600 ans (Gioncada *et al.*, 2003). La **Figure 88** représente la position des échantillons ROC 01 et POM 01 par rapport à la colonne stratigraphique de l'île de Lipari.

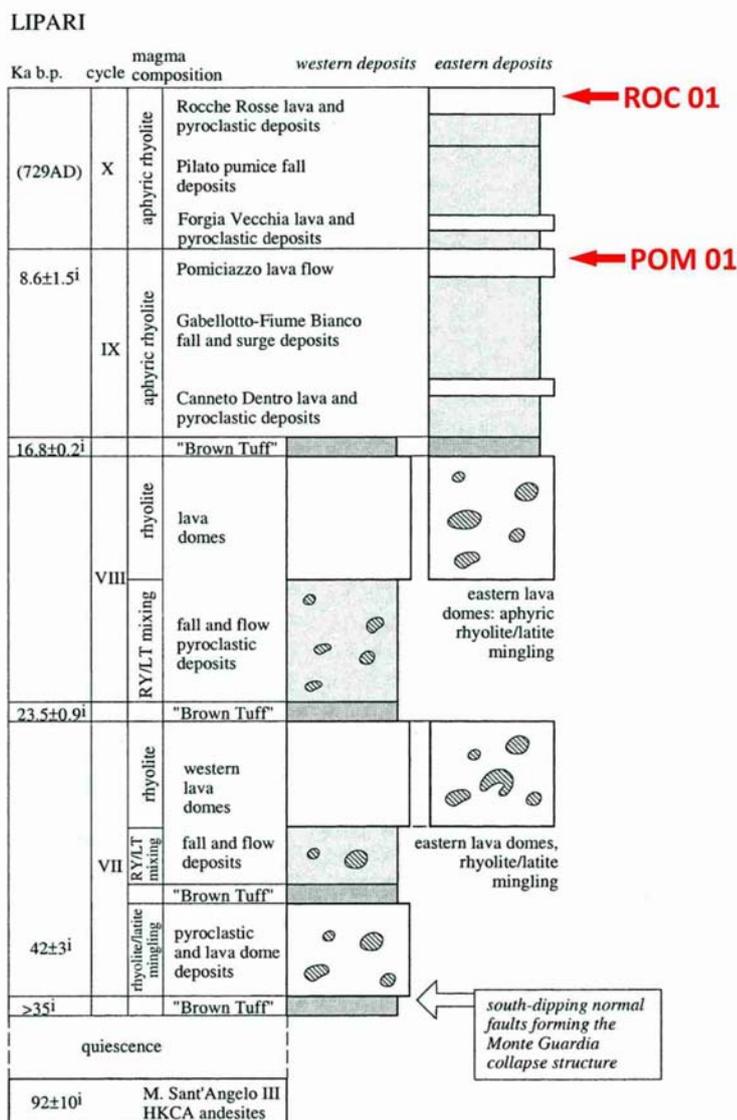


Figure 88 – Colonne stratigraphique schématique des produits volcaniques de l'île de Lipari déposés pendant les dernières 50 000 ans. Les deux flèches rouges indiquent la position stratigraphique des deux échantillons d'obsidienne ROC 01 et POM 01 utilisés dans ce travail de thèse (modifié d'après Gioncada *et al.*, 2003).

L'ÉCHANTILLON VDB 09

L'échantillonnage sur le volcan Etna a été finalisé dans le but d'obtenir des échantillons de verres naturels provenant de deux formations différentes : les dykes et les laves en coussin. La campagne d'échantillonnage des dykes sur l'Etna s'est déroulée sur les parois sud-occidentale, occidentale et septentrionale de la Valle del Bove. Des dizaines des dykes ont été explorés à la recherche de ceux ayant une croûte vitreuse suffisamment développée. De tous les dykes examinés dans la Valle del Bove, 27 points de prélèvements ont été identifiés. Une évaluation successive de tous les échantillons a permis de sélectionner celui provenant d'un dyke affleurant au milieu de la paroi occidentale de la Valle del Bove, à une altitude de 2300 mètres au-dessus du niveau de la mer (**Figure 89**). Cet échantillon a été nommé **VDB 09**.

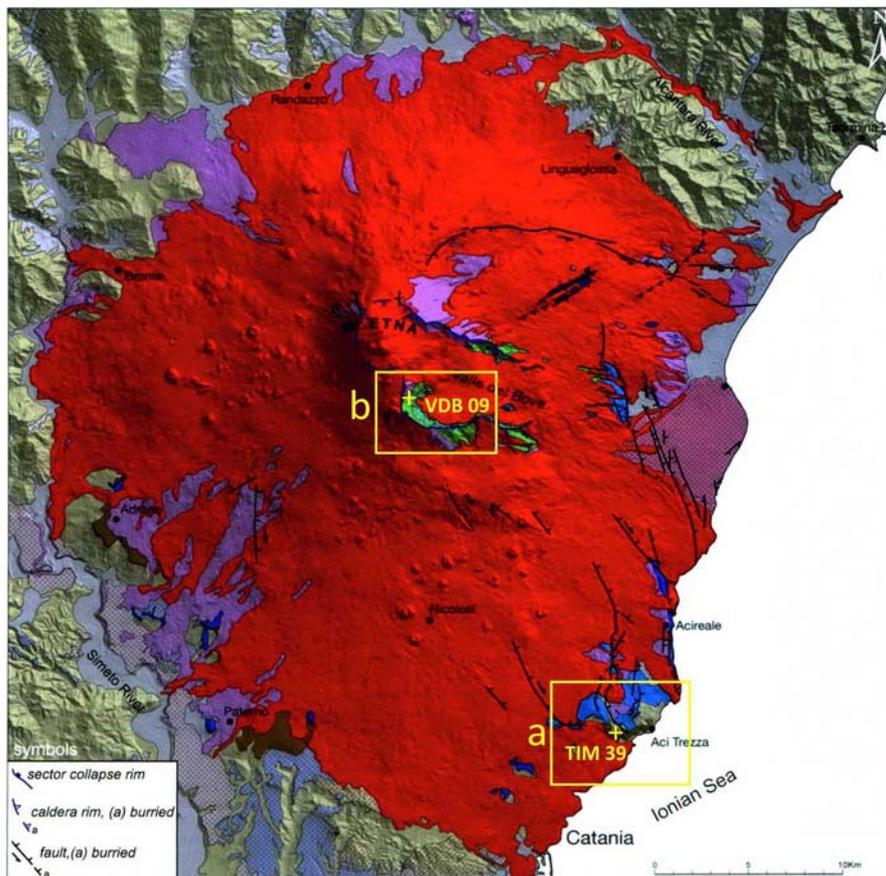


Figure 89 - Schéma géologique du volcan Etna. Les croix jaunes indiquent les points de collecte des échantillons TIM 39 et VDB 09. Les cadres en jaune indiquent la position des extraits de la carte géologique de l'Etna utilisés pour l'encadrement géologique des échantillons (modifié d'après Branca *et al.*, 2011 b).

Le dyke d'où provient l'échantillon VDB 09 présente les meilleures caractéristiques entre tous les dykes examinés dans la Valle del Bove : il possède en effet une croûte vitreuse externe très bien marquée et développée, ayant une épaisseur presque constante de 1,5 centimètre environ, et distribuée sur une surface de plusieurs mètres carrés (**Figure 90**). Une telle épaisseur permet une étude optimale du développement en profondeur de la couche vitreuse. La couche externe vitrifiée

du dyke de l'échantillon VDB 09 a une coloration noire en contraste avec la couleur grise claire de la roche qui forme l'intérieur du dyke.



Figure 90 - Dyke de la Valle del Bove d'où provient l'échantillon VDB 09. L'image montre un détail de la croûte externe du dyke en contact avec la roche encaissante. La croûte vitreuse est noire par rapport à la couleur grise de la roche interne du dyke, et englobe des fragments de lave rougeâtre arrachés des parois internes de la fracture. L'épaisseur de la croûte vitreuse du dyke est de 1,5 centimètre environ, et est indiquée par les flèches rouges.

À la cassure fraîche, la surface de rupture se présente conchoïdale et d'une couleur noire brillante. La croûte englobe des nombreux fragments de laves rougeâtres arrachés des parois internes de la fracture lors de la remontée du magma.

LA DATATION DE L'ÉCHANTILLON VDB 09

La datation de l'échantillon VDB 09 a posé un problème car il provient d'un dyke non daté affleurant dans la paroi occidentale de la Valle del Bove. Vu qu'un dyke recoupe en discordance des séquences entières de couches, il ne peut pas être daté selon les critères typiques de la stratigraphie. Cependant, on peut évaluer son âge à partir d'une série de données géologiques qui permettent de déterminer un intervalle de temps plus ou moins resserré dans lequel insérer la mise en place du dyke. La localisation stratigraphique précise du dyke est donc un point de départ fondamental pour évaluer l'âge de l'échantillon. La position stratigraphique du dyke de

l'échantillon VDB 09 est reportée sur l'extrait de la carte géologique à l'échelle 1 : 50 000 (Figure 91) (Branca *et al.*, 2011a).

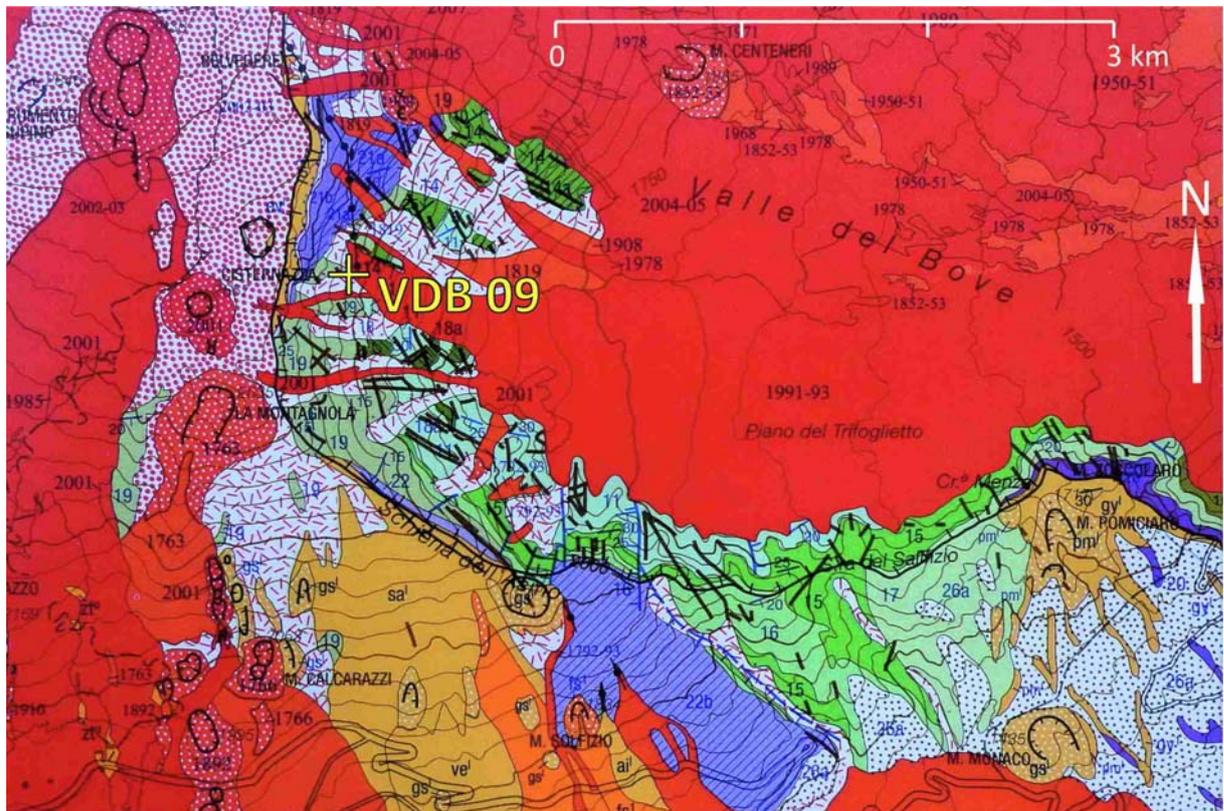


Figure 91 - Extrait de la carte géologique de l'Etna à l'échelle 1 : 50 000 (Branca *et al.*, 2011a) concernant la paroi sud-occidentale de la valle del Bove. L'image est un agrandissement du cadre b) de la Figure 89. La croix jaune indique le positionnement du point de collecte de l'échantillon VDB 09. Explication des formations concernant l'échantillon VDB 09 et/ou décrites dans le texte : 11) Produits du volcan Trifoglietto ; 14) Produits du volcan Giannicola ; 15, 16, 17) Produits du volcan Salifizio ; 18, 19) Produits du volcan Cuvigghiuini ; 20, 21, 22) Produits du volcan Ellittico. En rouge : coulées historiques du volcan Mongibello. L'échantillon VDB 09 affleure dans la formation 19 (formation Canalone della Montagnola). Pour une explication plus détaillée des formations, voir la carte géologique de l'Etna à l'échelle 1 : 50 000 (modifié d'après Branca *et al.*, 2011a).

Le dyke affleure à une altitude de 2300 mètres au-dessus du niveau de la mer dans la formation « Canalone della Montagnola », appartenant au synthème Zappini, mis en place par le volcan Cuvigghiuini (Figure 92). La formation Canalone della Montagnola est indiquée avec le numéro « 19 » dans la carte géologique de l'Etna (Branca *et al.*, 2011a). L'âge de la formation encaissante donne une première contrainte concernant l'âge du dyke qui sera évaluée dans les sections suivantes. Comme il sera expliqué dans les sections suivantes, la datation de la naissance de la Valle del Bove a permis de fixer d'autres contraintes à l'âge de l'échantillon VDB 09 utilisé dans ce travail de thèse.

Les dykes traversent en discordance de grandes épaisseurs de roches encaissantes ayant des âges très différents. En conséquence, leur âge ne peut pas être déterminé seulement à travers les

principes classiques de la stratigraphie, mais il faut aussi utiliser des observations géologiques qui permettent de fixer des contraintes de temps donné.

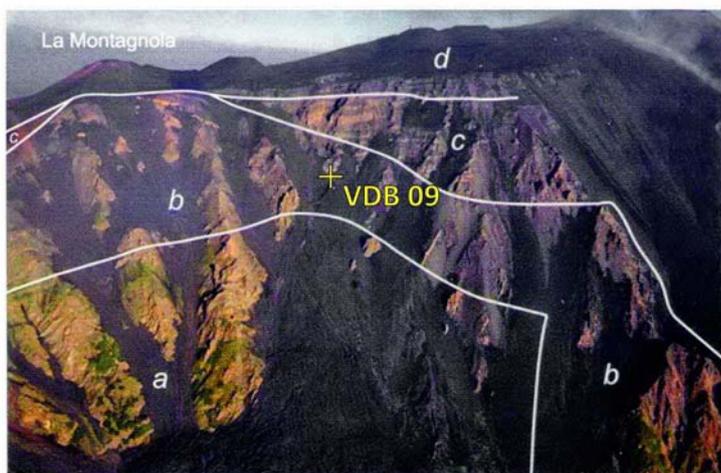


Figure 92 – Photographie aérienne de la paroi occidentale de la Valle del Bove. La croix jaune indique le point de récolte de l'échantillon VDB 09. Les lettres indiquent les synthèmes auxquels ont été attribuées les formations affleurantes dans la paroi : a) synthème Croce Menza ; b) synthème Zappini ; c) synthème Concazze ; d) synthème Il Piano (modifié d'après Branca *et al.*, 2011a).

L'échantillon VDB 09 montre une composition chimique attribuable aux benmoréites (voir le Chapitre 5). Malheureusement, cette composition chimique n'est pas utile pour la datation, parce que les termes sodiques de la série des roches alcalines sont très communs dans tous les produits de l'Etna émis à partir de la mise en place des anciens volcans de la Valle del Bove.

En premier lieu, on observe qu'un dyke ne peut jamais être plus vieux que les roches où il est encaissé. Le dyke de l'échantillon VDB 09 affleure à une altitude de 2300 mètres le long de la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove. L'étude de la littérature géologique disponible (Branca *et al.*, 2011b) a permis d'établir qu'il est intrusif dans les brèches volcanoclastiques de la formation Canalone della Montagnola, mises en place dans le volcan Cuvigghiuni. On connaît avec une bonne précision l'âge de cette formation grâce à sa datation radioisotopique (De Beni *et al.*, 2011) : de 79 000 ans pour la base, à 65 000 ans environ pour le sommet de la formation. On peut donc fixer la limite inférieure de l'intervalle de temps entre lequel le dyke s'est mis en place dans le flanc septentrional du volcan Cuvigghiuni : l'échantillon VDB 09 ne peut pas être plus vieux de 79 000 ans.

Les relations stratigraphiques entre la terminaison d'un dyke vers le haut et les roches encaissantes peuvent aider dans la datation de la mise en place du dyke. Si la terminaison supérieure du dyke s'arrête contre des couches sus-jacentes, alors son âge correspond à celle de la dernière couche traversée par le dyke. Si le dyke atteint la surface et si l'on peut observer les coulées produites par l'effusion des laves, l'âge du dyke coïncide avec celle de l'éruption. Si le dyke s'interrompt brusquement à la surface du terrain, alors cette surface représente une surface érosive qui a

emporté le reste du dyke. Par conséquent, le dyke s'est mis en place avant la formation de cette surface érosive.

Ce dernier cas est visible pour le dyke de l'échantillon VDB 09. Le dyke affleure au milieu de la paroi de la Valle del Bove, et il a une longueur de quelques dizaines de mètres. Il s'interrompt brusquement sur la paroi de la Valle del Bove, laquelle correspond à la surface d'érosion qui a emporté sa partie supérieure. Le dyke s'est donc mis en place avant la formation de la Valle del Bove, laquelle selon Calvari *et al.* (2004) s'est formée il y a 10 000 ans environ.

La succession des événements qui ont mené à la mise en place du dyke et à son affleurement sur la paroi occidentale de la Valle del Bove peut être résumée de la manière suivante (Figure 93).

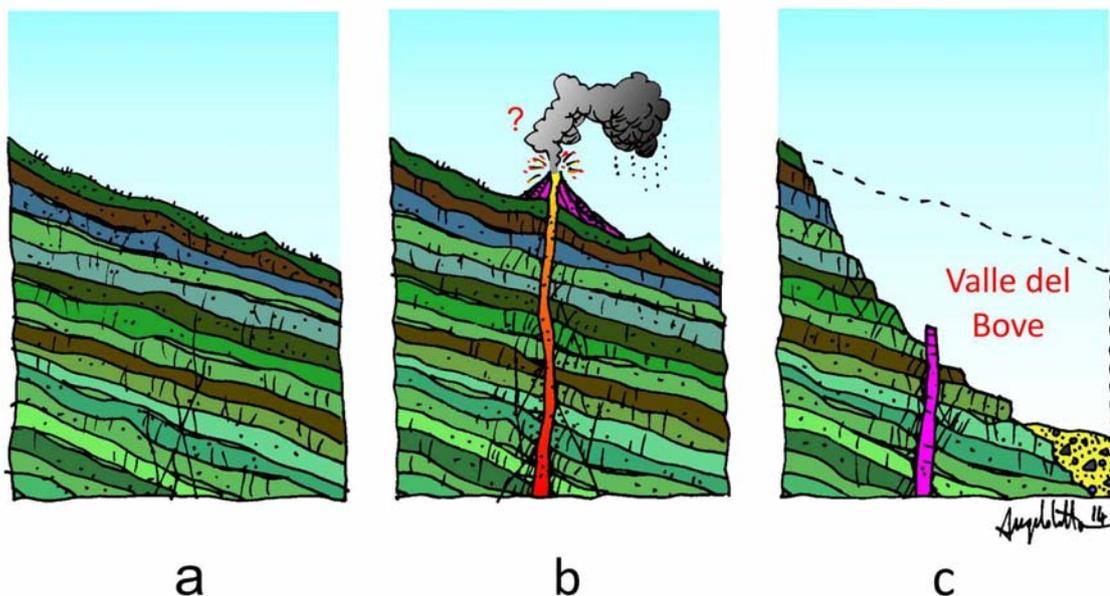


Figure 93 – Reconstruction schématique de la succession d'événements qui ont mené à l'actuelle position du dyke de l'échantillon VDB 09 : a) entre il y a 79 000 et 65 000 la superposition des produits volcaniques d'un centre éruptif situé en correspondance de l'actuelle paroi sud-occidentale de la Valle del Bove mène à la construction d'un cône nommé volcan Cuvigghiuni ; b) dans une époque non précisée à partir de la mise en place des produits du volcan Cuvigghiuni, plusieurs dykes se mettent en place dans son flanc septentrional, en traversant éventuellement les produits du volcan Ellittico qui ensuite recouvrira le Cuvigghiuni. Ces dykes peuvent rester intrus dans la roche encaissante ou atteindre la surface pour former des éruptions latérales ; c) l'ouverture de la Valle del Bove il y a 10 000 ans environ emporte la partie nord occidentale du volcan Cuvigghiuni en laissant un escarpement où aujourd'hui on peut observer le dyke de l'échantillon VDB 09 en affleurement.

Phase a) Construction du volcan Cuvigghiuni. Dans un intervalle de temps compris entre il y a 79 000 et 65 000 ans on assiste au développement du volcan Cuvigghiuni, qui grandit progressivement à travers la superposition des coulées de lave et des produits pyroclastiques émis. À partir d'il y a 57 000 ans environ, le Cuvigghiuni sera recouvert par les laves du volcan Ellittico, installé quelques kilomètres plus loin en direction nord-ouest.

Phase b) Intrusion du dyke. À un moment non daté précisément quand le flanc du volcan Cuvigghiuni était bâti, une phase tectonique distensive provoque l'intrusion de plusieurs dykes ayant la même direction dans son flanc septentrional, et éventuellement dans les produits volcaniques qui l'ont recouvert dans les époques successives. L'extension verticale des dykes reste inconnue. Si quelques dykes ont atteint la surface du cône, ils peuvent avoir alimenté une certaine activité éruptive. S'ils n'ont pas atteint la surface, le magma est resté à l'intérieur de la fissure et s'est solidifié.

Phase c) Ouverture de la Valle del Bove. Il y a 10 000 ans environ, la moitié septentrionale du cône du volcan Cuvigghiuni avec les produits de l'Ellittico sus-jacents est emportée par l'ouverture de la Valle del Bove. Ce qui reste du volcan Cuvigghiuni affleure aujourd'hui au long de la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove. Grâce à cette surface d'érosion on peut observer la section du volcan et les nombreux dykes intrus, y compris le dyke de l'échantillon VDB 09.

En conclusion, on peut affirmer que l'échantillon VDB 09 utilisé dans ce travail de thèse a un âge compris entre il y a 79 000 et 10 000 ans, que l'on ne peut dater plus précisément.

L'ÉCHANTILLON TIM 39

Une autre source de verres naturels repérable sur l'Etna, à la base du versant sud-oriental du volcan, est constituée par les laves en coussins ayant une composition variant de tholéïtite à transitionnelle (Corsaro & Pompilio, 2004). La campagne de collecte des échantillons a concerné le territoire des villes d'Aci Trezza et Aci Castello, de la côte jusqu'aux collines derrière les villes. Un nombre total de 13 échantillons de laves en coussins ont été collectés. L'échantillon le plus intéressant est référencé **TIM 39**, provenant des collines derrière la ville d'Aci Castello. Il est issu d'une amasse de coussins fortement fracturés, riches de microbulles consécutives au dégazage partiel du magma. La partie externe du coussin au contact avec l'eau marine pendant l'éruption est marquée par une couche vitreuse bien développée, ayant une épaisseur jusqu'à deux centimètres environ. La couche vitreuse est en continuité physique avec la roche interne, et aucune fracturation ou discontinuité la sépare de la roche microcristalline qui forme l'intérieur du coussin. Ce qui permet de la distinguer du reste du coussin est la couleur noire et l'éclat vitreux très brillant. L'échantillon TIM 39 provient de la formation Aci Castello. La position de l'échantillon est indiquée sur l'extrait de la carte géologique à l'échelle 1 : 50 000 (**Figure 94**) (Branca *et al.*, 2011a). L'âge de cet échantillon est de 500 000 ans environ (De Beni *et al.*, 2011).

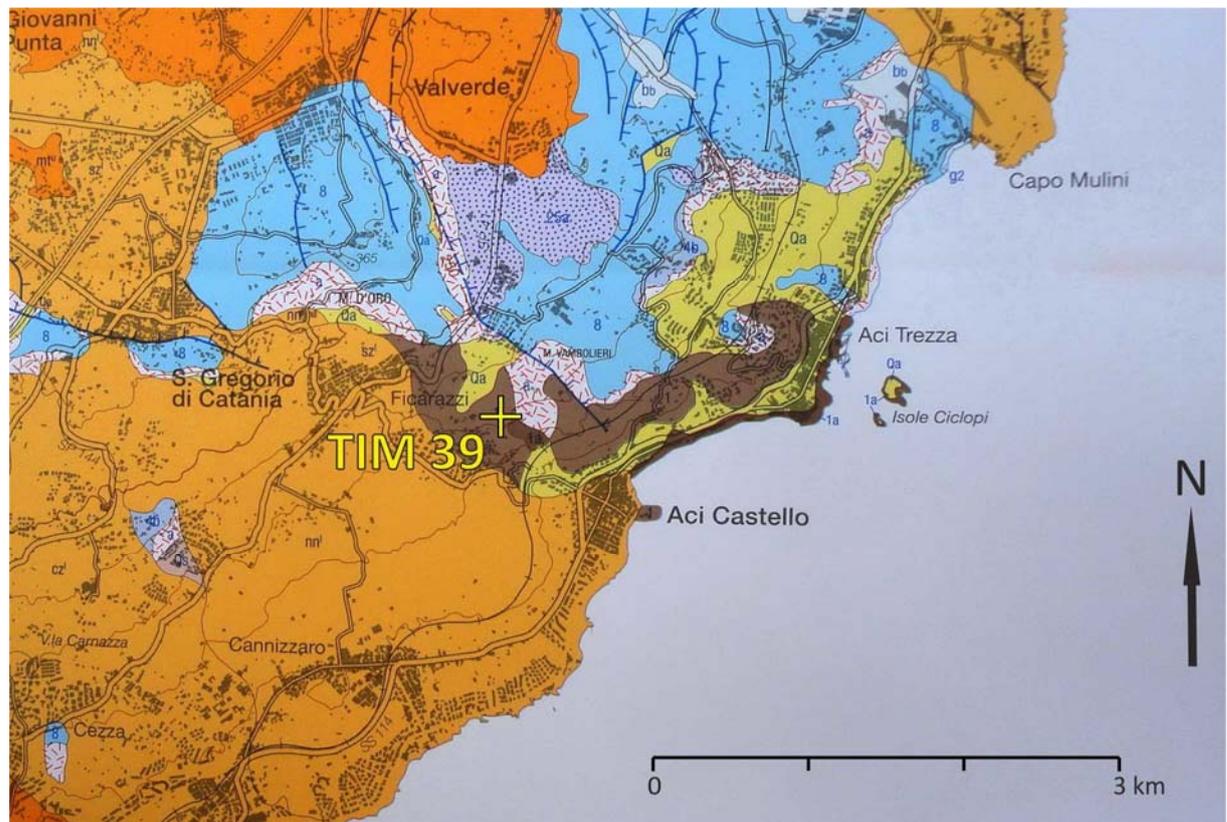


Figure 94 – Extrait de la carte géologique de l'Etna à l'échelle 1 : 50 000 (Branca *et al.*, 2011a) concernant la zone côtière des villes d'Acì Trezza et d'Acì Castello. L'image est un agrandissement du cadre a) de la Figure 89. La croix jaune indique le positionnement du point de collecte de l'échantillon TIM 39. Explication des formations concernant l'échantillon TIM 39 et/ou décrites dans le texte : Qa) Argiles gris-bleue du Pliocène inférieur, 1) Formation Acì Castello ; 1a) membre Isole Ciclopi de la formation Acì Castello. En bleu : coulées de laves du système Sant'Alfio. En orange : coulées de laves récentes du volcan Mongibello. Pour une explication plus détaillée des formations, voir la carte géologique de l'Etna à l'échelle 1 : 50 000 (modifié d'après Branca *et al.*, 2011a).

La Figure 95 présente la position des échantillons VDB 09 et TIM 39 dans la colonne stratigraphique des formations volcaniques de l'Etna. L'échantillon VDB 09 y est représenté avec une flèche rouge qui indique sa position actuelle dans la colonne, et une barre qui indique l'incertitude temporelle concernant l'âge de sa mise en place.

Synthetic unit		Lithostomatic unit	Lithostratigraphic unit	Radioisotopic age			
Stratovolcano Supersynthem	II Piano Synthem	Mongibello volcano	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">3</div> <div>volcanic products</div> </div>				
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">2</div> <div>sedimentary products</div> </div>				
			Torre del Filosofo formation 3: 1971AD - Present 2: 1969AD - 1971 AD 1: 122 BC - 1969 AD				
			Pietracanone formation Upper member: 3.9 ka - 122 BC Lower member: 15 ka - 3.9 ka c) Cubana member (a) b) Mio member (b) c) Ciancone member (c)	c) ~10 ka (*) a) ~12 ka-122 BC (*)			
	Concazze Synthem	Eilittico volcano	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Portella Giumenta formation Bianca villa-Montalto Ignimbrite member (c) Osservatorio Etneo member (b) Ragabo member (a)	b) ~ 15 ka (*)		
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Monte Calvario formation	<18 ka (*)		
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Simeto formation Contrada Ragaglia member (b) Piano D'Aragona member (a)			
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Piano Provenzana formation Tagliaborsa member (b) Tripolo member (a)	28.7±12.6 30.8±21.8 32.9±10.6 40.9±14.4 42.1±10.4		
			<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Pizzi Denari Formation Upper member (b) Lower member (a)	a) 29.1±10.6 a) 32.5±17.8		
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Serradelle Concazze Formation	41.3±6.2 56.6±15.4		
Valle del Bove Supersynthem			Zappini Synthem	Cuvigghiuni volcano	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Canalone della Montagnola Formation	85.3±4.4 69.7±4.6 70.2±3.0 79.0±6.0 79.6±4.2
					<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> </div>	Serra Cuvigghiuni formation Lagheto member (a)	
	Salifizio volcano	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>		Acqua della Rocca formation			
		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>		Serra del Salifizio Formation	85.6±6.8		
	Croce Menza Synthem	Giannicola volcano	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> </div>	Serra Giannicola Grande formation Belvedere member (a)	a) 85.3±7.0		
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Monte Fior di Cosimo formation	93.0±6.0		
		Monte Cerasa volcano	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Monte Scorione Formation	99.9±8.6 100.4±11.6 101.8±14.6		
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Piano del Trifoglietto formation	99.1±10.6 107.2±11.4		
		Rocche volcano	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Rocche formation Rocca Capra member (b) Rocca Palombe member (a)	a) 101.9±7.6		
			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Contrada Passo Cannelli formation	105.8±9.0		
Timpe Supersynthem	S. Alfio Synthem	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Valverde formation	111.9±9.2 121.2±15.0			
		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Moscarello formation	126.4±4.8			
		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	Calanna formation	128.7±7.6			
	Acireale Synthem	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	S. Maria Ammalati formation Timpa S. Tecla member (a) Piano Camubba member (b)				
		<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Timpa formation Leucata member (c) Paternò member (b) S. Maria la Scala member (a)	a) 129.9±4.8 a) 132.6±4.8 b) 134.2±6.6 b) 145.8±14.0 a) 147.7±18.0 a) 154.9±17.0			
		<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">b</div> </div>	Timpa di Don Masi formation S. Caterina member (b) Fermata S. Venera member (a)	a) 180.2±19.2 b) 221±18 (*)			
Basal Tholeiitic Supersynthem	Adrano Synthem	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	San Placido formation				
		<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> </div>	S. Maria di Licodia formation Motta S. Anastasia neck member (a)	a) 320.0±48.4 332.4±43.4			
	Aci Trezza Synthem	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	M. Tiris gravels				
		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"></div>	San Giorgio sands				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">a</div> </div>	Aci Castello formation Isola Ciclopi member (a)	496.1±86.8 542.2±85.8					

← VDB 09

← TIM 39

Figure 95 - Schéma de la succession stratigraphique des formations du volcan Etna. Les flèches rouges indiquent la position stratigraphique des points de récolte des échantillons TIM 39 et VDB 09. La barre rouge verticale indique l'incertitude liée à l'âge du dyke d'où proviens VDB 09, en effet son intrusion a eu lieu après le dépôt des produits du volcan Cuvigghiuni (il y a 80 000 ans environ) mais avant l'ouverture de la Valle del Bove (il y a 10 000 ans environ), qui a emporté les roches qui recouvraient le dyke (modifié d'après Branca *et al.*, 2011b).

L'ÉCHANTILLON PAL 01

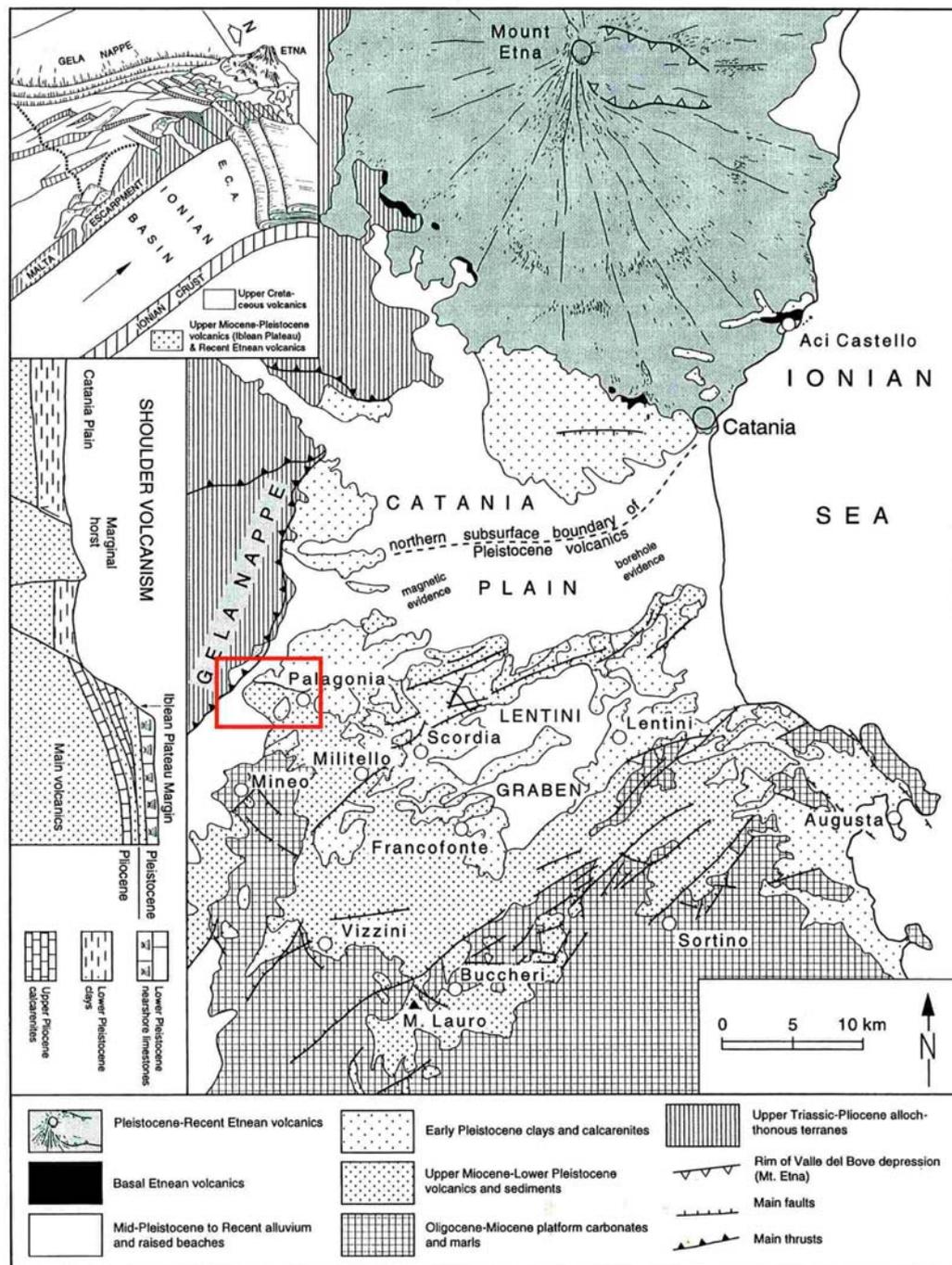


Figure 96 – Carte géologique simplifiée de la Sicile sud-orientale, avec la distribution des roches volcaniques de l'Etna et du secteur septentrional des Monts Hybléens. Le carré en haut à gauche montre le schéma tectonique de la Sicile sud-orientale, avec le plateau hybléen faisant partie de la plaque africaine et la croûte ionienne en subduction sous l'arc calabre (E.C.A. = *External Calabrian Arc*). Le cadre en bas à gauche montre les relations entre les roches volcaniques et sédimentaires du plateau hybléen et leurs rapports tectoniques. Le carré rouge montre la position de l'extrait de la carte géologique des Monts Hybléens de la Figure 97 (Grasso *et al.*, 2004) (modifié d'après Schmincke *et al.*, 1997).

Le haut-plateau calcaire qui occupe la partie sud-orientale de la Sicile a été le théâtre pendant le Pliocène et le Pléistocène d'un volcanisme tholéïitique et alcalin (Schmincke *et al.*, 1997 ; Grasso *et al.*, 2004).

Ce phénomène s'est déroulé en milieu sous-marin, avec la production de grandes quantités de laves en coussins à proximité de la marge septentrionale du massif des Monts Hybléens (Figure 96). Afin de collecter des échantillons de verres naturels appartenant au volcanisme hybléen, l'échantillonnage s'est fait dans des formations de laves en coussins les plus récentes de la région. Il s'agit de la formation Monte Caliella, située à proximité de la ville de Palagonia, qui est composée de produits sous-marins tholéïtiques âgée de 2 millions d'années environ (Figure 97) (Esperança *et al.*, 1995 ; Schmincke *et al.*, 1997).

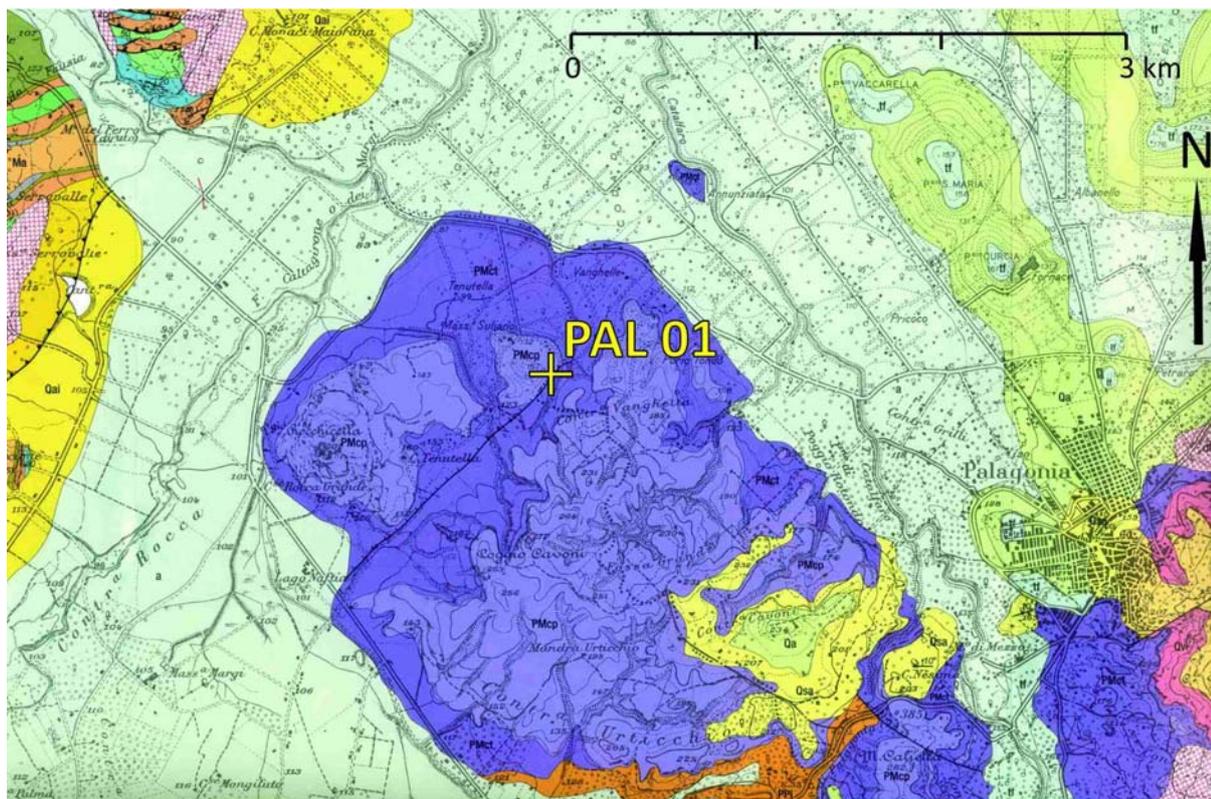


Figure 97 - Extrait de la carte géologique du secteur nord-occidental des Monts Hybléens à l'échelle 1 : 25 000 (Grasso *et al.*, 2004) concernant le secteur à l'ouest de la ville de Palagonia, correspondant au cadre rouge de la Figure 96. La croix jaune indique le positionnement du point de collecte de l'échantillon PAL 01. Explication des formations concernant l'échantillon PAL 01 et/ou décrites dans le texte : PMct) Tufs massifs et stratifiés de la formation Monte Caliella (Pliocène supérieur) ; PMcp) Laves en coussins de la formation Monte Caliella (Pliocène supérieur) ; Qai) Argiles gris-bleue de la Falda di Gela (Pléistocène inférieur) ; Qa, Qsa) Roches carbonatées et argileuses du Quaternaire ; a) Dépôts alluviaux récents et actuels. L'échantillon PAL 01 appartient au membre PMcp de la formation Monte Caliella. Pour une explication plus détaillée des formations, voir la carte géologique du secteur nord-occidental des Monts Hybléens à l'échelle 1 : 25 000 (modifié d'après Grasso *et al.*, 2004).

L'échantillon **PAL 01** a été collecté à la base d'une colline de laves en coussins située dans la localité Contrada Soliano, à l'intérieur d'une magnifique plantation d'agrumes siciliens. Il s'agit de produits volcaniques plus anciens que ceux de l'Etna. La probabilité de repérer du verre naturel en conditions peu ou pas altérées est plutôt faible, les coussins sont en effet fracturés et la roche présente une couleur brune et un aspect dégradé. Un morceau significatif de coussin au contact avec la croûte externe vitreuse ainsi qu'un morceau de roche provenant de l'intérieur d'un coussin

ont été échantillonnés. La **Figure 98** représente la position de l'échantillon PAL 01 dans la colonne stratigraphique des produits volcaniques des Monts Hybléens.

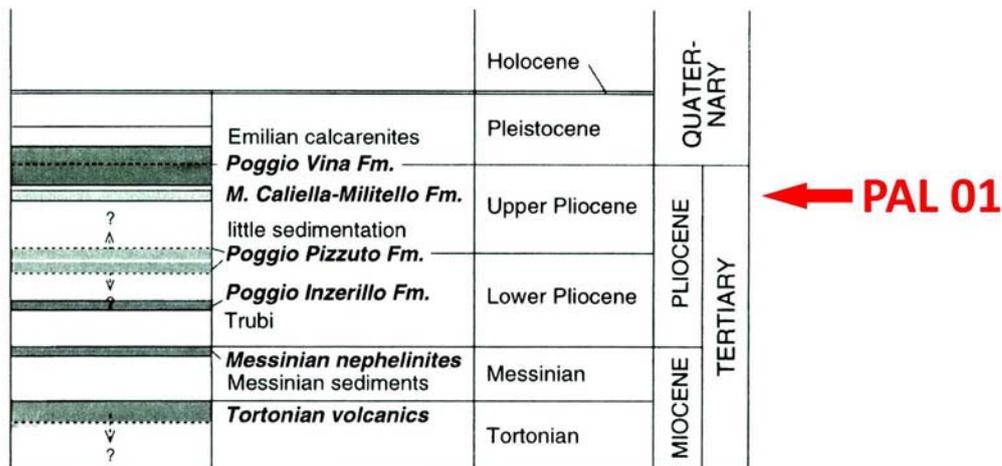


Figure 98 – Colonne stratigraphique schématique des roches volcaniques des Monts Hybléens à partir du Miocène supérieur. La position de l'échantillon PAL 01 est indiquée (modifié d'après Schmincke *et al.*, 1997).

En conclusion, cinq échantillons représentatifs des verres naturels liés au volcanisme de la Sicile orientale ont ainsi été collectés dans le cadre de ce travail de thèse (voir la **Figure 84**). Les caractéristiques principales des cinq échantillons sont présentées dans le **Tableau 3**.

Échantillon	ROC 01	POM 01	VDB 09	TIM 39	PAL 01
Provenance	Lipari (Îles Éoliennes)	Lipari (Îles Éoliennes)	Valle del Bove (volcan Etna)	Aci Castello (volcan Etna)	Palagonia (Monts Hybléens)
Latitude	N 38° 31,196'	N 38° 30,111'	N 37° 43,433'	N 37° 33,581'	N 37° 20,119'
Longitude	E 014° 57,515'	E 014° 57,724'	E 015° 00,818'	E 015° 08,345'	E 014° 42, 738'
Altitude (m)	64	12	2 301	168	137
Âge (ans)	800	8 600	10 000 - 79 000	500 000	2 000 000

Tableau 3 – Résumé des caractéristiques principales des échantillons.

Les coordonnées géographiques et l'altitude des lieux de récolte des échantillons ont été relevées au moyen d'un GPS portable Garmin Oregon 300. L'altitude est exprimée en mètres par rapport au niveau de la mer.

4.2.2. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

Ce paragraphe s'occupe de la description macroscopique des cinq échantillons collectés en Sicile orientale. Leur composition acide ou basique a été déduite en gros grâce à l'analyse de la littérature géologique disponible, tandis que l'analyse chimique des échantillons sera abordée dans le Chapitre 5.

- **ROC 01** - Cet échantillon a été collecté dans un grand bloc d'obsidienne de plusieurs mètres, situé à la surface de la coulée soit-dite Rocche Rosse (Gioncada *et al.*, 2003), dans l'extrémité nord-orientale de l'île de Lipari (archipel des Îles Éoliennes) (Figure 87). L'échantillon est composé par une obsidienne noire et brillante (Figure 99), localement avec des nervures de couleur grise sombre.



Figure 99 – Échantillon d'obsidienne de Lipari nommé ROC 01.

La roche est compacte et montre une fracturation conchoïdale nette. A la cassure la surface de rupture montre un éclat vitreux brillant et parfois irisé. La roche est massive et sans fracturation, elle présente des surfaces de dévitrification d'une couleur grise-rougeâtre, ayant une épaisseur de quelques millimètres, ondulées et disposées généralement selon la direction du flux de la coulée. Ces surfaces de dévitrification constituent souvent la surface externe des blocs d'obsidienne en affleurement, parfois elles se disposent selon des plans parallèles qui marquent comme une foliation les différentes unités du flux de la coulée («*flow foliation*»). Il y a la présence de petits points ronds blancs dispersés dans la masse vitreuse, qui représentent des minuscules sphéroïdes marquant le début d'un phénomène de dévitrification. Les sphérules blanches ne sont pas dispersées de manière homogène, mais elles sont concentrées dans certaines parties de la roche et sont absentes dans d'autres. Il y a aussi la présence de nombreuses microbulles laissées par les

phases gazeuses en train de s'échapper du magma rhyolitique. Il s'agit de minuscules vacuoles rondes ayant des dimensions généralement inférieures au millimètre. Les bulles se distinguent facilement des sphéroïdes de dévitrification parce qu'elles sont vides et donc noires. Elles sont distribuées en manière non homogène dans la masse vitreuse. Localement les bulles se regroupent pour former des masses grises ou rougeâtres dispersées dans le verre, fortement poreuses et ayant un diamètre de un ou deux centimètres. D'autre fois elles forment des structures rougeâtres d'aspect spongieux, rallongées dans la direction du flux de la coulée.

- **POM 01** - Cet échantillon a été récolté sur la paroi rocheuse d'un petit vallon qui débouche sur la mer au long du côté est de l'île de Lipari. L'affleurement était formé par un bloc d'obsidienne noire de quelques mètres de longueur englobé dans une coulée rhyolitique d'une couleur grise-blanche, ayant un aspect bréchifié. L'échantillon est composé par une obsidienne très similaire à celle de l'échantillon ROC 01. Il s'agit d'une obsidienne vitreuse et brillante d'une couleur noire (**Figure 100**), avec des nervures parallèles plus claires disposées selon la direction du flux de la coulée.



Figure 100 – Échantillon d'obsidienne de Lipari nommé POM 01.

La roche a un aspect plus compact, avec moins de présence de surfaces et de sphéroïdes de dévitrification. Par contre, l'obsidienne montre un certain degré de fracturation et est partagée en bloc ayant des dimensions décimétriques. La surface extérieure du bloc d'obsidienne noire est constituée par une surface d'une couleur rougeâtre et d'aspect poudreuse, ayant une épaisseur de 1 ou 2 millimètres environ et différenciée très nettement du reste du matériel vitreux. Probablement elle est constituée en grande partie par des phases amorphes non altérées (Rani *et al.*, 2010). Le bloc noir est englobé dans la masse d'une coulée rhyolitique formée par de l'obsidienne perlitique, c'est-à-dire fracturée très finement par des surfaces courbes qui font perdre globalement à la

masse son aspect vitreux et sa couleur noire. La coulée a une couleur gris-jaunâtre et un aspect de brèche divisée en blocs très compacts, qui cache sa nature de masse vitreuse (Figure 101).



Figure 101 – Échantillon de la coulée grise bréchifié contenant le bloc d'obsidienne noire POM 01.

Cela est vérifiable facilement puisque elle montre localement une cassure conchoïdale et un éclat noir et brillant qui révèle son vraie nature de lave vitreuse. La brèche rhyolitique montre des traces d'altération superficielle due à l'oxydation atmosphérique sous forme d'amas de petits points rouges.

• **VDB 09** - Cet échantillon provient d'un dyke affleurant dans la paroi occidentale de la Valle del Bove, située sur le flanc est du volcan Etna (voir la Figure 91). Le dyke montre une disposition subverticale et une direction de 335° environ. Il affleure pour une longueur qui ne dépasse pas les 20 mètres, pour le reste il est enterré sous la grande quantité de cendres volcaniques qui se sont accumulées au long des parois de la Valle del Bove. L'épaisseur du dyke est égale à 1,2 mètre environ. Il est encaissé dans une séquence de produits pyroclastiques rougeâtres passant vers le haut à une succession de coulées de laves peu épaisses, le tout appartenant à la formation Canalone della Montagnola (Branca *et al.*, 2011b). Le dyke montre une fracturation intense contrôlée par la distribution de la température à l'intérieur de la masse magmatique en train de se refroidir, surtout sous forme de discontinuités parallèles au plan de la fissure envahie par le magma. D'autres fractures transversales partagent la masse lavique en blocs prismatiques. La roche du dyke est d'une couleur gris clair, l'aspect est massif est très compacte, et se casse difficilement sous les coups du marteau. Aucun phénocrystal est visible à l'œil nu. La roche de l'échantillon est

intéressée par la présence d'une quantité importante de microbulles créées par le dégazage du magma à l'intérieur de la fissure.

Les bulles ont un diamètre qui dans la plupart des cas ne dépasse pas le millimètre, mais qui peut atteindre facilement plusieurs millimètres. Les bulles sont distribuées en manière non homogène dans la masse lavique, avec des zones où elles sont concentrées en faisceaux parallèles à la surface externe du dyke, correspondant à la direction du flux de la lave dans la fissure du terrain. Les bulles rondes sont très rares, presque la totalité des bulles sont pressées et allongées selon la direction du flux du magma. La roche de l'échantillon montre la présence de rares phénomènes d'altération locale sous forme de très petites taches jaunâtres et subordonnément rougeâtres, ayant une taille inférieure à un millimètre.

La couche externe du dyke, celle en contact avec la roche encaissante, a une nature vitreuse (Figure 90 et Figure 102). La portion vitreuse des roches ayant une composition basaltique *sensu lato* s'appelle « sidéromelane ».

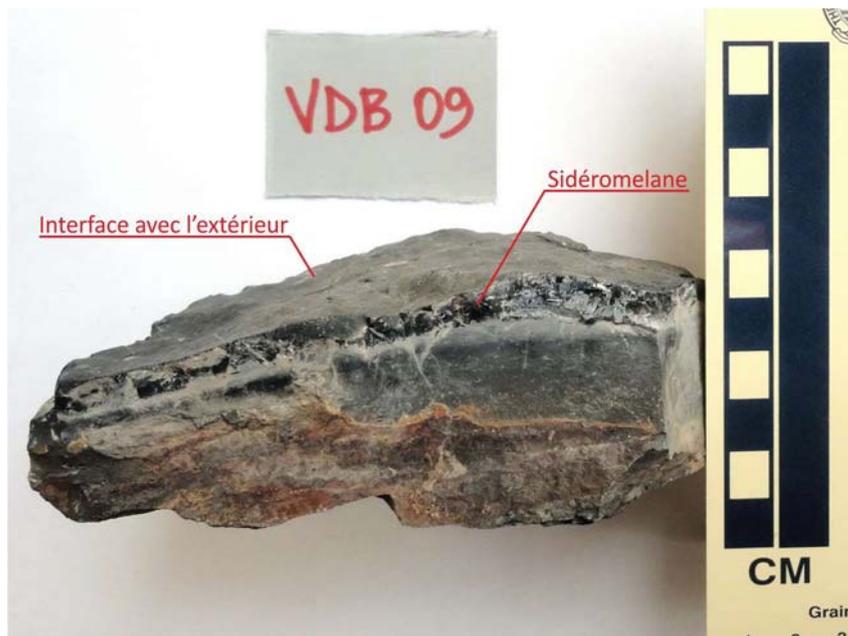


Figure 102 – Échantillon de la croûte vitreuse du dyke VDB 09 affleurant dans la Valle del Bove (Etna).

La croûte vitreuse montre une épaisseur comprise entre 5 et 15 millimètres, est noire et compacte, et est traversée par un réseau de fractures dues au stress thermique créé par le différentiel de température existant entre le magma à l'intérieur du dyke et la couche en contact avec le terrain encaissant. La distinction entre la couche externe vitreuse et la roche microcristalline à l'intérieur du dyke est plutôt nette. Le passage vers la roche microcristalline est graduel et continu, et a lieu dans l'espace de quelques millimètres. La croûte du dyke est non poreuse et les microbulles sont absentes. À la base de la couche vitreuse il y a parfois des discontinuités larges et plates, parallèles

à la surface externe du dyke, ayant une longueur qui normalement ne dépasse pas le centimètre. Elles se forment probablement à partir de bulles de dégazage qui se regroupent et s'accroissent sous l'action du mouvement du magma dans la fissure. Ensuite elles sont aplaties à cause du flux différentiel entre la couche externe du dyke, qui est ferme contre la roche encaissante, et la partie plus interne qui bouge en suivant le mouvement de la lave en remontée, selon une vitesse de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on se déplace vers l'intérieur du dyke.

- **TIM 39** - L'échantillon provient d'un amas de laves en coussins très fracturés, ayant un aspect plutôt bréchifié. Les coussins ont une surface extérieure poudreuse et de couleur jaunâtre (Figure 103).



Figure 103 – Echantillon TIM 39 : fragmente de la croûte extérieure d'un coussin de lave.

Les fractures des coussins se sont formées au moment de la mise en place à cause de la trempe du magma dans l'eau marine, et leurs surfaces sont souvent recouvertes par une patine brune d'oxydation. La roche est d'une couleur gris sombre, riche en vacuoles bien rondes, ayant pour une grande partie un diamètre qui ne dépasse pas le millimètre. On remarque la présence de nombreux petits phénocristaux plus clairs de la pâte, ayant une forme allongée et une dimension d'un ou deux millimètres au maximum. La roche a généralement un aspect faiblement altéré, avec des taches jaunâtres et des points rouges créés par l'oxydation causée par l'action des agents atmosphériques. La plupart des vacuoles sont vides, mais à l'intérieur de quelqu'un il y a un dépôt de phases secondaires blanches, jaunes et subordonnément bleues. L'extérieure des coussins est formé par une croûte vitreuse ayant une épaisseur qui peut atteindre les deux centimètres. La croûte est d'une couleur noire avec un éclat vitreux brillant et parfois irisé, et montre une structure

vacuolaire et compacte. Le passage entre la croûte et la roche interne du coussin est continu et sans discontinuités mécaniques.

- **PAL 01** - L'échantillon appartient à un amas de laves en coussins mélangées à de la brèche volcanoclastique d'aspect chaotique. Il a été collecté sur un coussin fracturé et divisé en plusieurs petits blocs ayant des dimensions centimétriques et décimétriques. La roche est d'une couleur grise et présente une structure vacuolaire avec des bulles rondes ayant un diamètre de un ou deux millimètres environ (Figure 104).



Figure 104 – Croûte vitreuse du coussin de lave de l'échantillon PAL 01.

Les bulles sont pour la plupart remplies partiellement par un matériel jaunâtre ou blanc de probable nature carbonatée, et subordonnément rougeâtre dans le cas de l'oxydation des minéraux ferrifères de la lave. Localement les bulles montrent une disposition parallèle à la surface du coussin. La croûte vitreuse est difficilement reconnaissable, et sa nature vitreuse est mise à jour en cas de cassure grâce à la forme conchoïdale noire brillante et à l'éclat vitreux typique. La croûte externe vitreuse a une épaisseur de 5 millimètres environ, qui peut atteindre localement un centimètre au maximum. La partie des roches exposées aux intempéries montre une couleur jaunâtre et rougeâtre et localement blanc et brun, créé par la déposition d'une patine d'oxydation d'origine atmosphérique, et de phases secondaires précipitées à partir des eaux circulantes.

4.3. LES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE

4.3.1. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

Une des phases les plus importantes du traitement des échantillons a consisté en la préparation des poudres fines destinées à la détermination de la composition chimique des roches et à leur classification. Grâce à cette série d'opérations cinq échantillons de poudre fine ont été obtenus, un pour chacun des cinq échantillons étudiés dans cette thèse.

FABRICATION DES LAMES MINCES

Les lames étaient destinées à une étude pétrographique (microscope polarisant), et à des analyses par spectroscopie Raman. La préparation des lames minces a été effectuée au sein de l'Atelier commun pour la confection des lames minces de l'UFR de Science de la Terre de l'Université Lille 1. Pour chaque échantillon ont été réalisées une ou deux lames minces de roche d'une épaisseur de 30 μm , collées sur une lame en verre ayant des dimensions standardisée de 30 \times 45 millimètres. Au total huit lames ont été réalisées pour les cinq échantillons.

FABRICATION DES POUDRES POUR L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE

Grâce à l'abondance de matériel vitreux dans la masse rocheuse, les échantillons d'obsidienne de Lipari (**ROC 01** et **POM 01**) ont été choisis pour la préparation des poudres de verre volcanique ayant une granulométrie bien précisée, destinées à être altérées expérimentalement.

Pour chaque granulométrie on a produit 60 mL environ de poudre. Les poudres très fines passant à travers le tamis de 100 μm ont été récupérées et stockées dans des flacons en polyéthylène. Les poudres retenues par le tamis de 100 μm (**100 μm < \emptyset < 250 μm**) ont été utilisées pour l'altération expérimentale. Elles ont été homogénéisées et quartées afin de récupérer 15 mL environ de poudre pour chaque échantillon et chaque granulométrie, une quantité suffisante à la poursuite de l'activité expérimentale. La poudre restante a été stockée dans des flacons en polyéthylène étiquetés.

Un lavage des poudres à l'acétone a ensuite été mis en œuvre afin d'éliminer les traces d'impuretés et les particules de PVC mélangés aux poudres pendant le processus de broyage par martèlement.

FABRICATION DES LAMES POUR L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE

Les échantillons **ROC 01** (obsidienne provenant de Lipari) et **VDB 09** (dyke de l'Etna) ont été sélectionnés pour la préparation de lames épaisses de verre volcanique destinées à l'altération expérimentale, car ils présentaient les caractéristiques les plus adaptées à la fabrication des lames. En effet, l'échantillon POM 01 a été écarté puisqu'il est presque identique au ROC 01 tandis que les échantillons TIM 39 et PAL 01 ont été écartés car leur couche vitreuse est trop riche en bulles, phénocristaux et traces d'altération naturelle pour fournir des lames de verre homogènes. Les deux échantillons sélectionnés ont permis d'effectuer les expériences sur deux types de verres volcaniques ayant une composition très différente : **rhyolitique** pour l'échantillon d'obsidienne et **trachyandésitique** pour le dyke de l'Etna. La préparation des lames de trachyandésite a posé quelques difficultés à cause de la nature de l'échantillon VDB 09, formé par la couche vitreuse très fine d'un dyke. L'épaisseur de la couche de verre est comprise entre 6 et 8 millimètres environ, et son caractère vitreux diminue progressivement vers l'intérieur pour aller se transformer en une roche microcristalline à travers l'augmentation du nombre de microlites. Cela a impliqué la nécessité de couper les lames selon une direction parallèle au plan de gisement du dyke, et le plus possible en proximité de la surface de contact avec la roche encaissante, afin d'obtenir un verre volcanique ayant la meilleure qualité.

Étant les matériaux vitreux traités très fins et fragiles, on n'a pas réussi fabriquer des lames ayant une forme régulière telle que des carrés ou des rectangles car pendant la fabrication toutes les lames se sont cassés en des fragments irréguliers. Ce phénomène a affecté particulièrement les lames de trachyandésite, qui étaient extrêmement fragiles à cause de la fracturation intrinsèque de la croûte vitreuse du dyke. En effet, les différentes parties du dyke étaient sujettes à une forte tension interne générée par le gradient thermique élevé existant dans le corps fondu en cours de refroidissement. Par conséquent, au cours de leur fabrication toutes les lames se sont cassées en fragments irréguliers mais quand même utilisables pour l'altération expérimentale. Les bords des fragments ont été meulés et partiellement rectifiés à l'aide d'un disque diamanté afin de faciliter le calcul des surfaces.

La surface de chaque lame a ensuite été mesurée à l'ordinateur grâce à un logiciel pour le calcul des surfaces tandis que l'épaisseur a été mesurée avec un micromètre de précision. Les lames d'obsidienne ont une surface comprise entre 212 et 283 mm² tandis que les lames de trachyandésite, beaucoup plus fragiles, ont une surface comprise entre 52 et 166 mm². L'épaisseur des lames rhyolitique est comprise entre 0,98 et 1,58 mm tandis que l'épaisseur des lames

trachyandésitiques est comprise entre 1,73 et 1,95 mm. Enfin chaque lame a été pesée et stockée dans une petite boîte numérotée en plastique.

4.3.2. ALTÉRATION DES ÉCHANTILLONS

Dans cette section seront décrits les procédures et les protocoles utilisés pour l'altération expérimentale des poudres et des lames fabriquées à partir des échantillons de verres volcaniques siciliens.

PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES POUDRES

Un des buts les plus importants de ce travail de thèse consiste dans l'altération expérimentale des poudres sorties du broyage des échantillons d'obsidienne collectés aux Îles Éoliennes. L'altération de poudres exclusivement rhyolitiques est une conséquence de l'abondance et de l'homogénéité du verre éolien, qui a permis la préparation sans problèmes de la quantité désirée de poudre.

On dispose de deux échantillons de verre rhyolitique éolien, provenant de la côte nord de l'île de Lipari : **ROC 01** et **POM 01**. Les caractéristiques des échantillons dans leur contexte géologique ont été décrites dans les chapitres et dans les paragraphes précédents. Pour chacun de ces verres on a prévu deux séries d'altération expérimentale en milieu faiblement acide et en milieu basique respectivement. Chaque poudre a été insérée dans une série de réacteurs, c'est-à-dire des flacons en Téflon, matériel connu pour son inertie du point de vue chimique. Dans chaque réacteur les poudres ont été mises à réagir avec une des deux solutions suivantes :

- **Milieu acide** : eau ultra-pure déionisée ayant **pH = 5,5** ;
- **Milieu basique** : solution de KOH 10^{-4} molaire ayant **pH = 10**.

L'altération des poudres a eu lieu à **90°C** dans des **conditions éloignées de l'équilibre**, c'est-à-dire avec un rapport S/V (surface/volume) faible. L'idée a été de faire réagir la poudre avec un volume de solution suffisamment élevé afin que la réaction ne puisse pas atteindre l'équilibre chimique à l'échelle temporelle de l'expérimentation en laboratoire (Granbow, 1985 ; Van Der Sloot, 1996 ; Fällman, 1997 ; Abratis *et al.*, 2000 ; Ettler, 2000 ; Deneele, 2002). Pour cette manipulation on a fixé un rapport **S/V = 0,5 cm⁻¹**. Des analyses de la surface spécifique par BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer *et al.*, 1938), couplées à une étude statistique des résultats ont permis de mettre en évidence une surface réactive de l'ordre de 800 cm² g⁻¹ pour les grains de

classe granulométrique $100 \mu\text{m} < \emptyset < 250 \mu\text{m}$. Cette valeur sera utilisée par la suite pour la mise en œuvre des expériences.

PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES LAMES RHYOLITIQUES

Huit lames coupées de l'échantillon **ROC 01** ont été altérées en milieu acide en eau ultra-pure MilliQ (**pH = 5,5**) à **90°C** avec un rapport **S/V = 0,5 cm⁻¹**. Les lames de cette série ont été nommées avec les lettres PD suivies par un nombre progressif de 1 à 8. Chaque lame a été insérée dans un réacteur en Téflon avec la quantité de solution nécessaire à respecter le rapport S/V prévu. Chaque lame n'a pas été déposée simplement au fond du réacteur, mais elle a été mise sur un panier en manière d'assurer l'exposition de sa surface totale à l'action chimique de la solution

PROTOCOLE D'ALTÉRATION DES LAMES TRACHYANDÉSITIQUES

Le protocole est très similaire à celui utilisé dans le cas des lames rhyolitiques, la seule vraie différence consiste dans l'utilisation d'un rapport **S/V = 0,1 cm⁻¹**. Cela veut dire que par rapport aux matériaux rhyolitiques, les lames trachyandésitiques **VDB 09** provenant de l'Etna ont été altérées dans des conditions encore plus éloignées de l'équilibre. Neuf lames trachyandésitiques ont été altérées dans l'eau ultra-pure (**pH = 5,5**) à 90°C.

4.3.3. RÉCUPÉRATION ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Dans cette section seront décrites les procédures utilisées pour la récupération des échantillons après leur altération expérimentale et leur préparation avant de l'analyse des résultats de l'altération expérimentale.

PRÉLÈVEMENT DES POUDRES ALTÉRÉES

À la fin de chaque échéance (7, 14, 21, 180, 365 et 720 jours) les réacteurs prévus ont été sortis de l'étuve pour les laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. Une fois refroidis, ils ont été pesés afin de déterminer l'éventuelle perte de solution par évaporation. Le pH a été mesuré (Radiometer Analytical PHM 240), puis la solution a été filtrée avant d'être acidifiée par HNO₃ concentré (3 mol L⁻¹) afin de limiter les éventuelles précipitations.

ANALYSE DES SOLIDES

Afin d'identifier au mieux les processus d'altération mis en jeu, une analyse des solides sera entreprise à la fin des différents protocoles.

• **Poudres** - Afin d'étudier la surface des poudres, trois variétés de grains ont été collées sur une même lame de verre, disposés selon un degré d'altération croissante :

- Grains non altérés ;
- Grains ayant subi un' altération de 190 jours ;
- Grains ayant subi un' altération de 622 jours.

Par ailleurs, des observations ont également porté sur la section transversale des grains altérés. Après induration dans de la résine, un polissage au carbure de silicium a permis d'éroder les grains en faisant apparaître des sections concentriques permettant une étude par spectroscopie Raman ou par microscopie électronique.

• **Lames de verre** - Les lames rhyolitiques de Lipari ont été extraites toutes ensemble après 1022 jours d'altération tandis que les lames trachyandésitiques de l'Etna ont quant à elles été altérées durant des échéances de 102, 230 et 382/390 jours.

À la fin de chacune des échéances, les lames ont été extraites puis rincées à l'eau MilliQ avant d'être mises à sécher. Une détermination de la masse de chacune des lames a permis de mettre en évidence une éventuelle perte de masse de ces lames au cours de l'altération. Les surfaces d'altération seront ensuite observées au MEB ou au Raman.

4.3.4. ANALYSE AU RAMAN

L'EFFET RAMAN

Bien que la diffusion inélastique de la lumière ait été prévue depuis 1923, l'existence du phénomène a été démontrée expérimentalement en 1928 par Sir Chandrasekhara Venkata Râman (**Figure 105**) (Raman & Krishnan, 1928). L'importance du phénomène est tout de suite reconnue, et pour sa découverte il recevra le prix Nobel en 1930. La dispersion élastique de la lumière de la partie de la matière, c'est-à-dire le rebond des photons avec une conservation de l'énergie, était connue depuis la fin du XIX^e siècle ensuite aux études finalisés à l'explication de la couleur bleue

du ciel (Rayleigh, 1899). Au contraire de l'effet Rayleigh, l'effet Raman est une dispersion inélastique des photons due à l'excitation des particules élémentaires qui composent la surface de l'échantillon. Cette excitation provoque un gain ou une perte d'énergie des photons suite à la collision avec la surface de l'échantillon (Rull, 2012).



Figure 105 – Le physicien indien Chandrasekhara Venkata Râman dans un timbre commémoratif.

À la suite du bombardement d'un échantillon avec un rayon laser monochromatique, on observe un rebond et une diffusion (« *scattering* ») d'une partie de la radiation incidente provoquée par l'interaction entre la lumière et la matière. La diffusion des photons est contrôlée par deux types d'interactions. La première interaction est la plus fréquente, et consiste dans une diffusion de photons causée par les chocs élastiques dus à l'impact avec la surface de l'échantillon. Les photons diffusés ont la même fréquence que les photons incidents (effet Rayleigh). Le deuxième type d'interaction est dû aux chocs inélastiques des photons à la surface de l'échantillon (effet Raman), qui provoquent une diffusion de photons ayant une fréquence différente de celle de la radiation incidente. Cet effet est beaucoup plus faible de l'effet Rayleigh : seulement un photon sur cent millions environ montre un changement de fréquence après sa diffusion (Singh, 2002). La fréquence des photons diffusés par l'effet Raman est égal à $\nu_0 \pm \nu_m$, où ν_0 est la fréquence des photons incidents et ν_m est la fréquence de vibration propre de la molécule de l'échantillon excitée par le faisceau laser.

En effet, la radiation produite par l'effet Raman est de deux types (Figure 106). Après la dispersion, les photons peuvent subir une diminution ($\nu_0 - \nu_m$) de leur énergie ou une augmentation ($\nu_0 + \nu_m$). La radiation Raman ayant subi une diminution d'énergie s'appelle radiation Stokes tandis que celle avec une augmentation de l'énergie s'appelle radiation anti-Stokes. Ces noms dérivent de la similarité de cette radiation avec celle décrite en 1852 par le physicien irlandais George G. Stokes à propos de la fluorescence de certains minéraux. Les deux radiations générées dans les deux sens par cette variation d'énergie sont parfaitement symétriques. La radiation anti-Stokes est généralement plus faible de la radiation Stokes, mais cette dernière est la plus sujette aux effets de la fluorescence qui peuvent interférer avec les observations. C'est pour cela que pour le calcul des

spectres Raman on utilise généralement la radiation anti-Stokes, même si elle est la plus faible des deux (Panczer *et al.*, 2012).

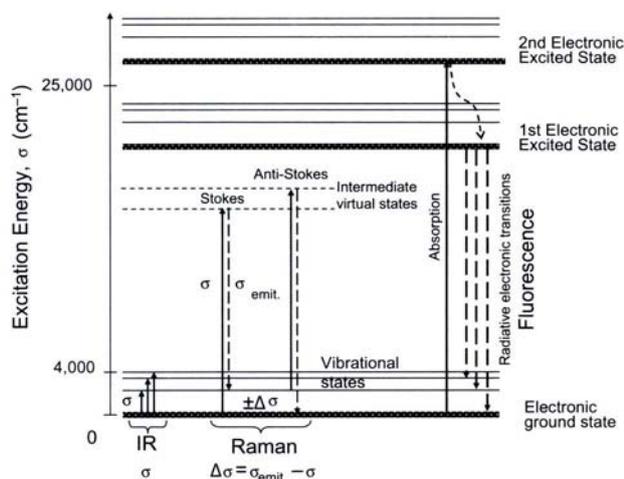


Figure 106 – Diagramme montrant les états énergétiques virtuels instables concernant la dispersion inélastique liée à l'effet Raman, et les états excités réels concernant l'effet de fluorescence. Symboles : σ : énergie du photon absorbé pendant l'excitation ; σ_{emit} : énergie du photon émis ; $\Delta\sigma$: énergie des photons de la radiation Raman ; IR : radiation infrarouge (Panczer *et al.*, 2012).

La radiation créée par l'interaction de la lumière avec la matière est générée par les électrons excités qui sautent d'un niveau énergétique à l'autre. Quand un électron est frappé par un photon, il absorbe l'énergie du photon et passe à un niveau énergétique supérieur. Il s'agit généralement de niveaux instables, donc l'électron tend à revenir vers des états énergétiques inférieurs. Si l'électron revient à son état énergétique initial, il émettra un photon de la même énergie que celui qu'il avait absorbé. Cela va créer la radiation diffusée connue comme effet Rayleigh, ayant la même énergie que la radiation incidente sur l'échantillon. Mais comme on a vu, un certain nombre d'électrons ne retournent pas vers leur état énergétique original, mais ils s'arrêtent en correspondance de quelques états vibrationnels excités intermédiaires, eux aussi instables. Ces électrons émettent un photon ayant une énergie inférieure à celle du photon absorbé au départ, mais égale à la différence entre l'état énergétique initial et celui final de la transition électronique. L'ensemble des photons émis pendant ce type de transition forme la radiation Raman diffusée de type Stokes. Une fois qu'ils ont émis les photons de la radiation Stokes, les électrons ne se trouvent pas dans l'état énergétique de base mais dans un état vibrationnel excité. Ces électrons peuvent absorber un autre photon de la radiation incidente et sauter vers un nouvel état énergétique virtuel instable, plus élevé. Si cet électron revient à l'état énergétique de base, il émettra un photon ayant une énergie supérieure à celle du photon du faisceau laser qui l'a excité. L'ensemble des photons émis pendant ce type de transition forme la radiation Raman diffusée de type anti-Stokes.

Comment on peut observer dans la **Figure 106**, les variations d'énergie associées à la dispersion de la radiation Raman ont la même grandeur de celles associées à l'absorption dans la gamme de l'infrarouge. En effet, pour une même substance réactive à la radiation infrarouge et à l'effet

Raman, les deux types de spectre se ressemblent beaucoup. Dans les deux cas, l'excitation des électrons a lieu si les molécules ont une configuration de charge dipolaire. Pour ce qui concerne la dispersion Raman, la configuration dipolaire des molécules est due à la distorsion des charges électriques autour des liens atomiques en conséquence de l'excitation des électrons bombardés par le faisceau laser. Cette configuration des molécules, nommée aussi « polarisation », est temporaire et disparaît au moment où les électrons reviennent à leur état énergétique de base en réémettant les photons qu'ils avaient absorbés auparavant. Cette polarisation liée à la configuration électronique des molécules bombardées par le laser n'est pas à confondre avec la soit-dite « polarisation » de l'effet Raman, qui se manifeste quand il est appliqué sur un échantillon anisotrope tel que les cristaux et les minéraux. En effet, l'intensité de la radiation Raman dépend de l'orientation du laser par rapport aux directions cristallographiques de l'échantillon, et la possibilité de varier la direction de l'orientation de la radiation incidente, ou le choix d'un échantillon orienté différemment, permette d'obtenir des spectres beaucoup mieux définis.

Un autre effet associé à la transition des électrons d'un état énergétique à l'autre est représenté par la « luminescence », parfois dite « fluorescence ». À cause de l'excitation due au laser, quelques électrons peuvent sauter vers des états à plus haute énergie. Après ce type d'excitation, les atomes de la substance changent leurs distances interatomiques pour s'adapter aux nouvelles configurations électroniques, selon un processus nommé « relaxation », qui a lieu sans émission de radiation. À la même façon des autres types d'excitation, ces électrons peuvent revenir à leur état énergétique fondamental à travers l'émission d'un photon. L'ensemble des photons émis à la suite de ce processus forment l'émission lumineuse qu'on appelle luminescence, qui affecte souvent les spectres Raman en se superposant aux pics et en abaissant le pouvoir discriminatoire du spectre. À cause de la relaxation de la structure moléculaire, les photons de la fluorescence ont une énergie inférieure à celle des photons absorbés au départ. La différence d'énergie entre les deux radiations est nommée « *Stokes shift* ». La luminescence des spectres Raman est elle aussi un phénomène sujet à un effet de polarisation, c'est-à-dire que son intensité dépend de la position du laser par rapport à l'orientation du matériel cristallin. L'effet de luminescence peut être diminué en changeant l'orientation de l'échantillon (Panczer *et al.*, 2012).

La structure des minéraux est composée par des séquences périodiques d'atomes qui vibrent autour d'une position d'équilibre dans l'espace. Le mouvement complexe des atomes peut être décomposé dans une série de modes normaux de vibration qui ont une configuration propre à chaque espèce minérale. La spectroscopie Raman est basée sur la détection des effets de la vibration des molécules qui composent la matière, elle représente donc un outil très précieux pour

L'identification des minéraux (Caracas & Bobocioiu, 2012). La spectroscopie Raman se base sur la captation de la radiation dispersée ensuite à l'interaction du laser avec la surface de l'échantillon, et à sa restitution sous forme spectrale. Le spectre Raman est composé par de pics qui expriment la fréquence de vibration des molécules de l'échantillon sous forme de variation (« *shift* ») par rapport à la fréquence de la radiation incidente (Rull, 2012). Dans les spectres Raman ce décalage est typiquement indiqué comme variation de la longueur d'onde (« *wavelength shift* ») et il est exprimé en cm^{-1} . Chaque pic du spectre Raman correspond à une interaction entre la radiation incidente (le rayon laser) et une vibration donnée des atomes qui composent l'échantillon. Le mode de vibration des atomes de chaque substance dépend à la fois de leur masse, de leurs dimensions, de la force et de la valence des leurs liens chimiques et de la symétrie de leur distribution dans la structure cristalline. Ces grandeurs influencent les fréquences de vibration des atomes de l'échantillon, l'intensité de la variation de la fréquence (*shift*) de la radiation dispersée, le nombre, la largeur et l'intensité relative des pics dans le spectre. Par contre, la radiation dispersée n'est pas affectée par le type et la longueur d'onde du laser utilisé. Chaque substance est excitée par le laser en manière différente, et produit son propre spectre Raman. Grâce à la reconnaissance des caractéristiques spectrales on peut identifier le matériel analysé très rapidement, sans aucune préparation de l'échantillon et de manière non destructive.

LA SPECTROMÉTRIE RAMAN

Un spectromètre Raman est composé d' une source de lumière qui fournit la radiation excitante ; d'un système de collimateur qui permet de diriger avec précision le rayon sur l'échantillon ; d'un système optique qui permet d'observer l'échantillon à l'échelle du micromètre ; d'un système optique capable de collecter la radiation Raman diffusée par l'échantillon ; d'un système d'analyse spectrale qui identifie et sépare les différents radiations Raman émises par l'échantillon ; d'un détecteur qui fournit le *shift* de la radiation Raman et l'intensité des pics ; et enfin d'un ordinateur qui élabore les résultats pour fournir les spectres qu'on lira à l'écran (Dubessy *et al.*, 2012).

L'identification des minéraux avec la spectrométrie Raman est réalisée à travers une comparaison entre le spectre provenant de l'analyse et des spectres de référence, réalisées sur des substances ayant composition chimique connue. Désormais ils existent nombreux bases de données en ligne contenant des milliers de spectres Raman avec lesquels on peut comparer les résultats de ses analyses. Parmi les autres, on peut citer la base de données WURM (<http://www.wurm.info>) (Caracas & Bobocioiu, 2011) ou le RRUFF (<http://rruff.info>) (Downs, 2006).

L'équipement pour la spectroscopie Raman comprend normalement un logiciel conçu pour le traitement des spectres. Il s'agit d'une série de manipulation qui peuvent améliorer la lisibilité et le pouvoir discriminatoire des spectres à travers l'élimination des pics, l'adoucissement de la trace du spectre (« *smoothing/denoising* »), la correction de la radiation de fond (« *background* »), la normalisation du spectre et la ré-calibration de l'instrument (Tarcea & Popp, 2012). En outre, un spectre Raman n'est pas composé exclusivement par la radiation diffusée, mais il est le résultat d'une série de contributions différentes telles que les effets de la fluorescence provoquée par les terres rares, par la présence d'humidité et par les défauts structuraux des substances cristallines présentes dans l'échantillon. D'autres composants de la radiation de fond du spectre Raman peuvent être constitués par la chaleur générée par le CCD et tous les dispositifs optiques du spectroscopie, et par les contributions des autres lumières présentes dans le laboratoire. La modélisation de toutes ces contributions est très difficile, car elles dépendent de plusieurs causes aléatoires. On essaye donc de minimiser leurs effets à travers l'application d'algorithmes mathématiques qui sont désormais intégrés dans les logiciels de traitement des spectres. Cette procédure agit à travers le calcul d'une ligne de base du spectre qui passe à travers les points ayant une intensité très basse du signal Raman, et d'une soustraction de la radiation de fond jusqu'à la transposition de cette ligne en correspondance du niveau d'intensité zéro du spectre (Mercier *et al.*, 2009). Les spectres Raman sont affectés par la soit-dite ligne Rayleigh, une bande très intense située à 0 cm^{-1} due à la dispersion élastique des photons. Cette ligne tend à masquer les pics les plus faibles, surtout ceux ayant les fréquences les plus basses. L'effet de la ligne de Rayleigh est éliminé à travers des procédures mathématiques de correction (Mysen *et al.*, 1982 ; Mercier *et al.*, 2009).

Une autre caractéristique des spectres Raman est le fait que l'intensité du signal enregistré est liée à une série de paramètres instrumentaux qui peuvent être réglés par l'opérateur du spectromètre tels que l'intensité du laser, la durée du temps d'exposition à la radiation, le nombre d'accumulations etc. Tout cela comporte une difficulté dans la comparaison entre spectres différents. Ce problème peut être dépassé grâce à la normalisation des spectres, c'est-à-dire à la transposition de l'intensité de tous les spectres à une échelle arbitraire caractérisée par un intervalle d'intensité commun à tous les spectres. Cela permet d'aligner ou superposer les spectres afin de pouvoir le comparer entre eux. Enfin, il ne faut pas oublier que le spectromètre Raman nécessite une calibration périodique qui consiste dans la vérification de la correspondance entre les valeurs des pics mesurés et celles de la bande standard de référence, suivie par l'éventuelle procédure de correction. Cela permet d'assurer un soin et une qualité de performance constante dans le temps (Tarcea & Popp, 2012).

Le spectromètre Raman utilisé dans cette thèse est un Horiba - Jobin Yvon - LabRAM HR 800 UV géré par le laboratoire LGCgE. Le spectromètre est équipé avec un laser vert à 532 nm et est couplé à un microscope confocal Olympus BX 41. Le traitement des spectres est opéré par un logiciel Lab Spec v.5.64 tandis que la base des données pour l'identification des spectres est représentée par le logiciel Spectre ID v.3.2.

4.3.5. ANALYSE AU MEB

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MEB

Le microscope électronique à balayage ou MEB (en anglais SEM, « *scanning electron microscope* ») est un instrument scientifique capable de générer des images à fort agrandissement à travers le balayage de la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons dits « primaires », ayant une énergie qui peut atteindre le 50 keV. Les images sont créées en analysant les particules sortantes de l'interaction entre les électrons primaires du faisceau et les atomes qui forment la surface de l'échantillon.

Les électrons primaires du faisceau frappent les atomes à la surface de l'échantillon et arrachent des électrons de leurs couches électroniques extérieures. L'atome est dit alors « excité ». Les électrons expulsés, nommés « électrons secondaires » (SE, « *secondary electrons* »), possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Ils sont captés par les détecteurs du microscope et élaborés pour générer des images très détaillées qui mettent en évidence le relief à la surface de l'échantillon.

D'autres électrons primaires entrent en collision avec le noyau des atomes à la surface de l'échantillon, et sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie, qui reste généralement autour de 30 keV. Ces électrons, nommés « électrons rétrodiffusés » (BSE, « *backscattered electrons* »), sont détectés et collectés pour générer d'autres types d'images qui mettent en évidence les éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. En effet, le nombre d'électrons rétrodiffusés dépend du poids atomique de l'élément bombardé : les atomes plus lourds émettent plus d'électrons que les atomes légers. Par conséquent, les zones des images aux électrons rétrodiffusés contenant des éléments lourds seront plus brillantes des zones contenant des éléments légers. Cela permet d'obtenir une analyse chimique élémentaire de type qualitatif.

Un autre effet provoqué par le bombardement de l'échantillon est l'émission de photons. En effet, lorsqu'un électron est arraché d'une couche électronique proche au cœur de l'atome, un électron d'une couche supérieure descend pour occuper sa place. Ce passage vers une couche d'énergie plus faible est accompagné par l'émission d'un photon qui appartient au domaine des rayons X. Le MEB est souvent couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, «*Energy Dispersive Spectrometer*»), constitué par un détecteur qui produit un signal ayant une intensité proportionnelle à l'énergie du photon capté. Chaque espèce atomique émet des photons avec une énergie caractéristique, et ça permet une analyse chimique semi-quantitative de l'échantillon à partir du spectre produit par la désexcitation des atomes. Cette technique est plutôt rapide et permet une analyse chimique ponctuelle non destructive d'un matériel solide jusqu'à une échelle très petite (1 – 2 μm). Par contre, la sonde EDS est incapable de détecter les éléments les plus légers (H, He et Li) à cause de leur très faible émission, ce qui empêche par exemple l'analyse de l'eau des minéraux hydratés.

Le MEB peut être utilisé sur des fragments de roche, des minéraux ou des lames minces polies non recouvertes. Avant l'analyse, l'échantillon est recouvert avec une couche métallique très fine qui le rend conducteur d'électricité afin d'éviter l'accumulation de charges électrostatiques inhérentes au bombardement avec les électrons.

Pendant cette étude, trois modèles de microscope électronique à balayage ont été utilisés. Le premier est un microscope de la société FEI modèle Quanta 200 géré par l'UMR 8217 Géosystèmes du CNRS et de l'Université Lille 1. Dans ce microscope l'échantillon est soumis à des conditions de vide poussé. Le microscope est couplé à un spectromètre EDS aux rayons X par dispersion d'énergie Bruker modèle QuanTax, capable d'analyses non destructives de type ponctuelle ou par cartes de répartition. Ceci permet de faire des observations à l'échelle micrométrique (résolution $0,5 \mu\text{m} \pm 0,05$) et d'obtenir des analyses semi-quantitative (résolution $0,1\% \pm 0,01$).

Les deux autres microscopes utilisés appartiennent au « Centre Científics i Tecnològics » de l'Universitat de Barcelona, en Espagne. Il s'agit d'un microscope à balayage FEI Quanta 200 soit dit « environnemental » («*Environmental Scanning Electron Microscope*») capable de travailler à la pression ambiante sans besoin d'un vide poussé ; et d'un microscope à balayage JEOL JSM-7100F du type «*Field Emission*», capable de travailler aisément à des grossissements de l'ordre de quelques nanomètres. L'instrument est couplé à un spectromètre EDS Oxford Instruments INCA Penta FET-x3.

5. LES MATÉRIAUX INITIAUX

5.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre sont expliqués les résultats de toutes les analyses qui ont permis de caractériser l'état initial des échantillons utilisés dans cette thèse. D'abord sont illustrés les résultats de l'analyse chimique des échantillons et de leur classification sur la base de la composition chimique élémentaire. Ensuite une analyse pétrographique sert à caractériser les échantillons et à reconnaître les phases cristallines ainsi que les principaux présents minéraux. Cette analyse est complétée par une étude des lames minces par spectrométrie Raman et microscope électronique à balayage (MEB).

5.2. ANALYSES CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS

Afin de connaître la composition chimique des échantillons collectés, on les a soumis à une analyse chimique ICP-MS précédée par une fusion alcaline oxydante. Afin de le rendre soluble dans une solution acide diluée, l'échantillon est d'abord oxydé et fondu en utilisant du peroxyde de sodium (Na_2O_2). Une fois que l'échantillon est complètement dissout dans la solution acide, il est prêt à être soumis à l'analyse ICP-MS (Balcerzak, 2002). Ce type d'analyse ne permet pas la détection de la teneur en Na_2O , laquelle a été ensuite déterminée grâce à la spectrométrie d'absorption atomique (AAS).

Les résultats des analyses chimiques des éléments majeurs sous forme d'oxydes sont reportés dans le **Tableau 4**. Le fer est présent en nature avec deux états d'oxydation différents, exprimés par les deux cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . A cause de la différence de charge électrique et de rayon ionique, les deux types de fer ont un comportement chimique différent et sont distribués en manière inégal dans des différents composés, c'est-à-dire que un kilogramme de FeO contient plus de fer d'un

kilogramme de Fe_2O_3 (Middlemost, 1989 ; Rollinson, 1993 ; Gill, 2010). Dans cette thèse, la teneur en fer est exprimée sous forme de fer total indiqué comme Fe_2O_3 , sans distinction entre fer bivalent et trivalent. Un tableau présentant la concentration des éléments-traces est reporté dans les annexes.

Oxyde (% masse)	ROC 01	POM 01	VDB 09	TIM 39	PAL 01
SiO₂	73,38	75,31	53,94	51,78	51,35
TiO₂	0,08	0,08	1,54	1,65	1,90
Al₂O₃	12,68	12,64	16,88	14,15	14,49
Fe₂O₃	1,79	1,72	7,51	11,35	8,74
MnO	0,07	0,06	0,20	0,15	0,11
MgO	0,05	0,05	2,25	9,00	4,97
CaO	0,77	0,83	5,46	9,21	9,82
Na₂O	5,35	5,61	6,22	0,97	1,13
K₂O	5,06	5,06	2,83	0,36	0,24
P₂O₅	0,02	0,00	0,62	0,44	0,30
L.O.I.	1,14	0,87	0,92	1,04	1,31
TOTAL	100,39	102,22	98,37	100,11	94,37

Tableau 4 – Analyses chimiques des cinq échantillons utilisés dans cette thèse. Les concentrations des éléments majeurs sont exprimées en pourcentage pondéral des oxydes correspondants. La teneur des éléments-traces est reportée dans les annexes. L.O.I. = *loss on ignition* (perte au feu).

5.2.1. CLASSIFICATION DES ÉCHANTILLONS

Les résultats des analyses chimiques ont permis de classer les échantillons sur la base d'un diagramme T.A.S. (*Total Alkali versus Silica*) (Figure 107) (Le Maitre, 2002). Dans ce diagramme est aussi reportée la ligne de division entre les séries alcalines et subalcalines proposée par Miyashiro (1978). Les résultats sont en bon accord avec la littérature scientifique. Les laves en coussins à la base de la succession volcanique de l'Etna (TIM 39) et celles des Monts Hybléens (PAL 01) confirment leur nature de basaltes tholéïtque subalcalins (Schmincke, 1997 ; Corsaro & Pompilio, 2004). Les échantillons des Îles Éoliennes (ROC 01 et POM 01) sont classifiés comme des rhyolites calco-alcalines (Gioncada *et al.*, 2003).

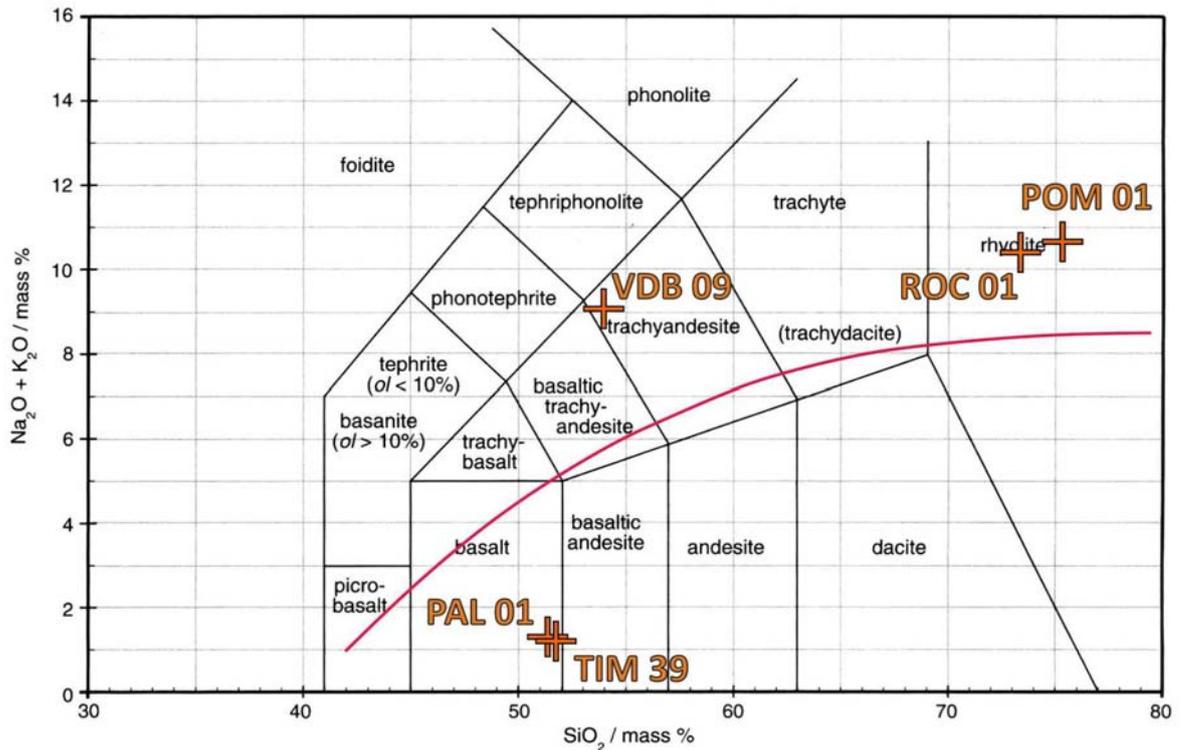


Figure 107 – Diagramme T.A.S. (Total alkali versus Silica) (Le Maitre, 2002) pour la classification des roches volcaniques. La position des échantillons étudiés en cette thèse est indiquée. La ligne rouge indique la séparation entre les séries des roches subalcalines en bas et des roches alcalines en haut (Miyashiro, 1978) (modifié d'après Gill, 2010).

L'échantillon VDB 09, provenant du dyke de la Valle del Bove (Etna), se situe dans le champ des trachyandésites.

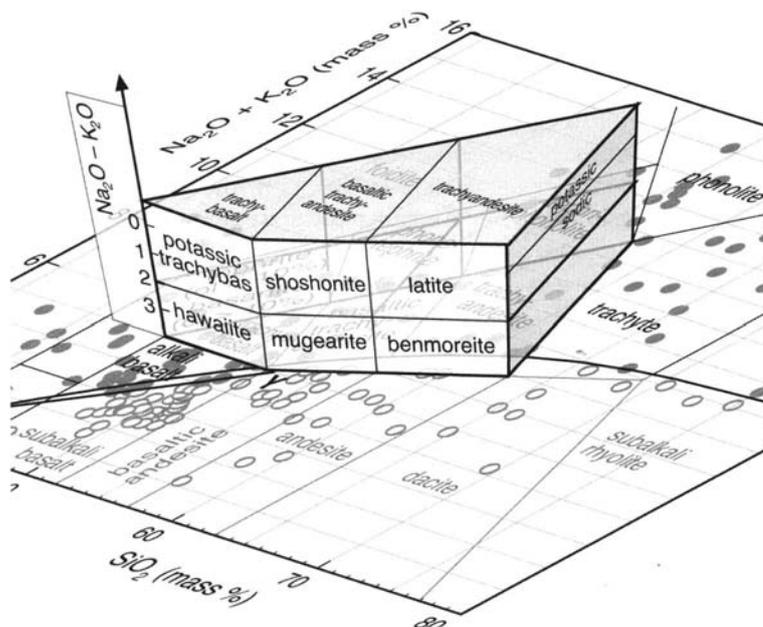


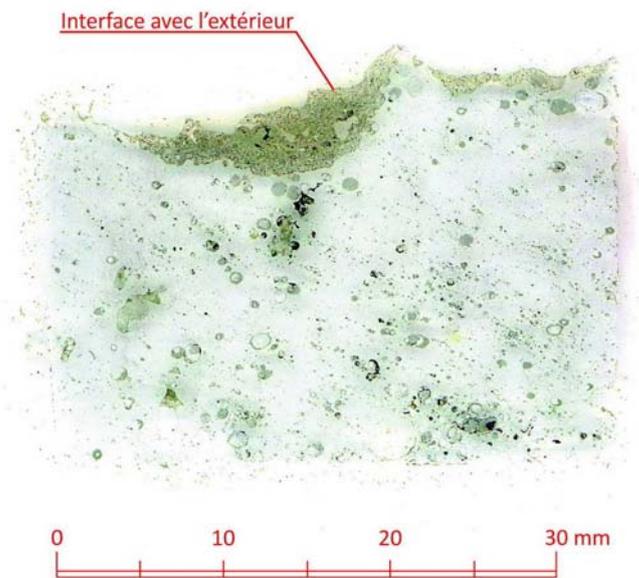
Figure 108 - Diagramme TAS de classification des roches alcalines. Le diagramme montre que sur la base du contenu en alcalins, les trachyandésites et les trachybasaltes peuvent appartenir à une série potassique composée par shoshonites et latites (si $Na_2O - K_2O < 2$) ; ou à une série sodique composée par hawaïites, mugéarites et benmoréites (si $Na_2O - K_2O > 2$). L'échantillon provenant de la Valle del Bove est une benmoréite (d'après Gill, 2010).

Sur la base de la teneur en alcalins, les trachyandésites peuvent être partagées en deux champs différents : si $(\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) > 2$ elle prend le nom de benmoréite tandis que si $(\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) < 2$ elle prend le nom de latite (Gill, 2010). Dans le cas de l'échantillon VDB 09, $(\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) = 3,39$ donc il s'agit d'une benmoréite (Figure 108). L'échantillon DVDB 09 représente un terme sodique intermédiaire de la série des roches alcalines, très commun sur l'Etna parmi les produits émis par les centres éruptifs de l'Ellittico et du Mongibello (Corsaro & Pompilio, 2004).

5.3. CARACTÈRES PÉTROGRAPHIQUES

Les échantillons de verres volcaniques récoltés en Sicile orientale ont été soumis à une analyse pétrographique approfondie dans le but de déterminer leurs principales caractéristiques minéralogiques et texturales. L'examen comprend ainsi l'étude de la surface externe de la roche pour évaluer les effets de l'exposition à l'action des agents atmosphériques pendant une durée de temps qui correspond à l'âge de l'échantillon. L'étude a ainsi pour objectif de vérifier l'existence d'une couche superficielle d'altération et à évaluer son développement en profondeur et en correspondance du passage vers le verre sain. Par conséquent, les lames minces ont été coupées en correspondance de la surface externe de la roche et perpendiculairement à elle. Dans chaque lame on peut donc observer dans la partie supérieure la surface externe de la roche, et au fur et à mesure que l'on se déplace vers la partie inférieure de la lame, on peut observer le passage vers le verre sain ou la roche microcristalline en fonction de l'échantillon. L'analyse pétrographique a été réalisée au moyen d'un microscope polarisant Olympus BX 60 muni d'un appareil photographique numérique Spot Flex BFI Optilas 15.2 64 Mp Shifting Pixel. Les images ont été traitées avec le logiciel Spot Advanced v. 4.5. Les résultats de l'analyse pétrographique des lames minces sont décrits dans les sections suivantes.

- **ROC 01** - L'échantillon provient de la coulée des Rocche Rosse, la dernière éruption qui a eu lieu dans l'île de Lipari en 1 220 (± 30 ans) après J.-C. (Tanguy *et al.*, 2003). L'activité a été caractérisée d'abord par des éruptions explosives qui ont créé l'édifice conique du Monte Pilato, et s'est conclue avec une coulée d'obsidienne (Rocche Rosse) ayant une épaisseur de 20 m environ (Calanchi *et al.*, 1996), s'est déversée dans la mer à côté du village d'Acquacalda, dans l'extrémité nord-est de l'île.



Nom :	ROC 01
Type :	Verre d'obsidienne
Provenance :	Flanc nord du Monte Pilato (Lipari, îles Éoliennes)
Composition :	Rhyolite
Formation :	Coulée des Rocche Rosse
Âge (ans) :	800
Description :	Coulée de lave rhyolitique constituée d'obsidienne

La lame mince de l'échantillon ROC 01 est constituée par la section d'un bloc d'obsidienne fraîche qui comprend une partie de la surface extérieure soumise à l'action de l'atmosphère. À l'œil nu la lame est complètement transparente, on ne peut distinguer que des bulles et une couche d'aspect granuleuse ayant une épaisseur irrégulière située à l'interface avec l'extérieur. À l'examen au microscope par lumière polarisée non analysée (LPNA), la texture de l'échantillon est vitreuse et aphyrique. La pâte vitreuse est compacte et incolore et ne présente pas de fractures évidentes, sauf à proximité de la surface où elles sont dues probablement aux tensions différentielles causées par le refroidissement rapide. On remarque la présence de nombreuses bulles et vacuoles. On peut classer ces bulles dans deux classes par rapport à leurs dimensions. Le premier type est constitué par des microbulles ayant des dimensions de l'ordre du dixième et du centième de millimètre, distribuées selon des alignements parallèles qui forment un angle de 30° environ avec la surface extérieure de l'échantillon. La direction des bulles coïncide probablement avec la direction locale du flux de la coulée. Elles représentent ce qui reste des bulles de gaz dispersées dans la masse magmatique originale qui n'ont pas réussi à s'échapper à cause de sa viscosité croissante durant la phase de refroidissement (Figure 109).

Le deuxième type est représenté par de nombreuses vacuoles ayant une plus grande taille, avec une forme circulaire ou faiblement aplatie et un diamètre compris entre 0,5 et 2 millimètres environ. Leur distribution dans la lame ne montre pas un motif bien défini, la plupart d'entre elles est entouré par des fractures annulaires concentriques situées à proximité de la bordure, en témoignage d'un certain degré de tension interne au verre.

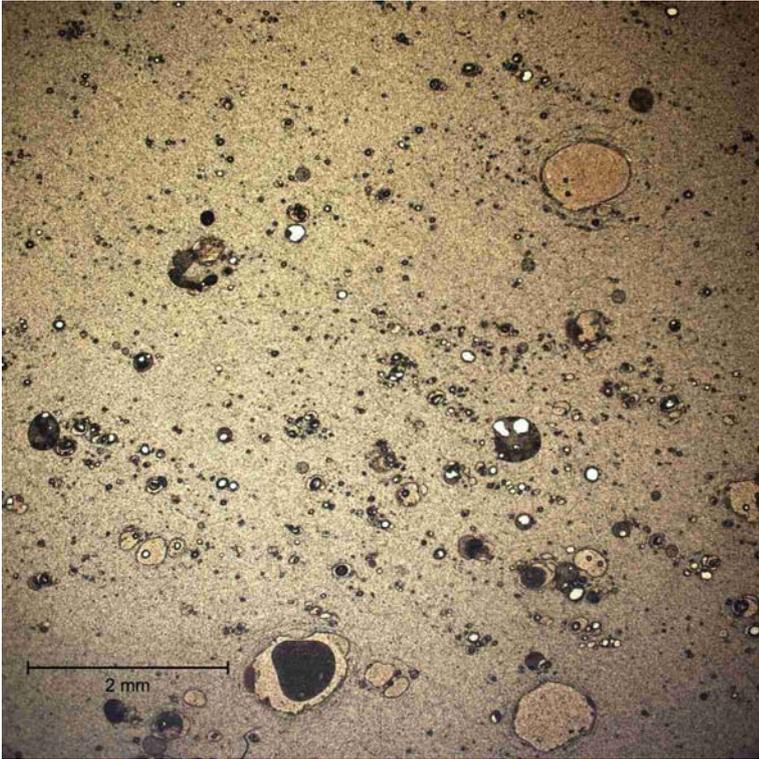


Figure 109 – Image en LPNA de l’obsidienne de l’échantillon ROC 01. Des vacuoles rondes et des petites bulles alignées au long de la direction de l’écoulement de la lave sont visibles.

Une partie des vacuoles est vide, tandis que l’autre partie apparaît remplie dans une mesure très variable par ce qui reste d’un corps à structure radiée (Figure 110). À partir de ceci, on peut supposer qu’une partie des vacuoles (ou toutes) était occupée par des sphérolites de dévitrification qui ont été détruites pendant la préparation de la lame mince.

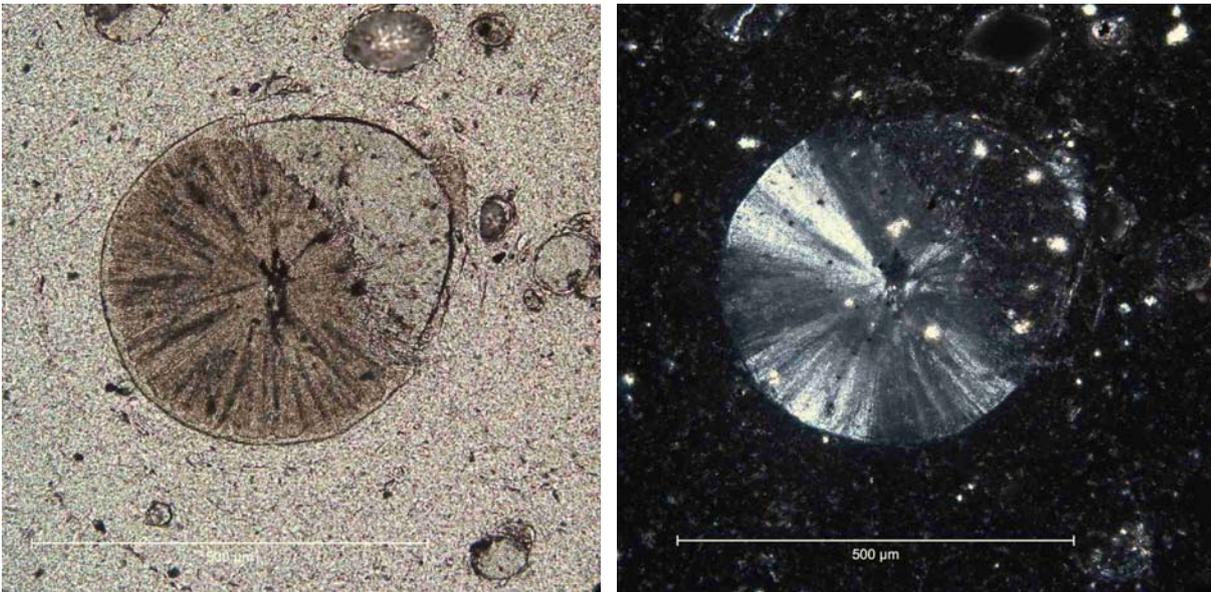


Figure 110 – Sphérolite de dévitrification dispersé dans l’obsidienne de l’échantillon ROC 01. La structure fibroradiée est très évidente. Le sphérolite est partiellement détruit, probablement à cause du procédé de fabrication de la lame mince, et l’espace vide est occupé par de la résine. Les deux images représentent le même sujet. L’image à gauche a été obtenue en LPNA tandis que celle de droite a été obtenue en LPA.

L'interface avec l'extérieur de l'échantillon, coupée par la section de la lame mince, est constituée vraisemblablement d'une surface de dévitrification formée par l'agglomération de nombreux corps globulaires (sphérolites) à structure fibroradiée, jointifs et interconnectés entre eux (Figure 111). Cette surface a une forme plutôt irrégulière et une extension discontinue. Son épaisseur est de 4 millimètres au maximum. Les sphérolites sont constituées par des cristaux fins allongés rayonnant depuis le centre, ayant la plupart du temps une couleur grise, parfois brune. À la lumière polarisée analysée (LPA), elles montrent des teintes jusqu'au gris clair. Il s'agit raisonnablement de sphérolites de dévitrification, constituées par des cristaux de quartz et de feldspaths alcalins.

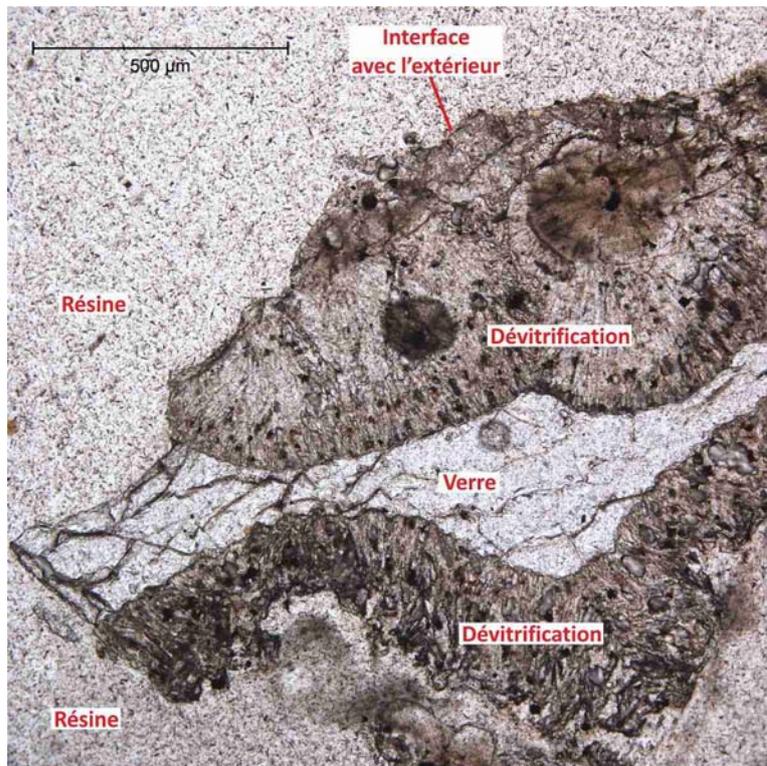


Figure 111 – Image en LPNA de l'obsidienne de l'échantillon ROC 01 proche à l'interface avec l'extérieur. Elle est constituée par des structures de dévitrification ayant surtout une forme arrondie, englobées dans le verre de l'obsidienne.

Dans certaines sphérolites, on remarque que le noyau présente une coloration brune clair et une structure plus compacte, parfois sans évidence de cristaux fibreux disposés de manière radiale. L'observation en LPA met en évidence une teinte grise plutôt sombre. L'extinction montre un aspect généralement chaotique, mais parfois quatre bras noirs rangés en forme de croix sont visibles, ayant une extinction droite ou faiblement oblique. La présence d'une croix en LPA suggère que la structure reste rayonnée mais que les fibres sont beaucoup plus subtiles donc trop petites pour être observées au microscope optique (Figure 112).

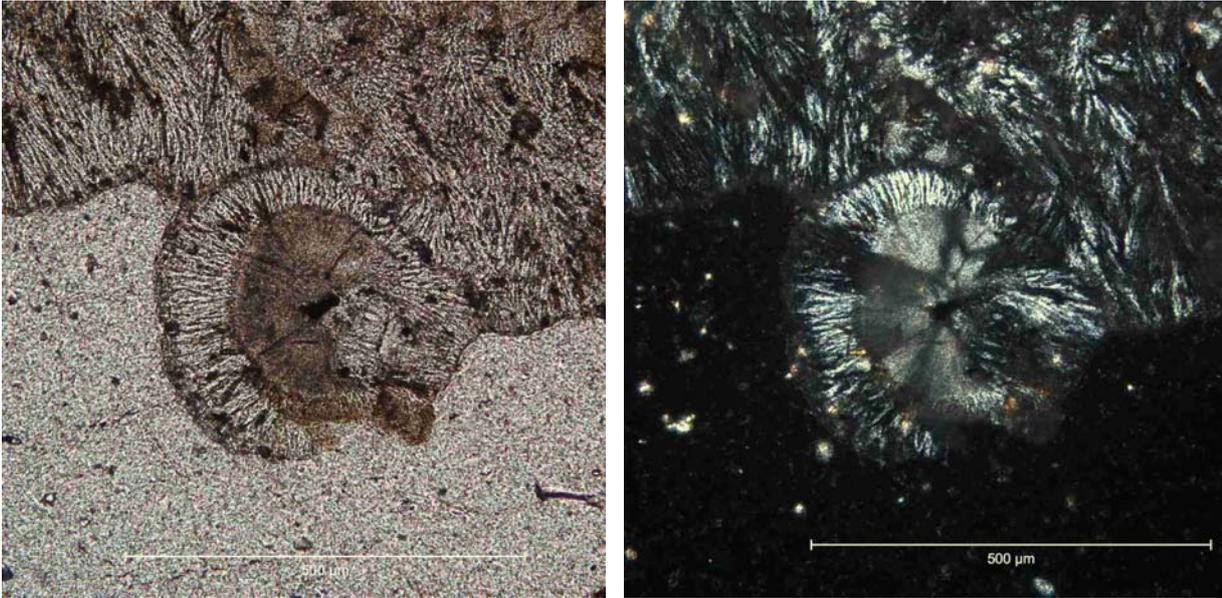
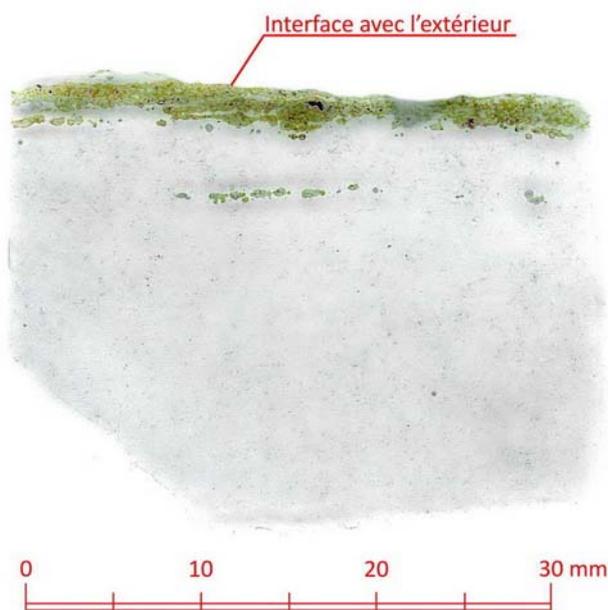


Figure 112 – Noyau brun compact présent au cœur de quelques sphérolites de dévitrification. Les deux images représentent le même sujet. L'image à gauche a été obtenue en LPNA tandis que celle de droite a été obtenue en LPA.

- **POM 01** - Cet échantillon a été collecté dans une coulée de lave rhyolitique située sur le flanc sud-oriental du Monte Pilato qui s'est renversée dans la mer.



- Nom :** POM 01
- Type :** Verre d'obsidienne
- Provenance :** Flanc sud-oriental du Monte Pilato (Lipari, Îles Éoliennes)
- Composition :** Rhyolite
- Formation :** Coulée de Pomiciazzo
- Âge (ans) :** 8 600
- Description :** Coulée de lave rhyolitique constituée d'obsidienne

Sur la base de la morphologie de la coulée, on peut déduire que le magma était plutôt visqueux. En effet, elle est très épaisse et montre généralement un aspect de brèche ayant une couleur gris clair parfois jaunâtre ou rougeâtre. Intégrés dans la masse grise il y a des nombreux blocs de dimensions métriques d'obsidienne noire caractérisés par une fracturation marquée.

La lame mince POM 01 a été réalisée à partir d'un nodule d'obsidienne fraîche ayant un aspect vitreux compact et une couleur noire brillante. La structure est aphyrique et la fracturation est nette et conchoïdale. L'échantillon a été prélevé avec un fragment de sa surface extérieure, qui se montre fine et poudreuse avec une coloration grise ou rosée. La lame mince montre une pâte vitreuse incolore et transparente, avec une apparence finement granuleuse. On remarque la présence de nombreux microlites opaques ou transparents, de forme irrégulière, souvent allongée, parfois groupés en agglomérats irréguliers. Il y a présence de quelques fractures discontinues parallèles à la surface extérieure de la roche.

L'interface avec l'extérieur est constituée par des corpuscules sphéroïdaux alignés parallèlement à la surface, disposés en plusieurs niveaux discontinus, ayant une épaisseur totale de 3 millimètres au maximum (Figure 113). D'autres alignements plus fins de sphérolites disposés parallèlement à la surface de l'échantillon sont visibles à l'intérieur de l'obsidienne. Il s'agit vraisemblablement de sphérolites provenant d'un processus de dévitrification localisé surtout au niveau de la surface de l'échantillon, mais aussi à l'intérieur de la masse vitreuse, au long des fractures internes de l'obsidienne.

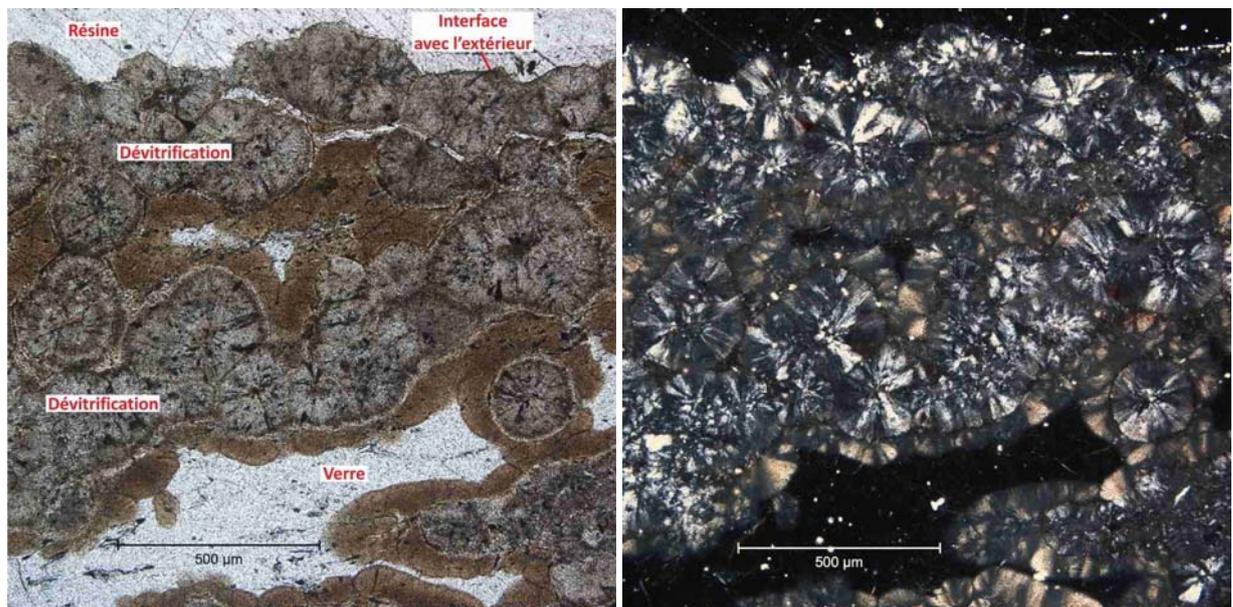


Figure 113 – Image de la couche de sphérolites de dévitrification au contact avec l'extérieur de l'obsidienne de l'échantillon POM 01. Le halo brun qui entoure les sphérolites est visible. Les deux images représentent le même sujet. L'image à gauche a été obtenue en LPNA tandis que celle de droite a été obtenue en LPA.

Les sphérolites ont une forme ronde mais un certain nombre d'entre eux ont une forme aplatie plus ou moins allongée. Le diamètre le plus commun des sphérolites est de 250 µm environ. Ils ont une structure fibreuse avec des cristaux fins allongés rayonnant depuis le centre. La coloration est grise. Les teintes d'interférence sont le gris et le blanc, l'extinction arrive selon deux directions

parallèles aux polariseurs du microscope. A l'intérieur des sphérolites on remarque la présence des nombreux microlites opaques dispersés sans montrer aucun ordre apparent.

Presque la totalité des sphérolites est entourée par une bande brune qui part du bord du sphérolite et s'étend dans la pâte vitreuse de l'obsidienne. Cette bande brune a une épaisseur moyenne de 50 μm environ, est transparente et elle ne semble pas modifier la structure de la pâte vitreuse occupée. Sa bordure externe est plutôt nette. L'examen en LPA met en évidence des teintes d'interférence comprises entre le gris et le brun pâle, et l'extinction n'est jamais parfaitement noire. D'autres sphérolites montrent un halo brun concentrique qui se développe vers le centre à partir de sa bordure. Ce halo est transparent et se termine vers l'intérieur avec un bord flou qui disparaît graduellement. L'examen en LPA montre une teinte d'interférence grise, partiellement masquée par la couleur brune propre du halo.

Une deuxième lame mince a été coupée dans un morceau de la lave rhyolitique qui entoure l'obsidienne. Il s'agit d'une lave d'une couleur grise claire, avec une structure aphyrique et un aspect opaque et compact, ayant une fracturation très marquée. L'échantillon a été prélevé avec un morceau de la surface de contact avec l'extérieur.

L'examen de la lame mince au microscope polarisant a mis en évidence une pâte vitreuse incolore et transparente, avec un aspect granuleux et la présence de nombreux microlites dispersés dans la masse. L'examen à la LPA montre que la pâte vitreuse est toujours éteinte, sauf que les microlites et les fractures remplies par des minéralisations secondaires. La pâte vitreuse de la lave rhyolitique est presque identique à celle de l'obsidienne noire. La différence est représentée par sa structure perlitique, c'est-à-dire par la présence d'une microfissuration très dense qui partage la masse vitreuse dans une myriade de corpuscules arrondis (les « perles ») ayant un diamètre compris entre quelques dixièmes de millimètre et 3 millimètres environ (**Figure 114**). Cela provoque la perte de transparence de la rhyolite et donne un aspect gris et opaque à l'échantillon macro. Les fissures sont courbes, irrégulières et continues, et elles deviennent beaucoup plus nombreuses et denses au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface de contact avec l'extérieur. Les fractures sont souvent béantes et il y a la présence de nombreux espaces vides parmi les fragments de verre arrondis qui constituent la masse vitreuse.

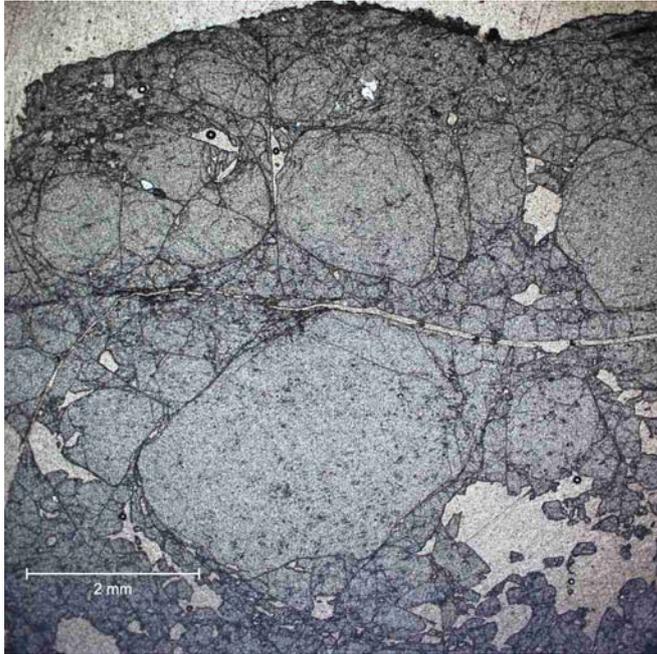
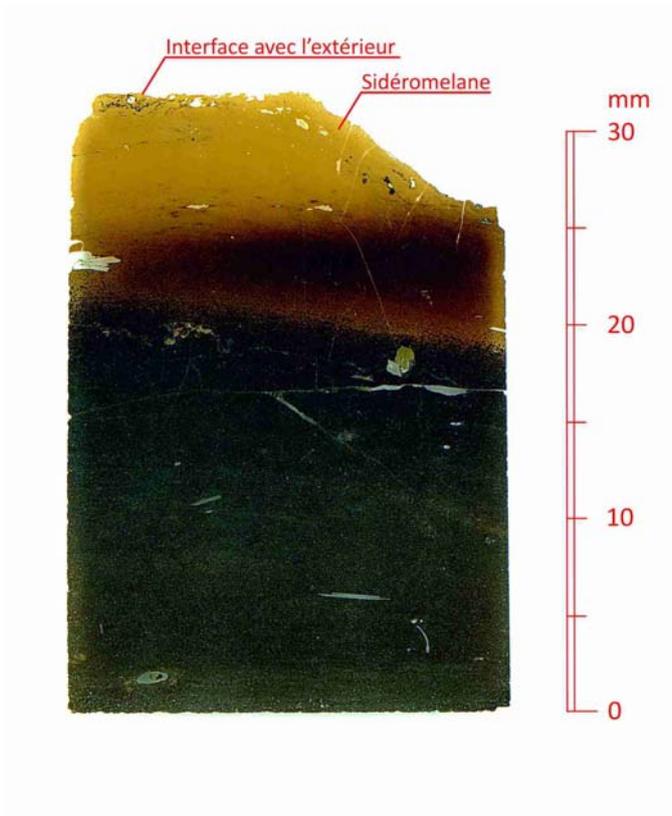


Figure 114 – Image en LPNA qui montre la structure perlitique de l'obsidienne de l'échantillon POM 01. La pâte vitreuse est intéressée par un nombre très élevé de fractures curvilignes qui partagent la masse en minuscules « perles » vitreuses.

La surface de contact avec l'extérieur est recouverte de manière irrégulière par une croûte ayant un aspect sombre et granuleux, d'une couleur grise-brunâtre. L'épaisseur maximale ne dépasse pas le millimètre. L'examen en LPA montre qu'elle est toujours en extinction avec une couleur grise très foncée. La croûte est plutôt craquelée et contient nombreux fissures béantes, il y a aussi nombreux microlites opaques dispersés dans la masse granuleuse.

- **VDB 09** - La lame mince provient de la croûte vitreuse d'un dyke affleurant sur la paroi occidentale de la Valle del Bove (énorme dépression ouverte sur le flanc oriental du volcan Etna). L'âge du dyke est compris entre celle du terrain encaissant et celle de la formation de la dépression qui l'a fait affleurer. La roche encaissante du dyke appartient à la formation Canalone della Montagnola (Branca *et al.*, 2011b), âgée de 79 000 ans environ (De Beni *et al.*, 2011). La Valle del Bove s'est formée il y a 10 000 ans environ (Calvari *et al.*, 2004). Selon les données de la littérature géologique, la roche du dyke représente un terme intermédiaire de la série des roches alcalines.

La lame mince représente une section transversale de la salbande vitreuse du dyke, c'est-à-dire de la couche la plus externe en contact avec le terrain encaissant, qui s'est vitrifiée à cause du refroidissement rapide. La couche la plus extérieure de la salbande possède un vrai caractère de verre naturel. Elle est constituée par un matériel isotrope et transparent ayant la couleur du miel, qui peut être appelé « sidéromelane » (Figure 115), terme réservé au verre naturel ayant une composition basique *sensu lato*.



Nom : VDB 09
Type : Salbande de dyke
Provenance : Paroi occidentale de la Valle del Bove (volcan Etna)
Composition : Trachyandésite (Benmoréite)
Formation : Formation Canalone della Montagnola
Âge (ans) : 10 000 - 79 000
Description : Croûte vitreuse de dyke affleurant au long de la paroi occidentale de la Valle del Bove

En procédant vers l'intérieur, on observe la présence d'une bande de transition d'une couleur brune rougeâtre, ayant une épaisseur de quelques millimètres, caractérisée par une augmentation graduelle du nombre de microlites sombres dispersés dans la masse vitreuse.

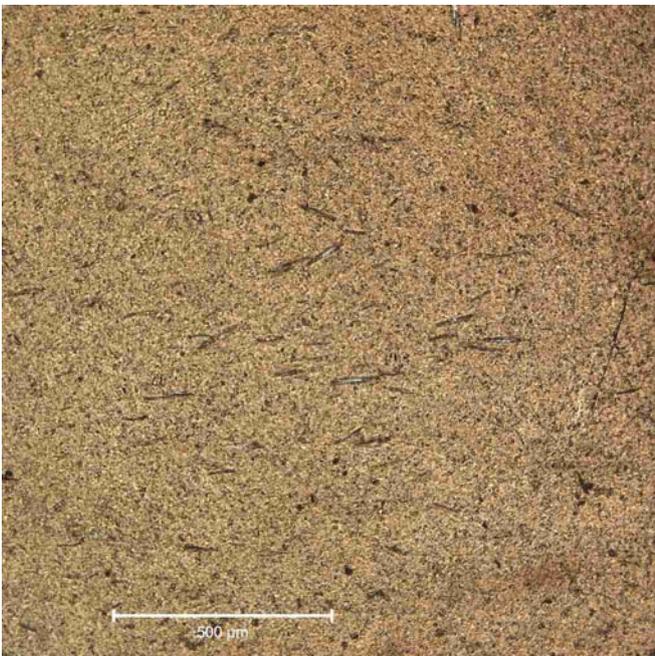


Figure 115 – Image en LPNA du sidéromélane de l'échantillon VDB 09, qui constitue la couche la plus extérieure du dyke, celle en contact avec le terrain encaissant.

Enfin, le verre perd progressivement sa transparence à cause de l'agglomération des microlites. Il devient donc une roche microcristalline dans la partie basse de la lame et ensuite vers l'intérieur du

corps filonien. La lame présente un degré de fracturation remarquable à cause de la fragilité intrinsèque du matériel, soumis à des tensions internes à la suite du gradient thermique important qui vient s'instaurer dans la couche externe d'un dyke en cours de refroidissement.

Le sidéromelane a un aspect presque homogène et montre une texture hyalopilitique fluidale caractérisée par la présence de minuscules microlites aciculaires de plagioclase dispersés dans la masse. Ils sont disposés généralement selon une direction parallèle à la surface extérieure de l'échantillon, en suivant le sens d'écoulement de la lave dans la fissure du terrain, et leur longueur ne dépasse pas les 100 micromètres. Le sidéromelane forme une bande ayant une épaisseur de 7 millimètres environ dans la partie supérieure de la lame, mais qui peut dépasser le centimètre dans d'autres parties du même échantillon. Cette épaisseur importante a permis de fabriquer des lames vitreuses parallèles à la surface de l'échantillon, ayant une épaisseur d'une couple de millimètres environ, afin de les soumettre à une altération expérimentale.

Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface, on remarque une augmentation des microlites dispersés dans la masse vitreuse. La zone de transition entre la couche vitreuse et la roche microcristalline est caractérisée par l'apparition dans la masse vitreuse de microlites bruns ou opaques souvent allongés et disposés selon le sens du flux du magma dans le dyke. Chaque microlite représente un point de départ de cristallisation dans le verre en cours de refroidissement.

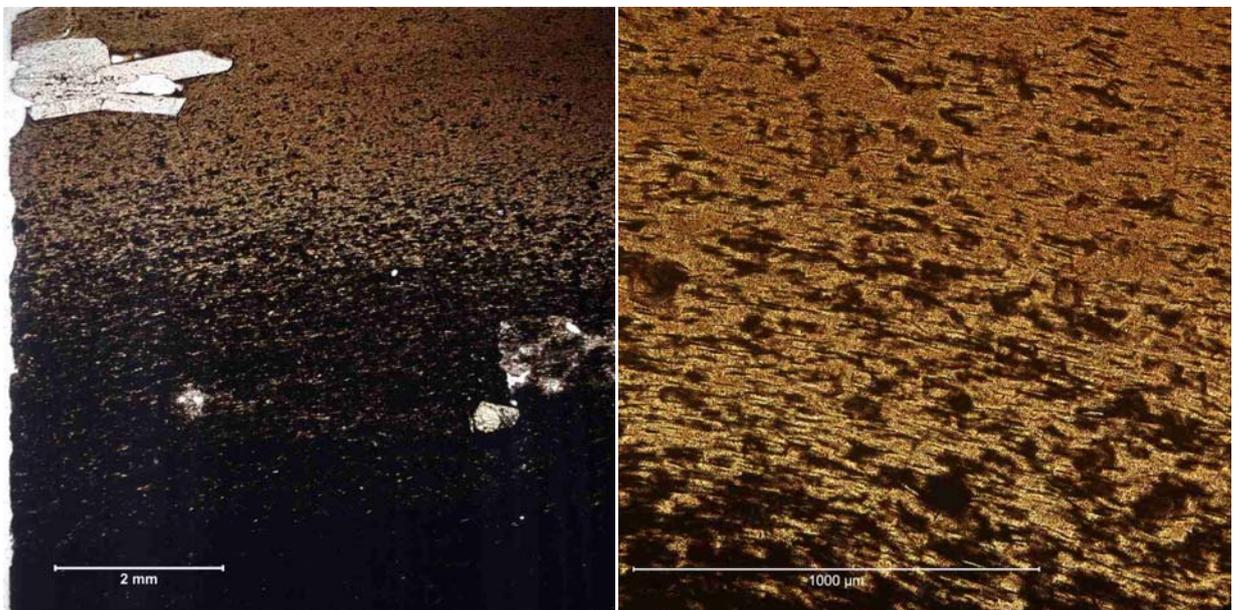


Figure 116 - Image en LPNA de la zone de transition entre la couche vitreuse et la roche microcristalline du dyke, selon deux agrandissements différents. L'augmentation progressive vers le bas du nombre des microlites met en évidence la structure hyalopilitique fluidale de la masse vitreuse.

De plus, plus on s'éloigne de la surface externe du dyke, plus les microlites bruns deviennent nombreux jusqu'à constituer le matériel dominant dans la pâte de fond (Figure 116). L'épaisseur de cette zone de transition est estimée autour de 5 millimètres environ.

La partie inférieure de la lame mince, c'est-à-dire la plus éloignée de la surface de l'échantillon, représente une roche typiquement filonienne caractérisée par une texture trachytique. La pâte de fond est formée par les mêmes minéraux qui forment les phénocristaux. Elle montre des petits cristaux de plagioclase automorphes ou aciculaires ayant une longueur qui dépasse rarement les 100 μm , et des minuscules grains de minéraux opaques, englobés dans une masse d'une couleur sombre qui donne à l'ensemble une coloration globalement brune (Figure 117). La plupart des microlites les plus allongés (notamment les plagioclases) sont disposés parallèlement à la direction d'écoulement du magma dans le dyke.

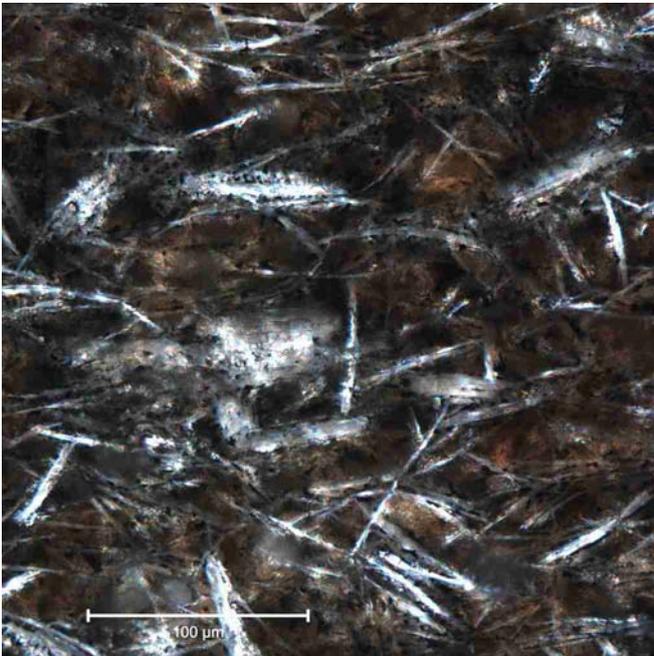


Figure 117 – Image en LPNA de la pâte de la portion inférieure de la lame mince de l'échantillon VDB 09, ayant une structure trachytique. Des cristaux automorphes de plagioclases sont visibles, les interstices entre les plagioclases sont remplis par une masse brune microcristalline.

On peut remarquer la présence de quelques cristaux ayant une taille beaucoup plus importante des microlites, mais à peine visibles à l'œil nu. Il s'agit de phénocristaux de plagioclase, clinopyroxène et olivine dispersés dans la masse microcristalline (Figure 118). Les phénocristaux les plus communs sont ceux de plagioclase ayant un habitus très allongé qui peut atteindre les 4 millimètres de longueur au maximum. Les cristaux sont arrangés selon les macles polysynthétiques typiques, et montrent des couleurs de biréfringence gris ou blanc. On peut aussi remarquer la présence de quelques phénocristaux de clinopyroxènes (avec toute probabilité il s'agit d'augite) et d'olivine ayant des dimensions comprises entre 0,5 et 1 millimètres, et de minéraux opaques. L'olivine est

craquelée et montre sa typique fracturation irrégulière. Elle est entourée par une bande d'altération et montre souvent des phénomènes de réabsorption importants en correspondance des fissures.

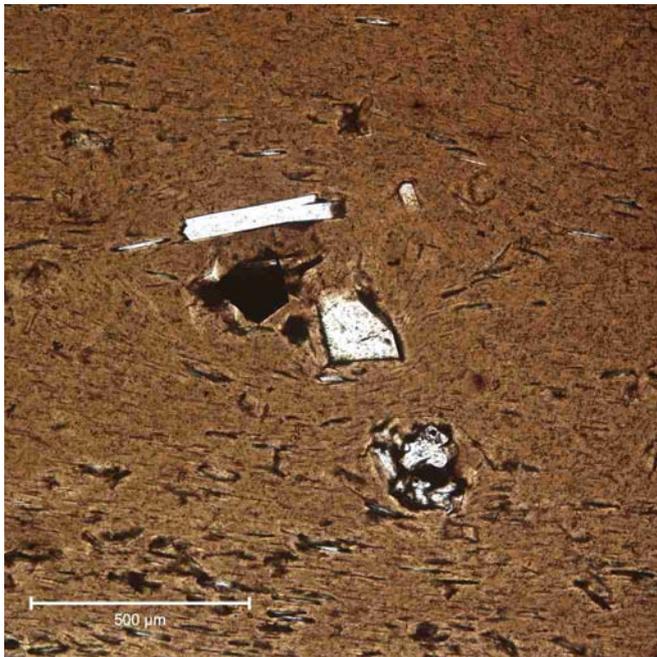
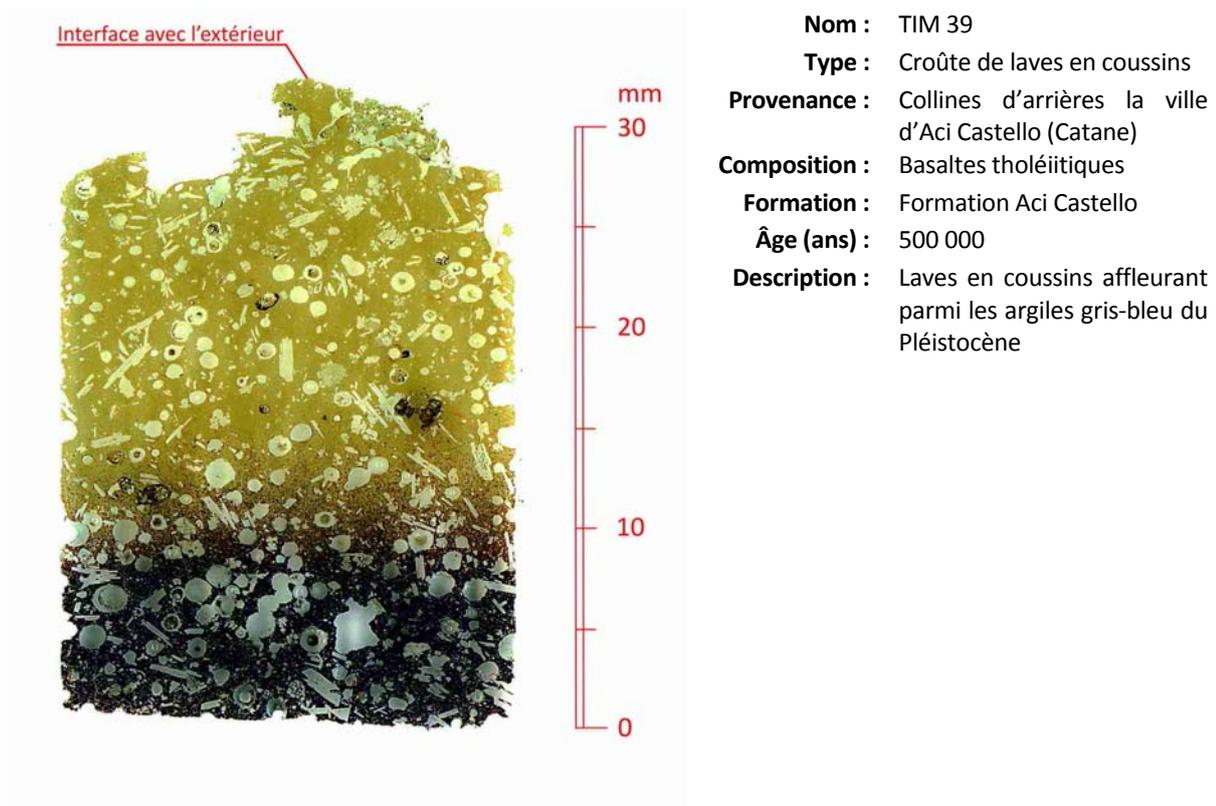


Figure 118 – Image en LPNA des phénocristaux dispersés dans la masse vitreuse de l'échantillon VDB 09. La pâte vitreuse montre une texture fluidale, avec les microlites qui entourent les phénocristaux.

Les phénocristaux sont souvent isolés, mais aussi agglomérés en petits groupes. La pâte de fond montre une texture fluidale, avec les microlites qui moulent les phénocristaux ayant les dimensions les plus importantes.

- **TIM 39** - Les laves en coussins d'Aci Castello représentent les premiers produits de l'activité éruptive du volcan Etna. La lame mince montre la section d'un coussin de lave avec sa croûte extérieure vitreuse et le passage vers la roche interne à structure porphyrique.

La partie vitreuse est constituée par une couche de sidéromélan transparent avec une coloration brune pâle, ayant une épaisseur qui peut atteindre les 20 millimètres. Les laves en coussins d'Aci Castello ont montré une couche vitreuse la plus épaisse parmi les échantillons collectés sur l'Etna. Malheureusement, elle est très riche en vacuoles et phénocristaux, et ceci ne permet pas la confection de lames vitreuses épaisses adaptées à une altération expérimentale. L'entière lame est affectée par une fracturation importante, qui est plus évidente dans la portion vitreuse grâce à sa transparence. Les fissures sont courbes et ne présentent pas une orientation dominante. La fracturation est due vraisemblablement aux tensions internes du verre consécutives au refroidissement brutal du magma trempé dans l'eau marine.



On remarque aussi la présence d'un nombre important de bulles générées par le dégazage du magma et restées coincées dans la masse de lave en refroidissement rapide. Les vacuoles sont rondes et très abondantes, elles ont une dimension comprise entre 1 et 2 millimètres (Figure 119).

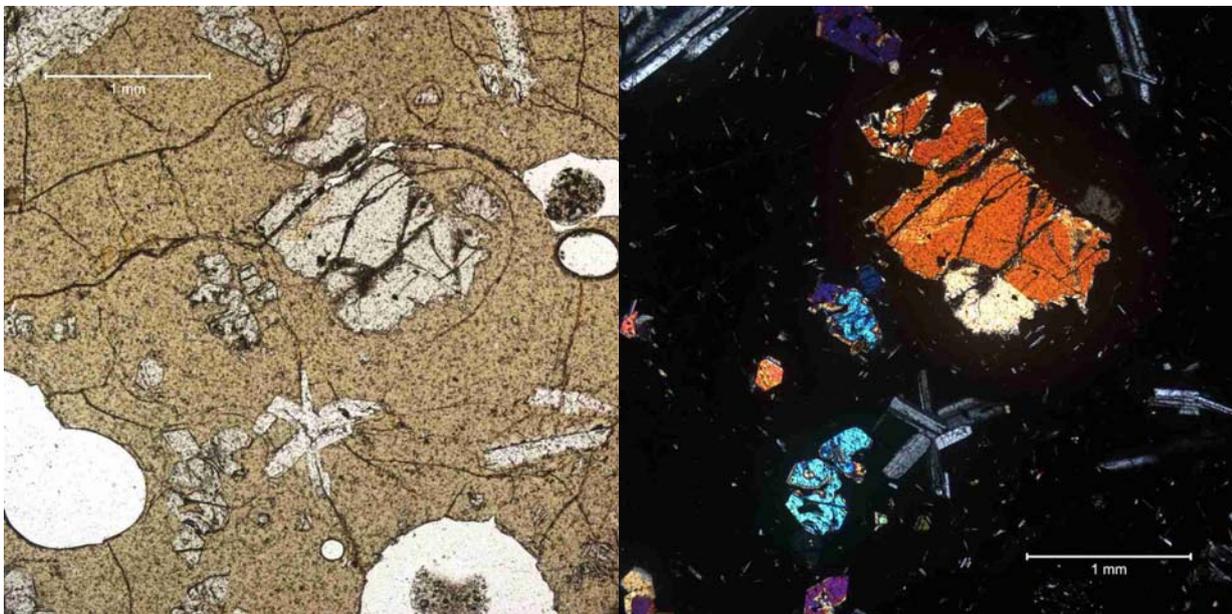


Figure 119 – Images de la lame mince de l'échantillon TIM 39, observée en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite). La pâte vitreuse montre des nombreuses fractures courbes. Des vacuoles et des phénocristaux de plagioclase et d'olivine squelettique sont aussi visibles.

Une partie des vacuoles montrent un contour irrégulier, dans ce cas-là il s'agit d'un espace vide laissé par la disparition d'un phénocrystal, probablement à cause de l'altération naturelle du minéral ou en conséquence de la fabrication de la lame mince.

Le verre a un aspect faiblement granuleux et montre une texture hyalopilitique. Il contient de nombreux microlites, notamment des plagioclases allongés avec une longueur comprise entre 100 et 200 μm environ. Les microlites ont souvent une orientation aléatoire, mais parfois on remarque une disposition orientée causée par un flux local dans la masse de lave (Figure 120).

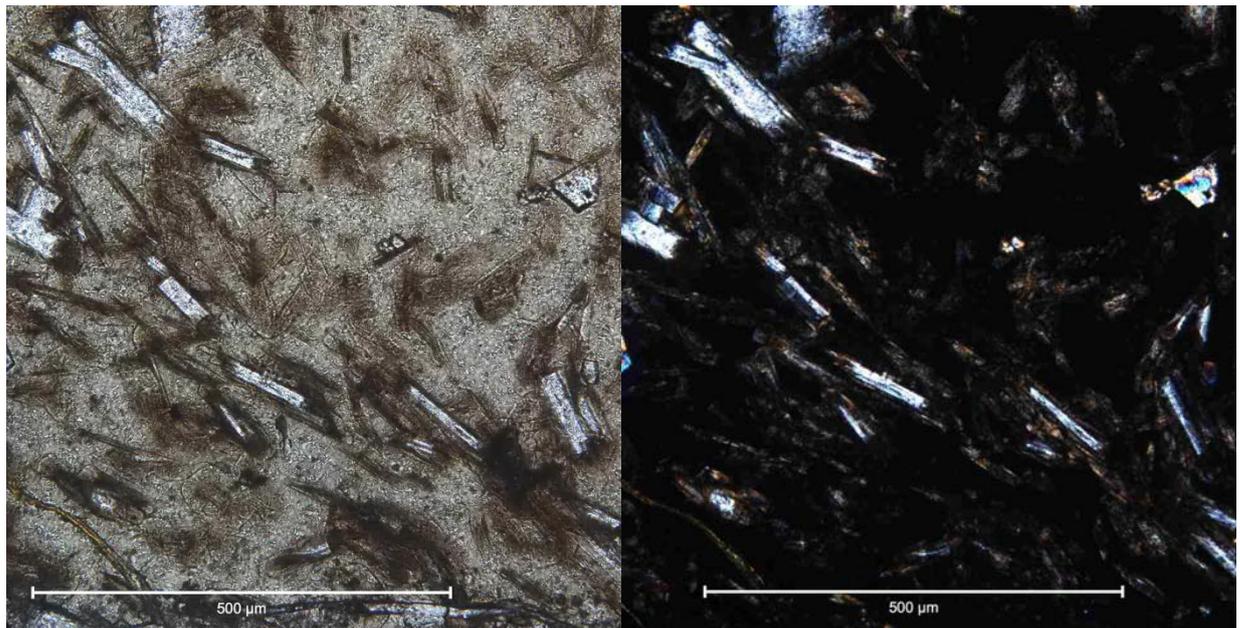


Figure 120 - Images de la pâte de l'échantillon TIM 39 en proximité du passage entre la croûte vitreuse et la roche microcristalline à l'intérieur du coussin. En LPNA (à gauche), la pâte montre une texture hyalopilitique fluidale avec les microlites de feldspath disposés selon la même orientation contrôlée par l'écoulement de la lave dans le coussin. La pâte vitreuse et totalement éteinte en LPA (à droite).

La partie intérieure du coussin de lave montre une pâte de fond ayant une texture trachytique d'une couleur noire ou brun foncé et d'aspect très chaotique, formée par les mêmes minéraux qui forment les phénocristaux. L'examen en LPA montre des plages de teintes très sombres localisées dans une masse continuellement éteinte. Les microlites les plus abondants sont encore une fois les plagioclases, qui montrent en grande partie une orientation aléatoire. Le passage entre le sidéromelane et la roche au cœur du coussin se manifeste avec l'apparition dans le verre de microlites de plagioclase entourés par un halo brun transparent. Au fur et à mesure qu'on se dirige vers l'intérieur du coussin, c'est-à-dire vers la partie basse de la lame, les microlites deviennent de plus en plus nombreuses tandis que la masse acquise une teinte brune toujours plus sombre tendant au noir à l'extrémité inférieure de la lame.

La lame montre un nombre important de phénocristaux dispersés dans la masse en manière homogène, et sans une orientation préférentielle. Les phénocristaux les plus communs sont des plagioclases automorphes maclés ayant un habitus allongé et une longueur jusqu'à 2 millimètres. Dans la plupart des cas les phénocristaux de plagioclase sont isolés, mais parfois ils forment des agglomérations irrégulières ou ayant une disposition radiale. L'olivine est aussi très commune avec des phénocristaux automorphes et subautomorphes de 1 mm de longueur environ. Elle montre un degré de fracturation importante et des phénomènes de réabsorption parfois très poussés. On remarque aussi la présence de quelques cristaux d'orthopyroxène sous forme de cristaux automorphes d'une taille inférieure au millimètre ayant un faible pleochroïsme entre le vert et le rose.

• **PAL 01** - Cet échantillon provient d'une formation de laves en coussins tholéïtiques située sur le haut-plateau des Monts Hybléens, affecté pendant le Pliocène-Pléistocène par un volcanisme associé à une tectonique distensive intraplaque.



Nom : PAL 01
Type : Croûte de laves en coussins
Provenance : Contrada Soliano, Palagonia (Catane)
Composition : Basaltes tholéïtiques
Formation : Formation Monte Caliella
Âge (ans) : 2 000 000
Description : Laves en coussins affleurants sur le terrain

La lame mince contient la section d'un coussin de lave, comprenant la croûte vitreuse extérieure et son passage vers la roche intérieure. La lame montre une structure vacuolaire avec la présence de très nombreuses bulles créées par le dégazage du magma pendant l'éruption. Les bulles ont une forme ronde presque parfaite, et des dimensions variables jusqu'à atteindre quelques millimètres. La roche du coussin de lave est affectée par des nombreuses fractures courbes ayant une orientation aléatoire. Les fractures sont créées par la contraction thermique violente consécutive à la trempe du magma dans l'eau de la mer.

La portion vitreuse a une épaisseur de 8 mm environ. Elle est transparente et montre texture hyalopilitique et une coloration grise-jaunâtre pâle. La pâte vitreuse possède un aspect finement granuleux et l'examen en LPA montre une extinction presque complète, sauf pour les minuscules microlites dispersés au dedans. Les phénocristaux sont représentés surtout par des orthopyroxène ayant des dimensions comprises entre 0,5 et 2,5 millimètres environ, avec les bords arrondis (**Figure 121**). Ils sont isolés mais souvent forment des agrégats de cristaux. Il y a aussi quelques cristaux de plagioclase plus petit, qui dépasse difficilement le millimètre de longueur.

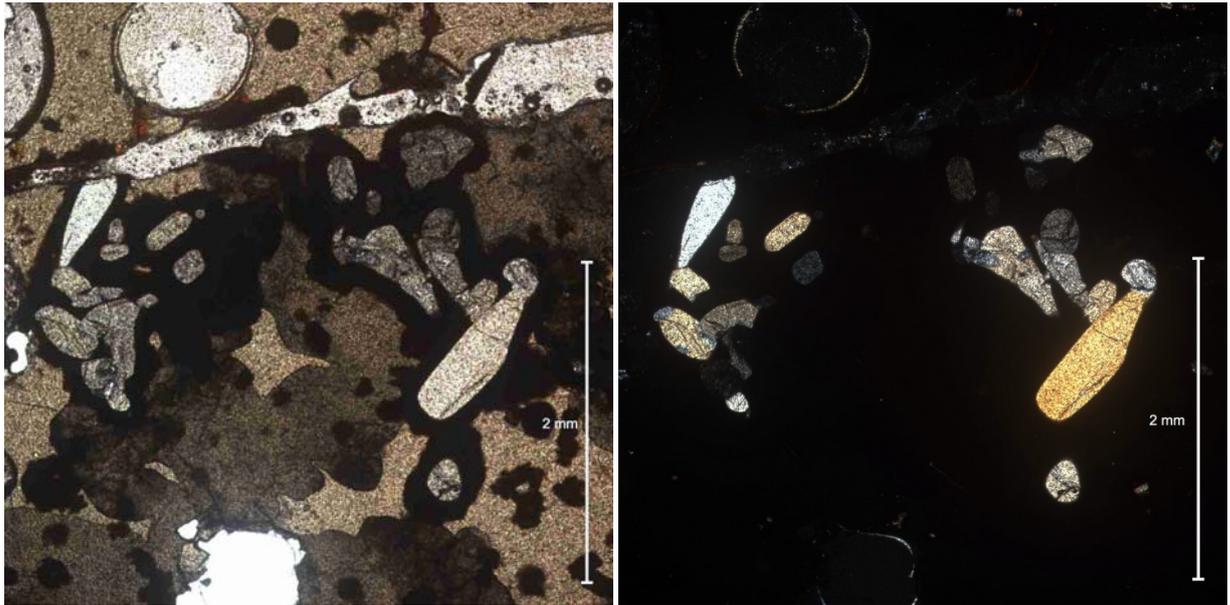


Figure 121 – Images de la lame PAL 01, observée en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite). On remarque la présence de phénocristaux d'orthopyroxène arrondis et entourés par un halo noir toujours éteint. Des vacuoles et des fractures sont aussi visibles.

En LPNA les cristaux de pyroxène sont incolores ou gris, avec un aspect finement granuleux. Ils montrent un fort relief et sont souvent maclés. Ils ont un aspect compact avec un nombre limité de fractures, la plupart entre eux sont orientées parallèlement à la dimension majeure du cristal. En LPA les cristaux de pyroxènes allongés montrent une extinction droite. Les teintes de biréfringence sont : gris clair et jaune pâle.

La plupart des phénocristaux présents dans la lame sont arrondis et entourés par un halo brun opaque et toujours éteint soit en LPNA soit en LPA, qui tend à tout masquer (**Figure 121**). Le halo montre un contour irrégulier et une épaisseur moyenne qui peut être estimée autour de quelques centaines de μm . Il départ du bord du cristal et s'étend vers l'extérieur, en terminant avec une bordure plutôt nette. L'augmentation du nombre des cristaux et des microlites vers l'intérieur de la section mène à une agglomération des bandes brunes jusqu'au moment où toute la pâte de la

roche devient très sombre et opaque. L'examen en LPA de la partie inférieure de la lame mince montre en effet que la pâte est presque totalement éteinte.

On remarque en outre la présence de microlites dispersés dans la pâte vitreuse, entourés par des taches brunes ayant une teinte moins sombre et un bord externe plus flou par rapport au halo qu'on vient de décrire. Ces taches brunes présentent une biréfringence avec une teinte brun pâle. Dans certains cas aucun cristal n'est visible au cœur de ces structures. Ils peuvent être interprétés probablement comme des noyaux de dévitrification.

Des phénomènes importants de minéralisation secondaire sont aussi visibles. La surface interne de nombreuses vacuoles est recouverte par une patine uniforme avec un couleur jaune brillant, ayant une épaisseur comprise entre 50 et 80 μm environ (Figure 122).

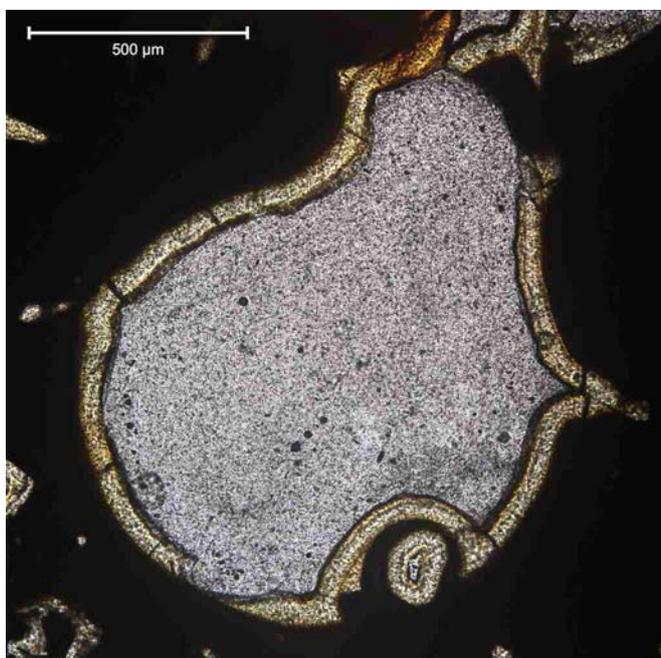


Figure 122 – Image en LPNA d'une vacuole créée par une bulle de gaz ayant une forme irrégulière. La vacuole est entourée par le halo opaque et remplie de résine. La paroi interne de la bulle est recouverte par une minéralisation secondaire qui forme une couche ayant une épaisseur de 80 μm environ.

La patine présente une structure cristalline fibreuse et rayonnée. L'extinction de ces fibres a lieu quand elles sont disposées parallèlement aux polariseurs du microscope. Leur teinte d'interférence est jaune. On remarque aussi la présence de minéralisations secondaires à l'intérieur de quelques fractures, il s'agit du même matériel de revêtement des parois internes des vacuoles. Parfois les minéralisations secondaires montrent des phénomènes d'altération sous forme de dépôt d'une coloration rougeâtre vive qui reste intense même quand on l'observe en LPA. Les minéralisations secondaires feront l'objet d'une caractérisation par spectroscopie Raman.

Pour conclure, l'échantillon PAL 01 n'est pas adapté à la fabrication de lames épaisses destinées à une altération expérimentale, à cause du nombre importante de bulles et de phénocristaux

dispersés un peu partout, même dans le sidéromélan. Cependant, la présence de nombreux phénomènes de minéralisation secondaires rendent PAL 01 adapté à une analyse de l'altération naturelle subie par l'échantillon au long de ses deux millions d'années de vie.

5.4. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PAR RAMAN

Une caractérisation des échantillons a été réalisée sur les lames minces à travers la spectroscopie Raman. Les résultats de l'analyse pétrographique ont été donc comparés aux résultats de l'analyse spectroscopiques pour améliorer la caractérisation des verres volcaniques siciliens. L'analyse Raman a été effectuée dans différents endroits de chaque lame mince. Dans les paragraphes suivants les résultats de l'analyse Raman sont décrits sous forme d'une sélection des spectres mises en relation avec une photographie optique de la lame mince comparable à celle de l'étude pétrographique, afin de mieux comparer les deux types de caractérisation. Dans les spectres sont indiquées les valeurs des pics caractéristiques de l'espèce minérale concernée.

- **ROC 01** - L'obsidienne de l'échantillon ROC 01 a fourni un spectre Raman caractérisé par une large bande asymétrique centrée à 460 cm^{-1} environ, typique des verres rhyolitiques (Di Muro *et al.*, 2006a). Les zones dévitrifiées montrent une structure radiée formée par des cristaux allongés de quartz et feldspaths. Le logiciel de reconnaissance des spectres identifie une forme polymorphe de SiO_2 comme de la cristobalite (pics à 415 , 230 et 789 cm^{-1} environ, en ordre d'intensité décroissante), c'est-à-dire la phase d'haute température et basse pression de la silice. Le feldspath est interprété comme étant de l'orthoclase (pics à 513 , 472 , 285 et 162 cm^{-1} environ), la variété potassique du feldspath alcalin (KAlSi_3O_8). Cependant, la disposition des pics est très bien compatible avec la présence de sanidine, la forme polymorphe du feldspath potassique de haute température, que l'on s'attend à trouver dans une obsidienne. Il y a la présence de sphérolites de couleur gris-marron, montrant une structure radiée plus fine à composition quartzo-feldspathique. Ces sphérolites peuvent restituer des spectres Raman composés, caractérisés par la présence au même temps des pics de la cristobalite et de l'orthoclase (Figure 123). Souvent au centre des sphérolites dévitrifiées il y a un corpuscule qui a fait fonction de nucleus de dévitrification. Ces petits morceaux sont constitués généralement par des oxydes de fer opaques. Les spectres Raman de ces oxydes de fer montrent un couple de pics caractéristiques à 212 et 280 cm^{-1} environ, référables à l'hématite (Fe_2O_3).

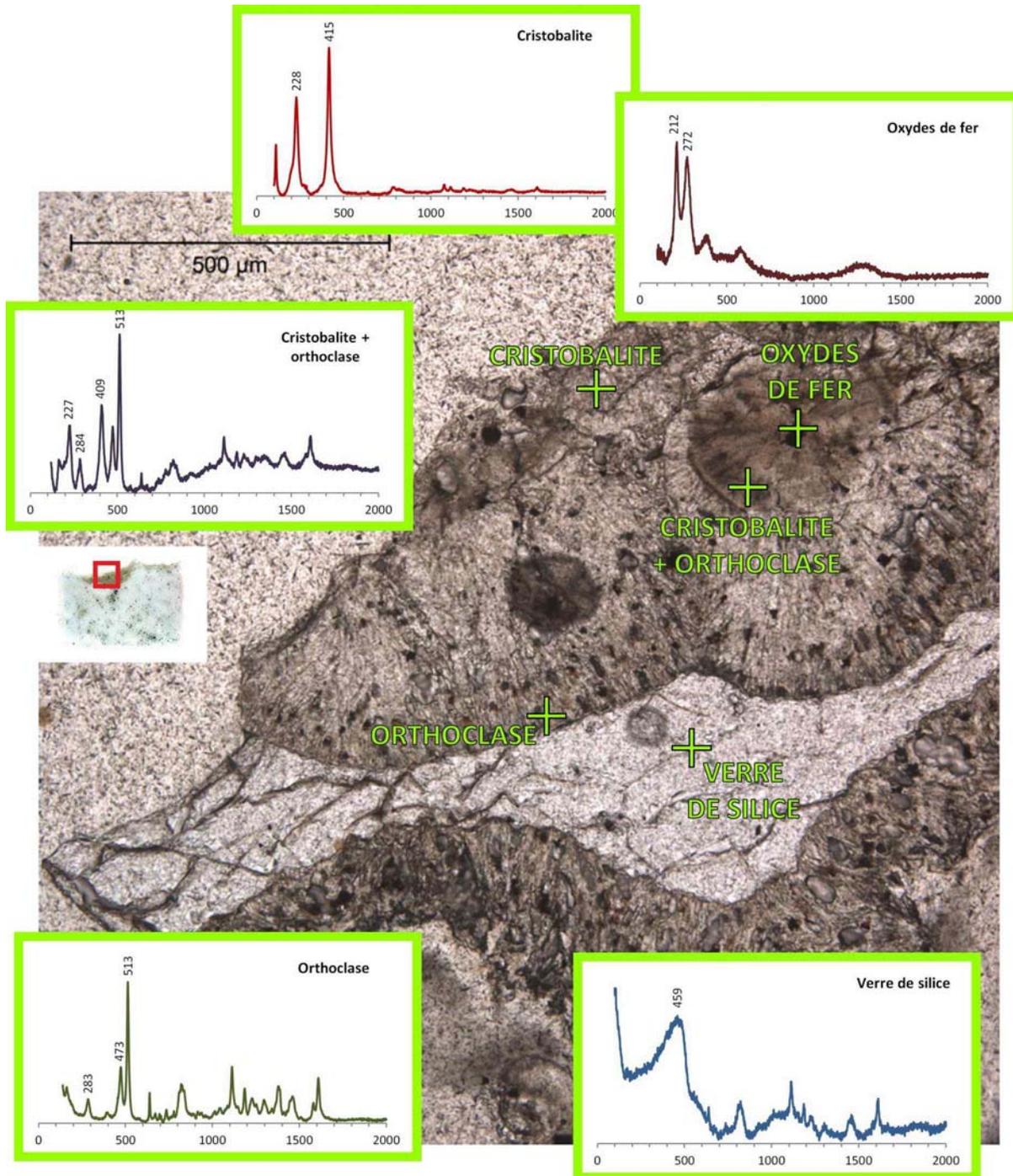


Figure 123 – Image de la lame mince de l'échantillon ROC 01 en LPNA, avec les phases principales identifiées par les spectres Raman.

Le logiciel interprète ce type de spectre comme de la magnétite réchauffée (« *heated magnetite* »), en effet l'hématite est un produit de l'oxydation de la magnétite ensuite à son réchauffement (Chourpa *et al.*, 2005). Il faut prendre en compte que dans le cas de la spectroscopie Raman, l'hématite peut se générer à cause de la chaleur conséquente à une exposition prolongée des oxydes de fer au rayon laser (De Faria *et al.*, 1997).

• **POM 01** - L'obsidienne de l'échantillon POM 01 est un verre de silice qui donne un spectre présentant la bande typique large et asymétrique autour de 450 cm^{-1} environ. Dans la région vitreuse représentée en **Figure 124**, le spectre du verre de silice est superposé aux pics de la résine époxyde utilisée pour fabriquer la lame mince. Des nombreux sphéroïdes de dévitrification sont visibles, formés par des cristaux très allongés, voir aciculaires, disposés selon une structure radiée. L'analyse Raman met en évidence la nature cristalline des sphérolites, et interprète ces cristaux comme de l'orthoclase (pics à 512 , 473 , 286 et 162 cm^{-1} environ).

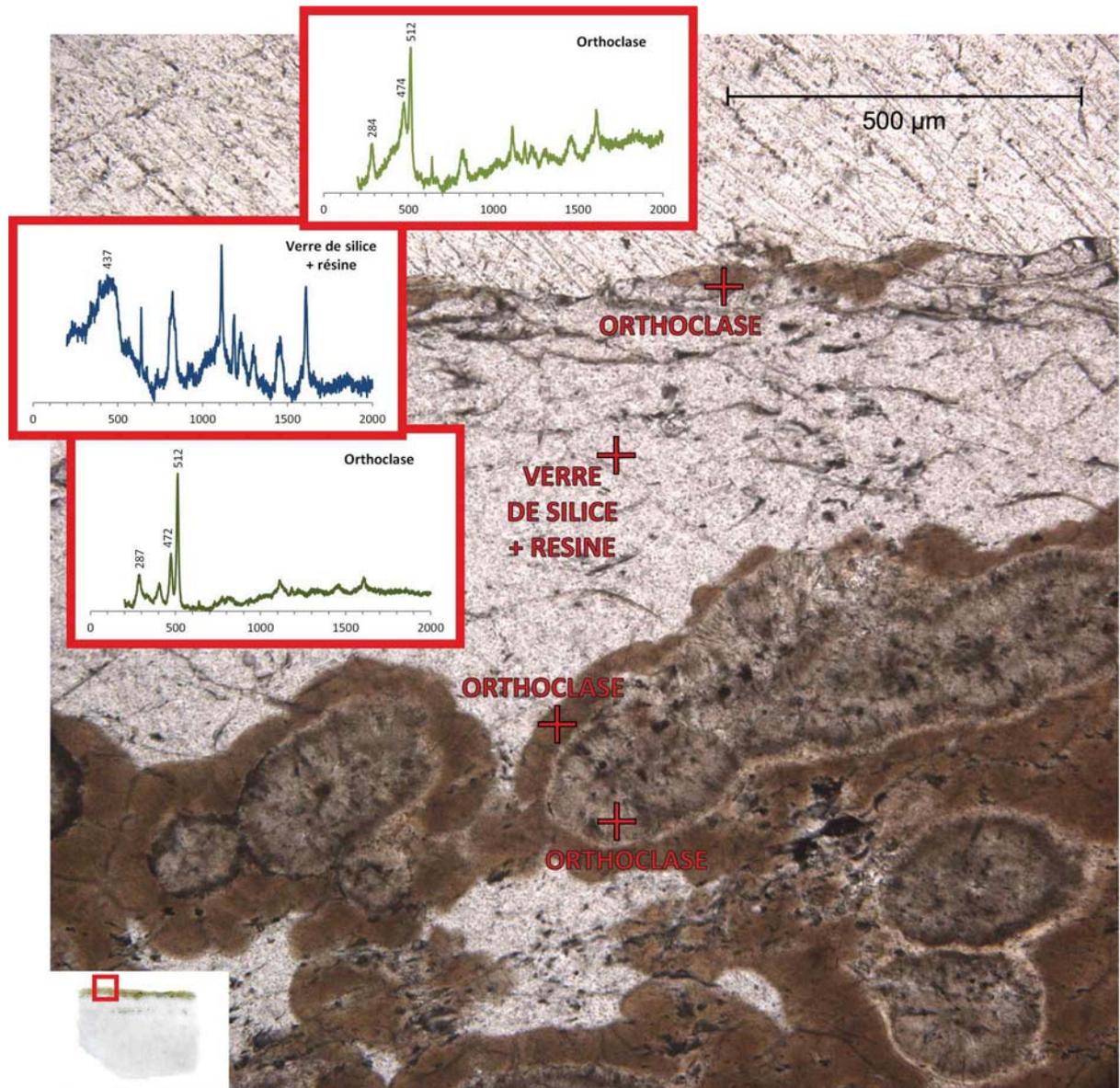


Figure 124 – Caractérisation de la lame mince de l'échantillon POM 01 à travers la spectrométrie Raman.

Vue l'origine volcanique de la roche, il s'agit probablement de sanidine, la phase désordonnée de haute température du feldspath potassique, qui a une disposition des pics spectraux presque identique à celle de l'orthoclase. Les sphérolites sont entourés par un halo brun qui donne au

Raman une réponse spectrale identique à celle de l'intérieur des sphérolites, soit de l'orthoclase, cela veut dire que les parties brunes ont subi à leur tour un certain degré de dévitrification. L'analyse Raman ne met pas en évidence dans cet échantillon la présence de quartz ou d'une phase de haute température de la silice telle que la cristobalite. Le centre de quelques sphérolite est occupé par des petits minéraux opaques.

- **VDB 09** - L'échantillon VDB 09 représente la croûte vitreuse d'un dyke de l'Etna. La caractérisation obtenue à travers la spectrométrie Raman est indiquée sur une image représentative de la lame mince en LPNA (Figure 125).

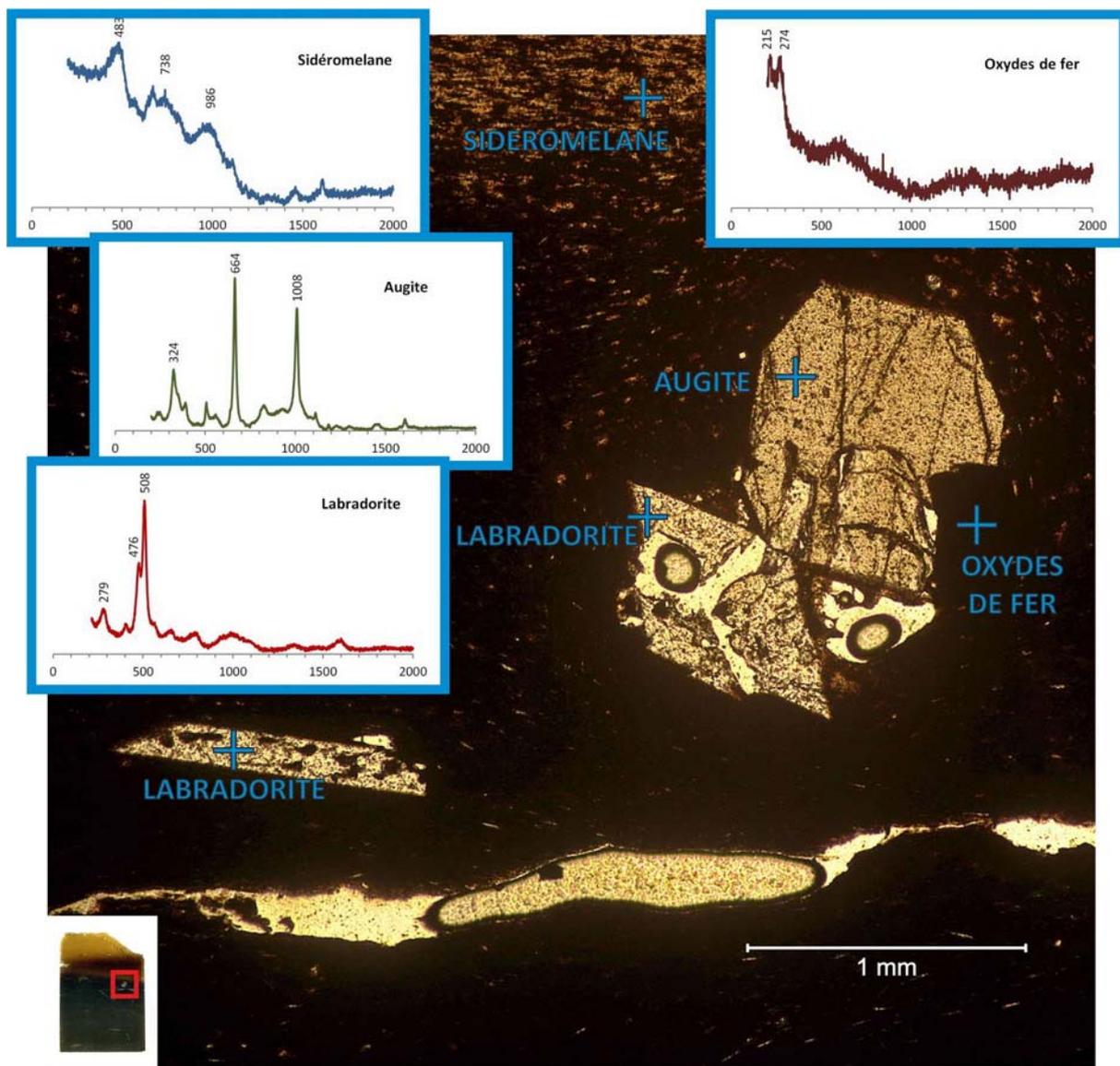


Figure 125 – Caractérisation des minéraux de la lame mince de l'échantillon VDB 09 par la spectrométrie Raman.

La portion vitreuse de l'échantillon est constituée par un verre brun et transparent (sidéromelane) qui tend à se transformer dans un assemblage opaque microcristalline vers la partie inférieure de la

photo (partie noire). Les spectres de la partie vitreuse présentent trois larges bandes centrées à 480, 740 et 980 cm^{-1} environ, typiques des verres basiques *sensu lato*. En effet, les spectres des verres silicatés ayant une composition basique montrent une large bande centrée autour de 960 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est proportionnelle à la concentration du fer dans le verre (Di Muro *et al.*, 2006a). Les autres minéraux présents sous forme de phénocristaux sont des plagioclases interprétés comme appartenant à la variété labradorite, caractérisée par un pourcentage du terme calcique compris entre 50% et 70% (pics à 510, 475 et 275 cm^{-1} environ). Des clinopyroxènes de la variété augite (pics à 665, 1010 et 325 cm^{-1} environ) et des oxydes de fer (pics à 215 et 275 cm^{-1} environ) sont aussi présents.

D'autres analyses Raman ont été effectuées sur des éléments mis en évidence par des images réalisées avec le MEB. La **Figure 126** représente un détail de la pâte microcristalline située plus ou moins au milieu de la lame mince de l'échantillon VDB 09.

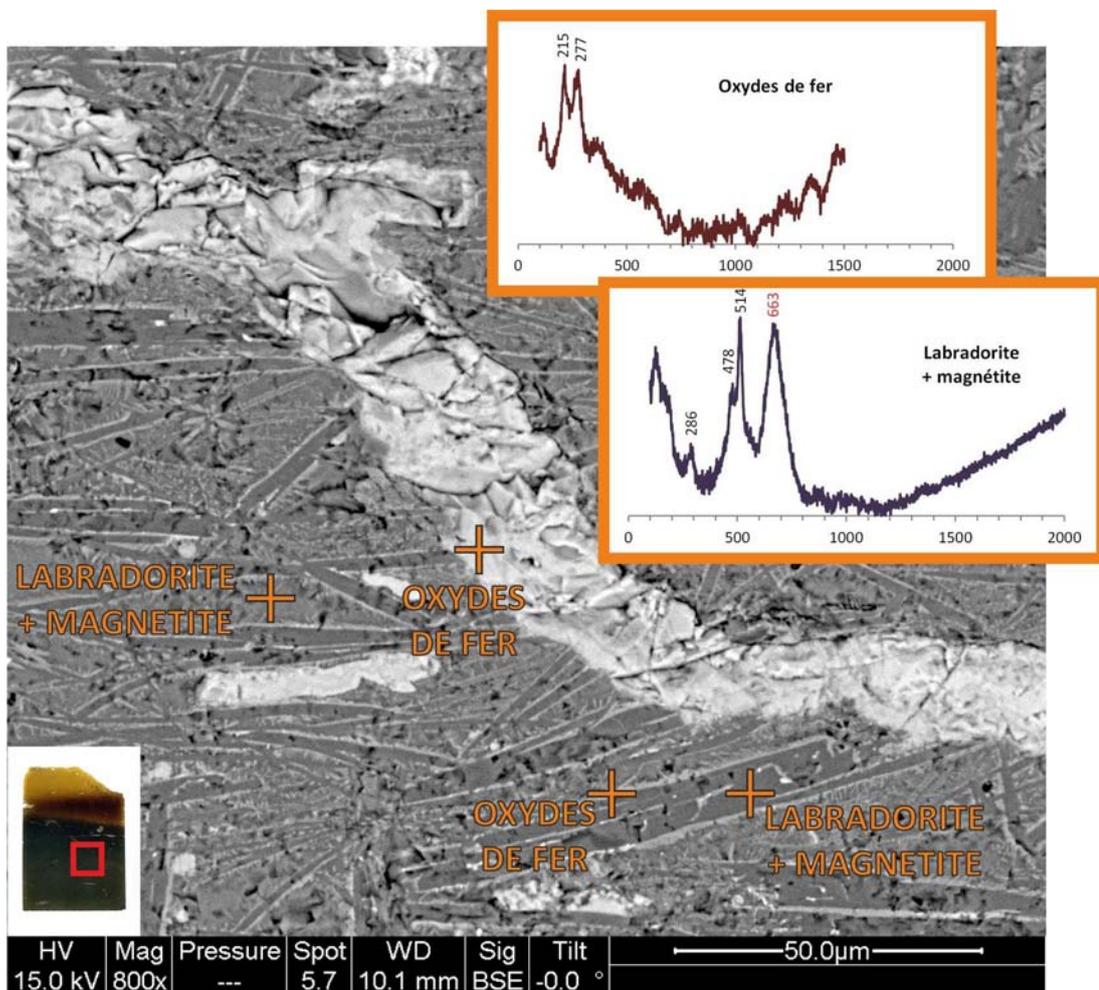


Figure 126 - Image prise par le MEB plus ou moins au centre de la lame mince VDB 09. Une fracture remplie par des oxydes de fer traverse l'image en diagonal. Des cristaux gris de labradorite entourés par une couche fine claire sont visibles. Le pic en rouge c'est celui imputé à la magnétite.

La lame est traversée en diagonal par une fracture remplie par une minéralisation secondaire, analysée par le spectroscope Raman. Il a fourni le spectre typique des oxydes de fer (couple de pics centrés à 210 et 275 cm^{-1} environ). Les microcristaux allongés qui composent la structure principale de la pâte sont des plagioclases. La distribution des pics dans les spectres Raman (510 et 480 cm^{-1} environ) sont compatibles avec la labradorite.

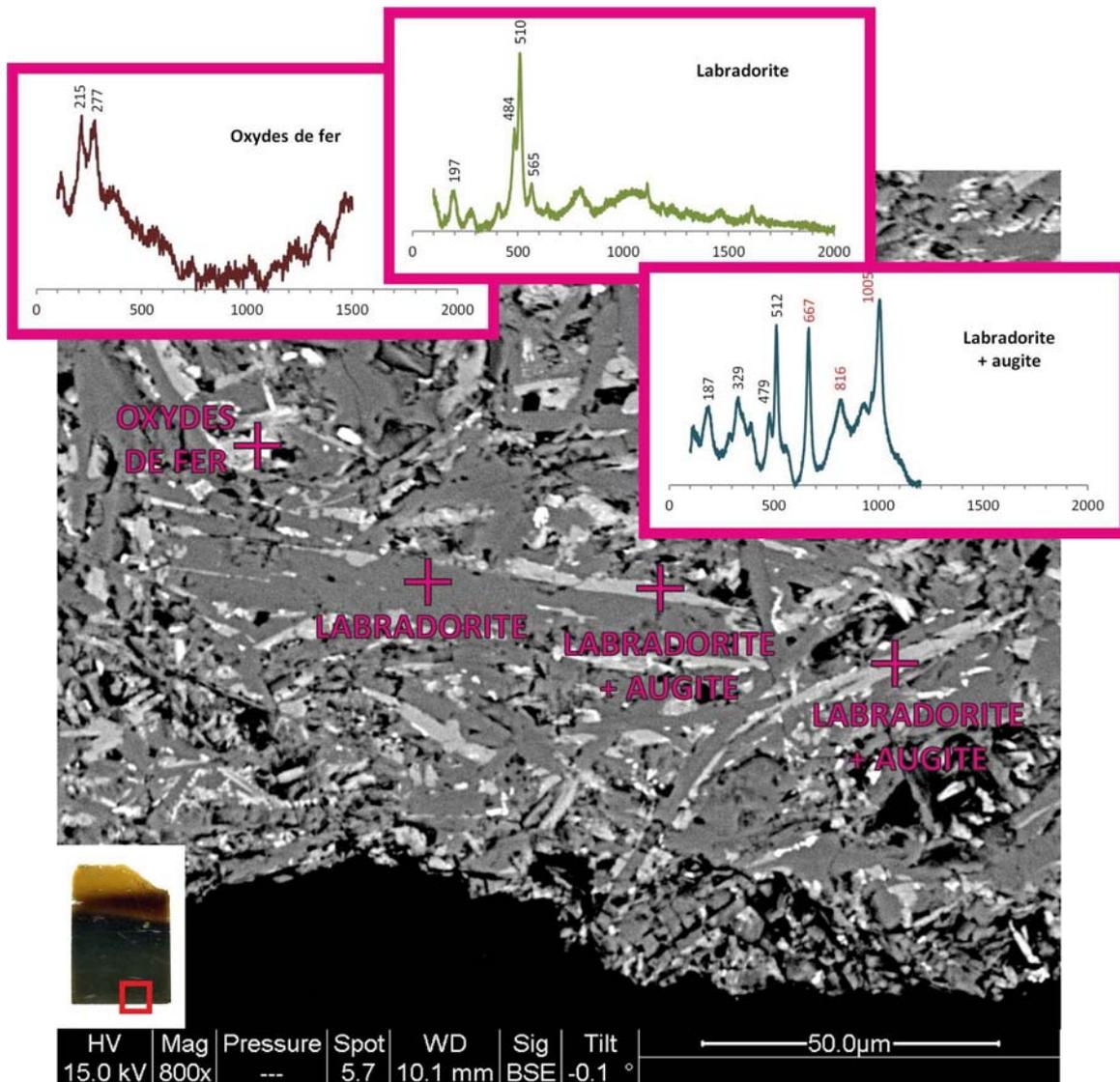


Figure 127 - Image prise avec le MEB de la partie inférieure de la lame mince VDB 09, c'est-à-dire la plus loin de la surface de l'échantillon. La spectrométrie Raman a identifié une structure intergranulaire de la pâte composée par des cristaux allongés de plagioclase cimentés par des cristaux de clinopyroxène et d'oxydes de fer.

En outre, l'image met en évidence que les microcristaux de plagioclase posent la pâte de la lame mince sont enrobés avec une sorte de gaine d'une couleur plus claires. La gaine est très fine et l'analyse par le spectroscope Raman est plutôt difficile, mais elle permet quand même de formuler des évaluations importantes. Les spectres Raman réalisés sur la gaine claire à un agrandissement

important sont les spectres de l'hématite (doublette de pics à 210 et 270 cm^{-1} environ). La plupart des fois, la gaine a fourni des spectres contenant les pics de la labradorite superposés à un gros pic centré à 660 cm^{-1} environ, c'est-à-dire le pic typique de la magnétite. Evidemment le spectroscopie ne possède pas la résolution nécessaire à distinguer entre la gaine et le cristal et il mélange leurs pics. À la suite de ces observations, on peut affirmer que les microcristaux de plagioclases de la pâte de l'échantillon VDB 09 situés à 20 mm environ de la surface de l'échantillon sont entourés par une couche fine composée d'oxydes de fer.

Une autre image de la pâte a été réalisée par le MEB dans le côté le plus loin de la surface extérieure de l'échantillon (**Figure 127**). Ici les plagioclases ont des dimensions plus importantes et ils sont mélangés à des cristaux clairs qui remplissent les espaces entre les plagioclases. La spectroscopie Raman des cristaux clairs a restitué des spectres composés par deux séries de pics superposés : ceux du plagioclase et ceux du pyroxène. La superposition des pics est due vraisemblablement à la résolution du spectroscopie, insuffisante à discriminer les cristaux ayant des petites dimensions. La comparaison des pics avec ceux de la base des données intégré au spectroscopie Raman a permis d'identifier le plagioclase comme de la labradorite et le pyroxène comme de l'augite. En conclusion, il s'agit d'une pâte ayant une texture intergranulaire, où l'espace entre les cristaux de plagioclase est occupé par des cristaux de clinopyroxène et oxydes de fer.

- **TIM 39** - L'échantillon TIM 39 est un morceau de croûte vitreuse d'un coussin de lave provenant de collines à l'arrière de la ville d'Ací Castello. La partie vitreuse est composée par du sidéromelane transparent intéressé par des fractures courbes et riche en bulles de dégazage et en phénocristaux (**Figure 128**). Le spectre du sidéromelane montre les deux bandes larges centrées à 480 et à 970 cm^{-1} environ, typiques des verres basiques *sensu lato*. De fois le spectre du sidéromelane présent en superposition des pics majeurs de la résine époxyde. Nombreux phénocristaux de plagioclases de la variété labradorite sont visibles (pics à 510, 480 et 280 cm^{-1} environ). Ils ont une forme plutôt allongée et souvent sont disposés en forme d'agrégats cristallins. Très communs sont aussi les cristaux d'olivine, présentant généralement des phénomènes importants de réabsorption. Le spectre typique de l'olivine présente une doublette de pics très proches centrés plus ou moins à 852 et 850 cm^{-1} respectivement.

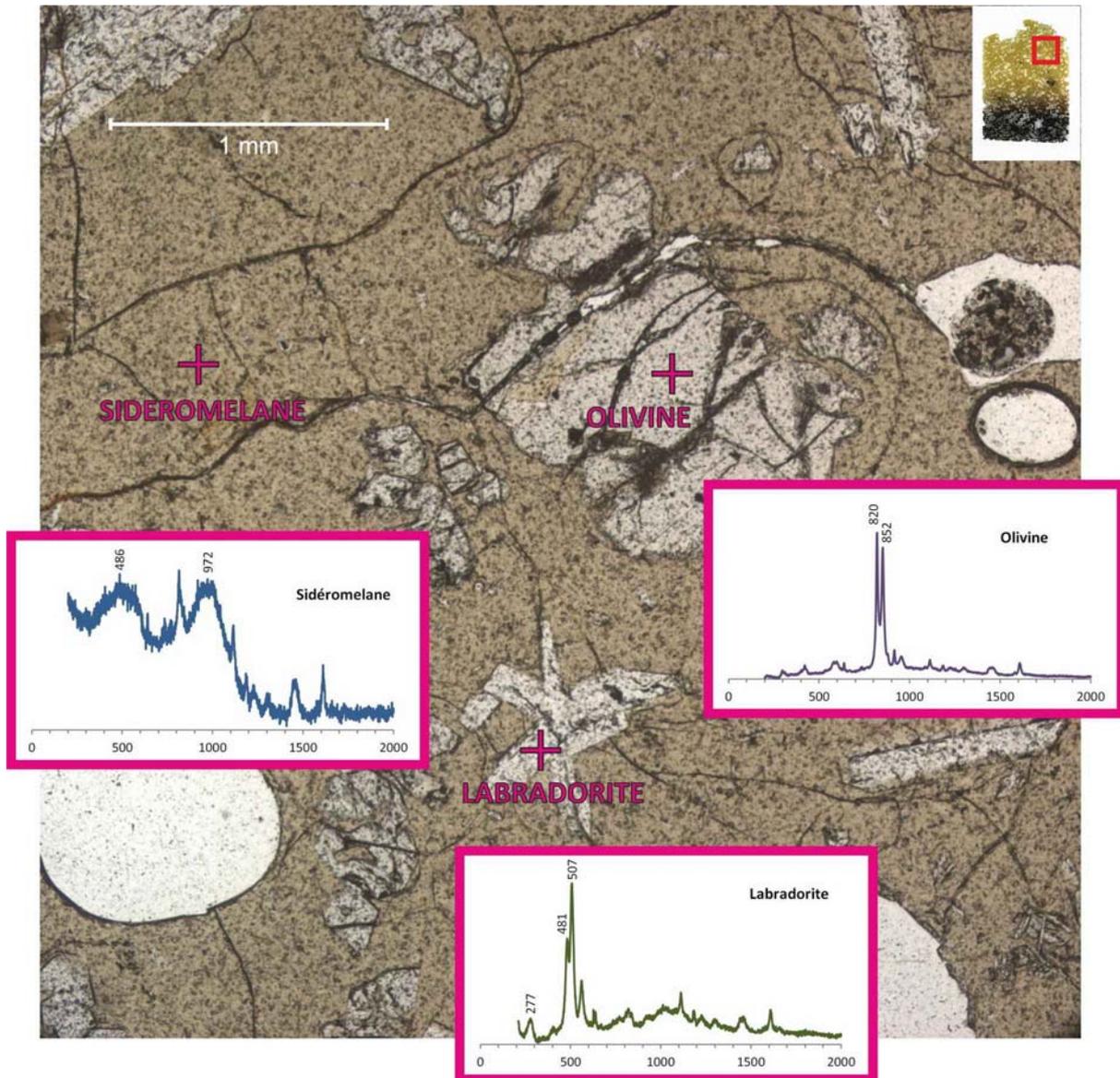


Figure 128 – Interprétation des phases minérales de l'échantillon TIM 39 à travers la spectroscopie Raman.

- **PAL 01** - L'échantillon PAL représente la croûte vitreuse d'une lave en coussins des Monts Hybléens, situés dans la partie sud de la Sicile orientale. C'est l'échantillon le plus ancien des cinq utilisés dans cette thèse. La sidéromelane de cette lame mince montre un spectre avec les bandes typiques des verres silicatés ayant une composition basique *sensu lato*, c'est-à-dire deux bandes centrées plus ou moins à 470 et 1010 cm^{-1} (Di Muro *et al.*, 2006a). Nombreux phénocristaux d'orthopyroxène ont été identifiés (pics à 1010, 340, 680, 400 et 660 cm^{-1} environ) (Figure 129).

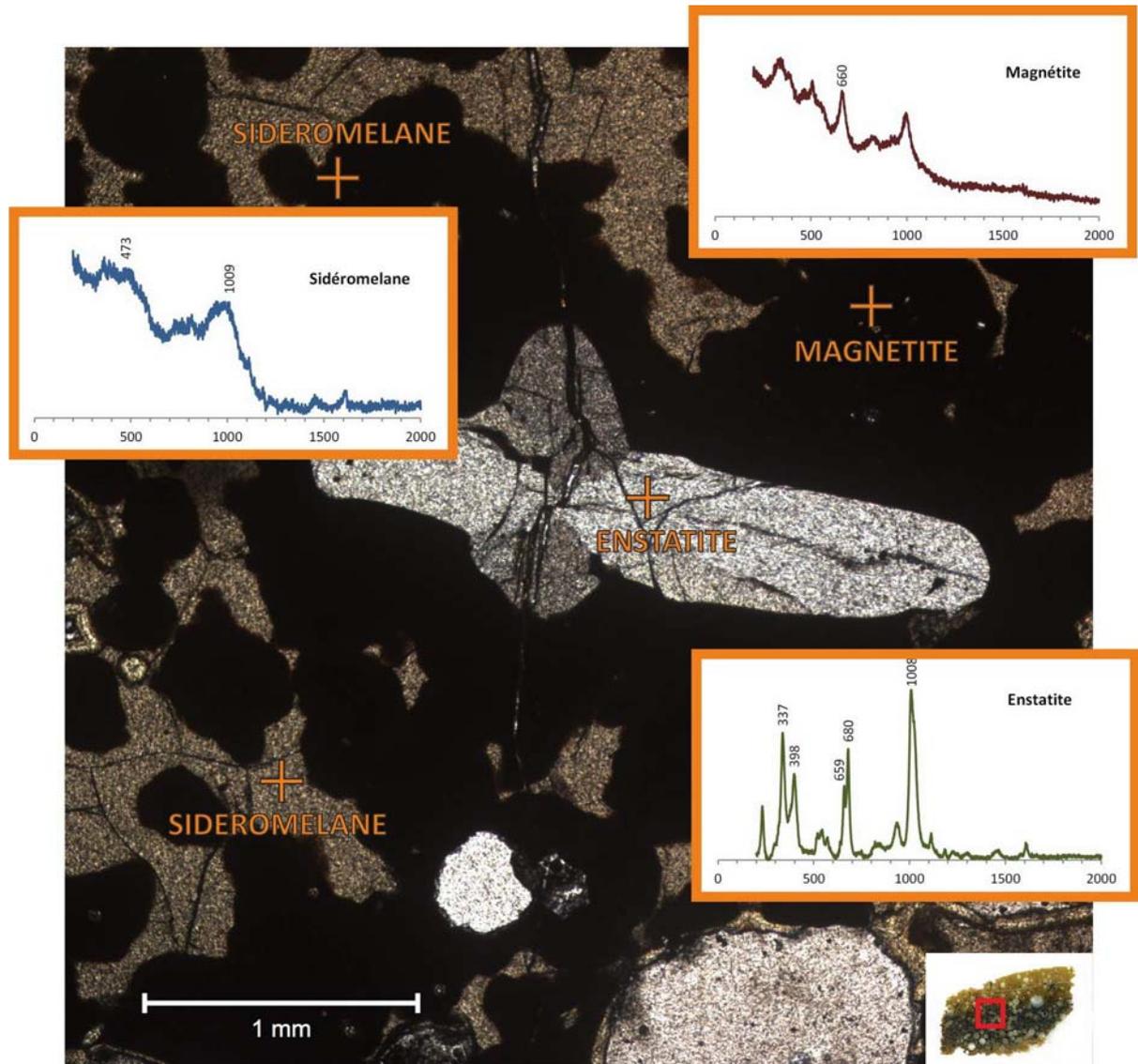


Figure 129 – Caractérisation de la lame mince de l'échantillon PAL 01 par la spectrométrie Raman.

En accord avec la littérature scientifique (Schmincke *et al.*, 1997), le logiciel de reconnaissance des spectres les a attribués à la variété enstatite. Les phénocristaux présentent des bords fortement arrondis et sont entourés par un halo noir opaque toujours éteint. La couleur foncée du halo tend à masquer les oxydes de fer opaque, cependant des cristaux de magnétite ont été identifiés grâce aux spectres ayant un pic centré autour de 660 cm^{-1} , typique de ce minéral. Dans la région à proximité de l'interface verre/atmosphère, les spectres Raman réalisés dans le halo noir autour des cristaux dispersés dans la fraction vitreuse de l'échantillon étaient égaux à ceux du sidéromélan. Donc le halo masque le sidéromélan sans modifier sa structure.

D'autres analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées dans la région de la lame la plus éloignée de la surface de l'échantillon, à 20 mm de profondeur environ. La Figure 130 représente une portion de la pâte de fond de la lame affectée par le halo noir. Un morceau d'une vacuole est aussi

visible, sa paroi interne de la vacuole est enrobée par une couche imputable à des phénomènes de minéralisation secondaire. La plupart des spectres de la pâte présentaient les pics du plagioclase (510, 485, 290 et 180 cm^{-1} environ) et du pyroxène (1000, 820, 660, 400 et 330 cm^{-1} environ) superposés. Selon le logiciel d'interprétation des spectres Raman, les deux séries de pics superposées appartiennent à la labradorite et à l'augite, bien que la dernière soit absente parmi les phénocristaux. Dans la **Figure 130** seulement les spectres Raman significatifs ont été insérés.

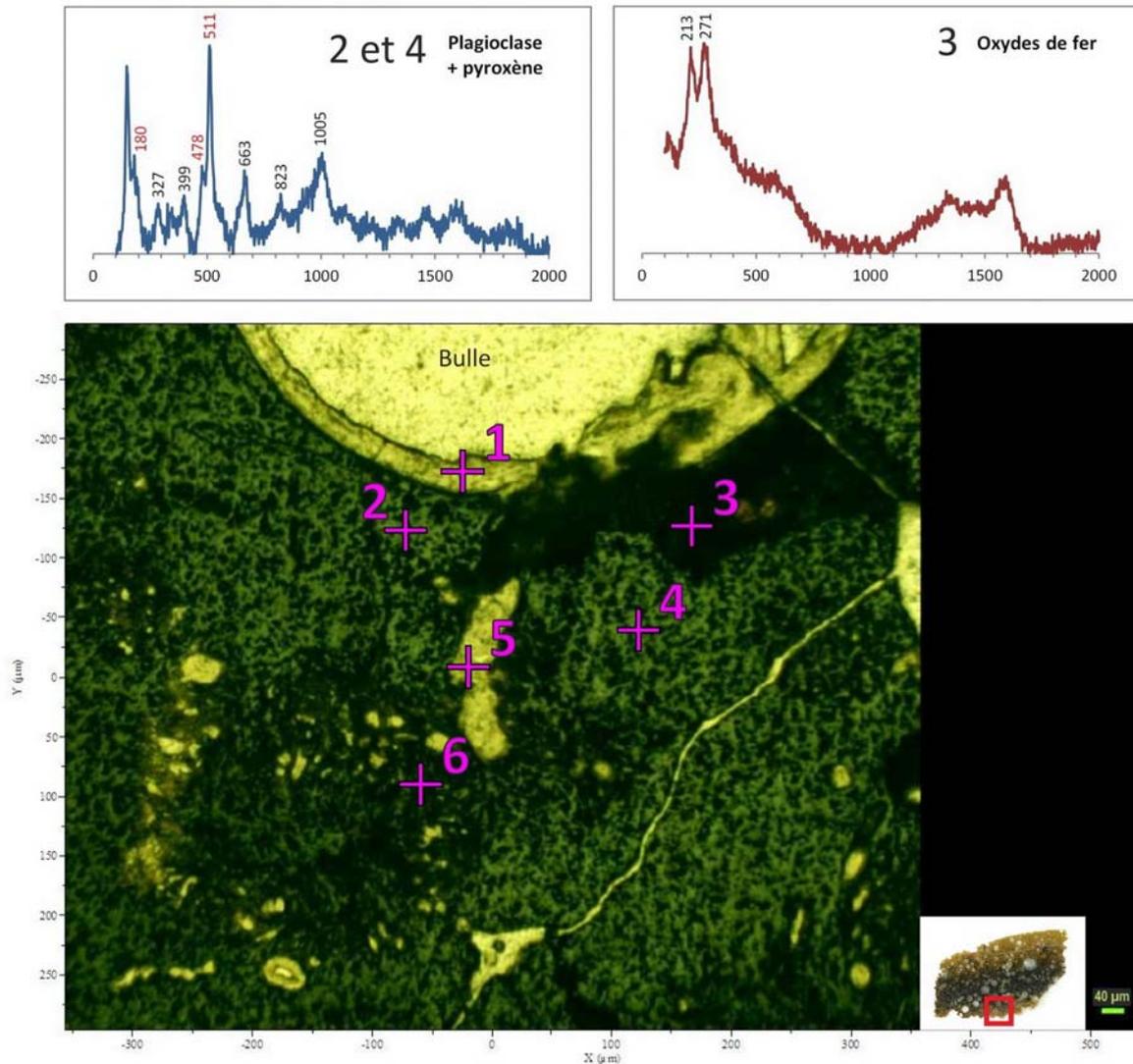


Figure 130 – Image au microscope optique d'une portion de la lame PAL 01 la plus éloignée de l'interface roche/atmosphère. Les croix numérotées indiquent la localisation des analyses effectuées avec le spectromètre Raman. Seulement les spectres significatifs ont été reportés sur l'image. Les spectres 2 et 4 sont composés par les pics superposés de plagioclases et pyroxènes (les pics en rouge sont les pics imputables au pyroxène). Les points 1 et 5 ont fourni le spectre de la résine époxyde (le point 5 est probablement un trou). Le point 6 a fourni un spectre affecté par la fluorescence.

La couche déposée à l'intérieur de la bulle (point 1) et le point 5 n'ont fournis que les spectres de la résine époxyde. Le spectre du point 6 était affecté par la fluorescence. En correspondance des

points numérotés de la **Figure 130**, des analyses chimiques ont été réalisées grâce au spectromètre EDS couplé au MEB (voir la **Figure 138** et le **Tableau 6**). La même zone de la lame mince a été soumise à une analyse cartographique des éléments chimiques par le microscope électronique à balayage (MEB) (**Figure 139** et **Figure 140**). Des recherches complémentaires seront nécessaires pour une compréhension satisfaisante de la minéralogie complexe de cet échantillon.

5.5. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PAR MEB

Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les lames minces des échantillons. Ces analyses ont permis d'améliorer la caractérisation de certains échantillons et de mieux comprendre leur texture et composition.

- **ROC 01** - La **Figure 131** est une image par électrons rétrodiffusés (BSE) de la surface de la lame d'obsidienne PD-07, provenant de l'échantillon ROC 01 collecté sur l'île de Lipari. L'image a été réalisée grâce au microscope électronique à balayage (MEB) à un agrandissement de 2000.

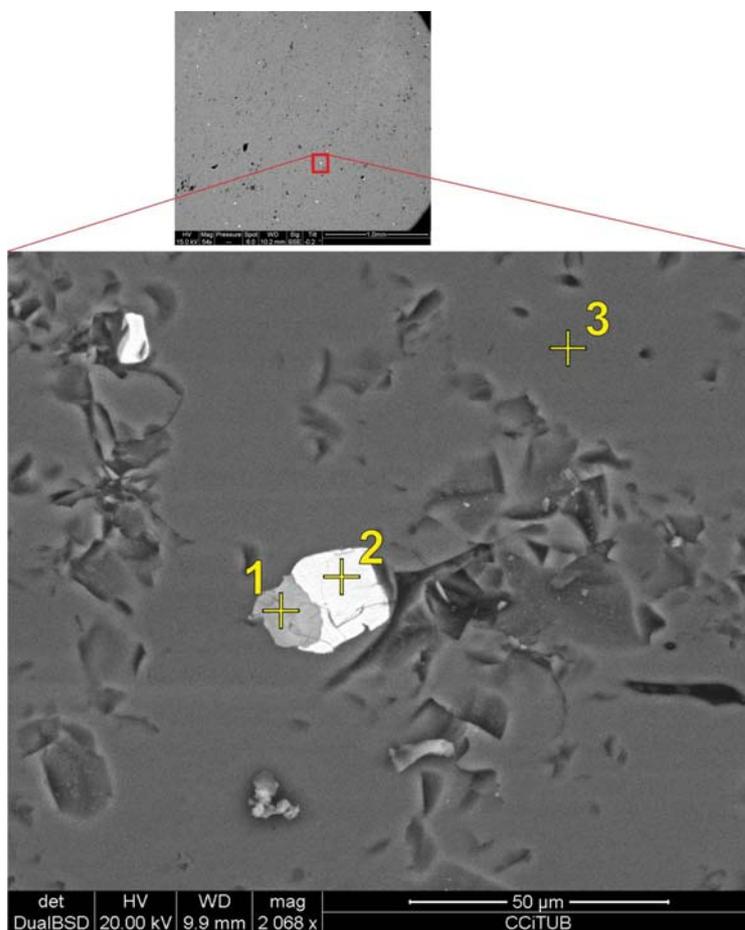


Figure 131 – Image aux électrons rétrodiffusés réalisée grâce au MEB à la surface de la lame d'obsidienne PD-07. Les trois croix jaunes représentent le placement des analyses chimiques réalisées avec le spectromètre EDS.

L'image représente une vision détaillée de la texture microlitique de l'obsidienne de l'échantillon ROC 01. La texture est mise en évidence par la présence de microlites ayant une dimension de 15 à 20 μm environ, dispersés dans une pâte homogène grise foncée. Les microlites sont composés de deux parties, distinguées par un contraste lumineux qui donne deux gradations de gris pour chaque partie du cristal. Dans les images en électrons rétrodiffusés du MEB, il est possible de mettre en évidence une différenciation chimique : les parties plus claires sont constituées d'atomes plus lourds que les parties sombres.

La lame PD-07 a subi une altération expérimentale prolongée pendant laquelle une quantité très modeste de minéraux secondaires se sont déposées à sa surface. Cette minéralisation, mise en évidence grâce au MEB, n'a jamais été détectée en EDS. En conclusion, on peut supposer que les analyses EDS réalisées à la surface de la lame ne sont pas affectées par la présence de la minéralisation secondaire, et que les résultats peuvent être insérés parmi la caractérisation des échantillons.

Trois analyses chimiques ponctuelles ont été effectuées en EDS sur la surface représentée dans la **Figure 131**. Les points où les analyses ont été réalisées sont indiqués par trois croix numérotées, et les résultats des analyses sont présentés dans le **Tableau 5** sous forme de pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs.

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	TOTAL
1	46,17	n.d.	2,82	28,11	1,46	3,53	17,04	0,51	0,16	0,14	<0,1	<0,1	99,96
2	4,11	0,13	1,10	93,62	n.d.	0,27	0,38	0,16	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	100,01
3	74,86	0,17	12,90	1,79	<0,1	n.d.	0,84	2,08	7,01	n.d.	n.d.	0,25	99,97

Tableau 5 – Analyses chimiques semi-quantitative effectuées à la surface de la lame PD-07 grâce au spectromètre EDS. Les données sont exprimées en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, n.d. = non détecté.

Les points 1 et 2 sont placés dans les deux différentes portions du microlite tandis que le point 3 est placé dans la pâte homogène de l'obsidienne. La spectroscopie Raman avait déjà identifié la pâte de l'obsidienne comme du verre constitué surtout par de la silice amorphe. L'analyse réalisée en correspondance du point 3 a confirmé la nature essentiellement siliceuse de la pâte.

De plus, les analyses EDS nous ont permis de mieux comprendre la composition et la nature des microlites dispersés dans l'obsidienne. Les résultats des analyses chimiques semi-quantitatives sont restitués graphiquement dans les trois spectres de la **Figure 132**. L'analyse 1 a été effectuée sur la portion sombre du microlite tandis que l'analyse 2 concerne la portion plus claire composée par d'espèces atomiques plus lourdes. L'analyse 1 a mis en évidence la composition d'un minéral

silicaté riche en fer et en calcium, avec une petite quantité de magnésium. La comparaison du spectre avec ceux de la littérature scientifique suggère qu'il s'agit vraisemblablement d'un pyroxène ou d'une amphibole (Severin, 2004). Par contre, l'analyse 2 montre une composition dominée nettement par le fer : les parties claires des microlites sont donc constituées par des oxydes de fer.

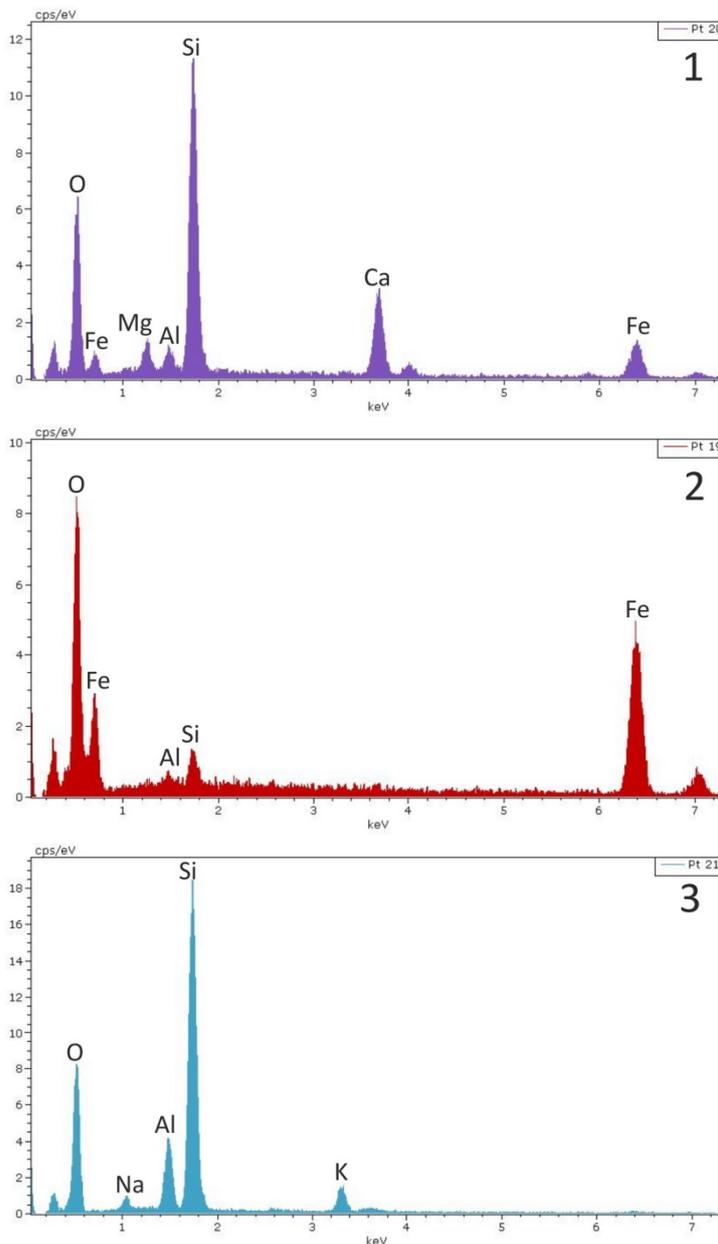


Figure 132 - Spectres réalisés grâce au spectromètre EDS en correspondance des trois points indiqués dans la Figure 131.

• **VDB 09** - Deux analyses chimiques sous forme cartographique et une analyse en détail ont été réalisées dans les parties les plus internes de la lame mince VDB 09, pour mieux comprendre l'évolution de la structure et de la composition de la roche au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la couche vitreuse superficielle du dyke. La Figure 133 montre une zone située plus ou moins à une distance de 20 mm environ de la surface externe du dyke.

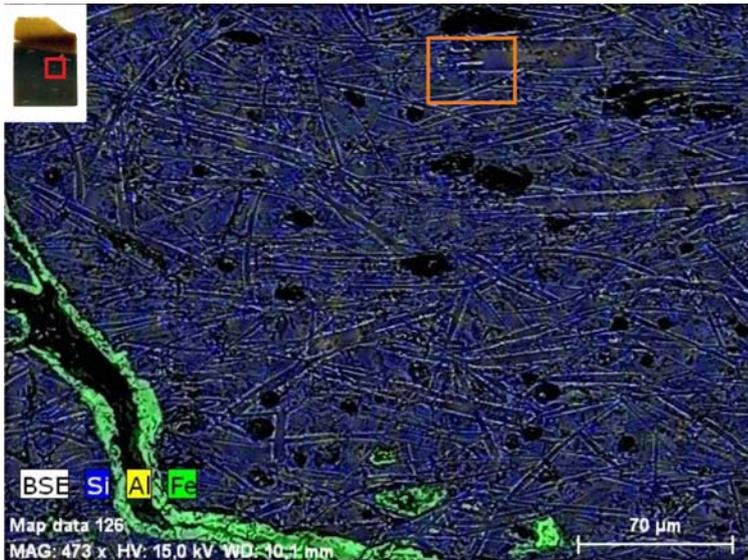


Figure 133 - Cartographie des éléments chimiques détectés par le spectromètre EDS dans la lame mince VDB 09 à 20 mm environ de profondeur dans l'échantillon. Le carré orange indique la position de la photo de détail représentée dans la Figure 135.

Comment nous avons déjà vu dans les paragraphes précédents, la spectrométrie Raman a interprété cette région de la lame mince comme une pâte microcristalline formée par des cristaux de plagioclases entourés par des oxydes de fer. En général, la cartographie chimique confirme cette conclusion. En effet, les éléments tels que l'Al et le Ca semblent concentrés dans les cristaux de plagioclase tandis que le K, le Mg et le Fe restent dans les espaces qui séparent les plagioclases (Figure 134).

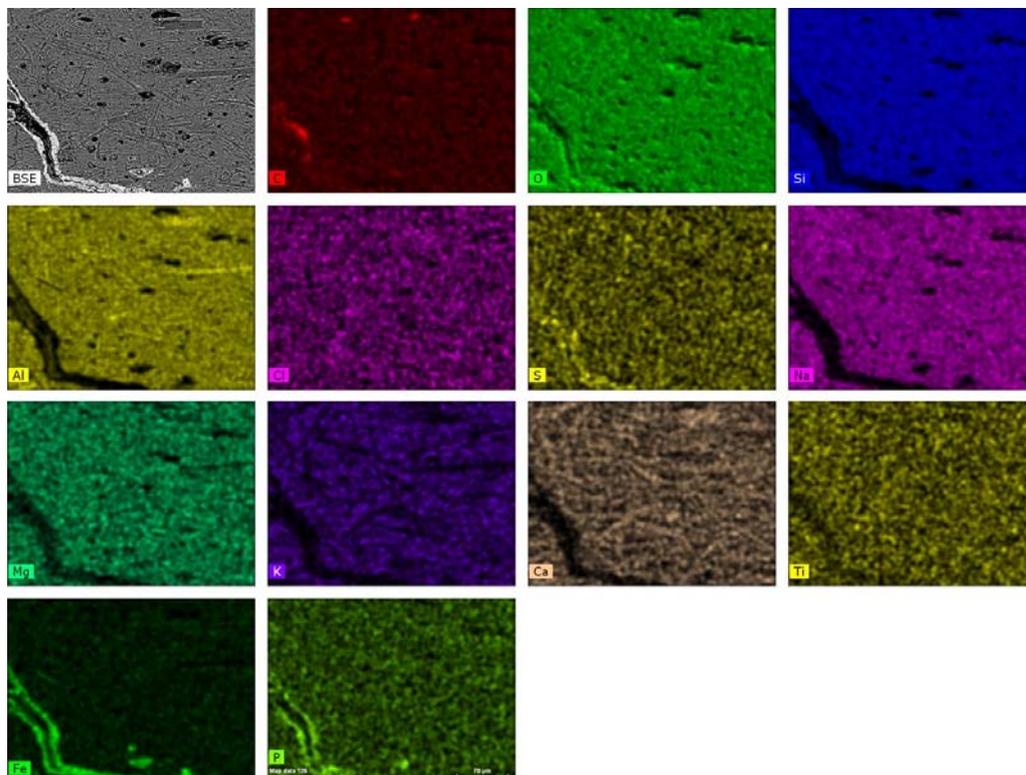


Figure 134 – Images aux électrons rétrodiffusés de chaque élément chimique analysé dans la cartographie de la Figure 133.

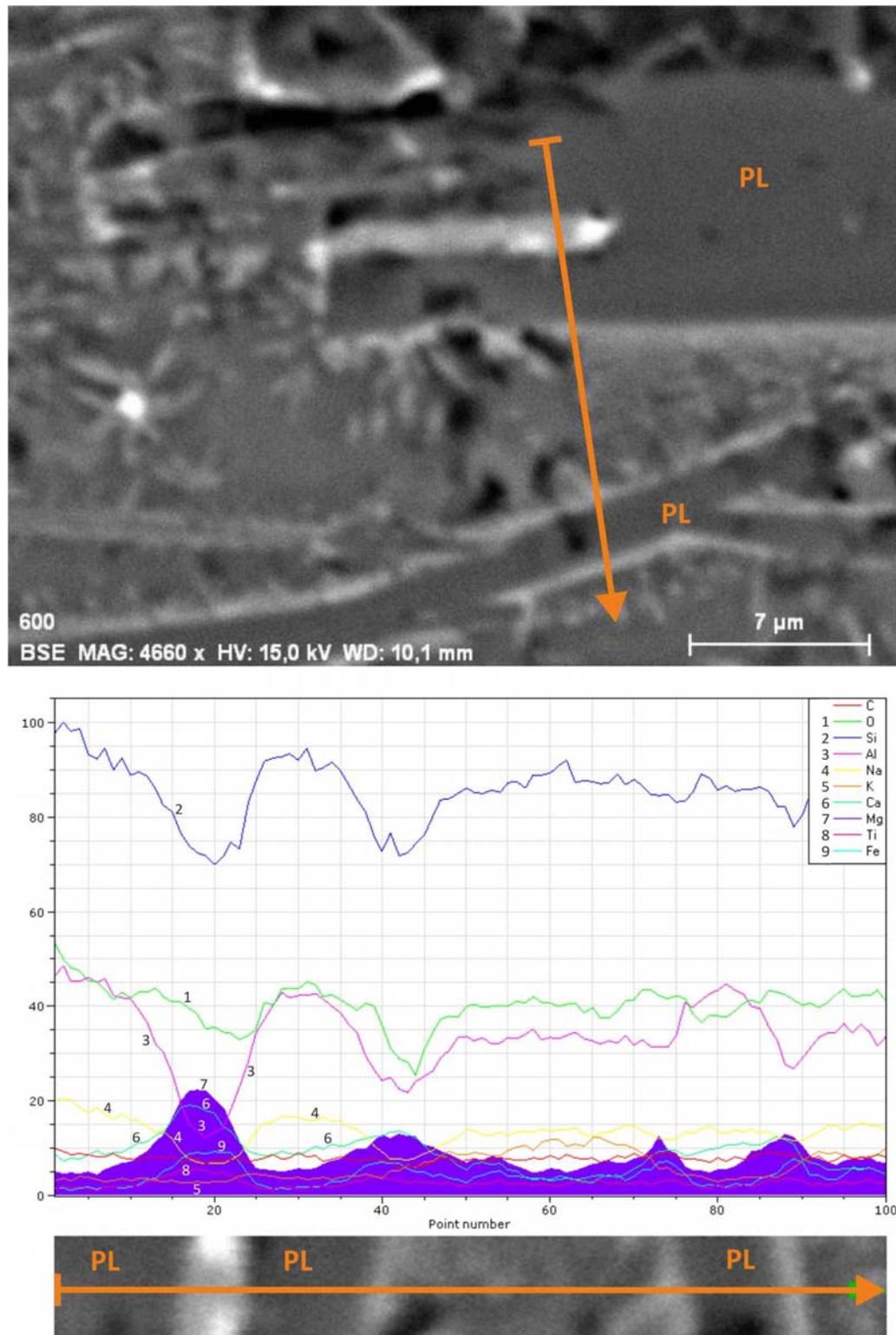


Figure 135 – L'image en haut est l'agrandissement de la région de la lame délimitée par un carré orange dans la Figure 133. Le diagramme en bas représente une analyse chimique détaillée réalisée au long du profil représenté par la flèche orange. PL = plagioclase.

Pour mieux identifier la texture et la structure chimique de la pâte de la lame mince, une analyse chimique détaillée sous forme de section transversale a été réalisée en correspondance d'un cristal de plagioclase et des matériaux qui l'entourent. La zone analysée est indiquée par un carré orange dans la **Figure 133**. La **Figure 135** représente le détail de cette zone, et la trace de l'analyse est représentée par une flèche orange. Dans la partie en bas de la même figure, un diagramme représente la variation de la concentration des éléments majeurs tout au long de la trace de l'analyse.

Le profil traverse des cristaux gris avec ses revêtements clairs. Le diagramme montre qu'en correspondance des cristaux gris les éléments les plus abondants sont le silicium, l'aluminium et le sodium, en accord avec la composition des plagioclases. Par contre, dans la couche claire qui les entoure il y a une concentration de fer, magnésium et calcium. Cet assemblage d'éléments est compatible avec la présence d'oxydes de fer et d'un composant ferromagnésien tel que le pyroxène, qui va occuper les espaces libres entre les lattes de plagioclase dans la texture intergranulaire typique des roches filoniennes. La texture intergranulaire est évidente dans la cartographie de la **Figure 136**. Cette image provient de la partie la plus éloigné de la surface extérieure de la lame VDB 09, c'est-à-dire d'une profondeur de 33 mm environ.

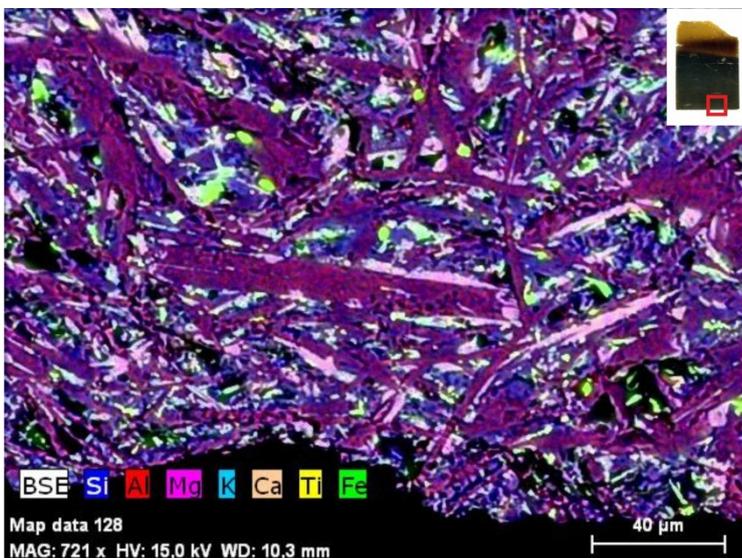


Figure 136 - Cartographie des éléments chimiques détectés par le spectromètre EDS dans la lame mince VDB 09 à 33 mm environ de profondeur dans l'échantillon.

Dans cette région de l'échantillon, le refroidissement du magma a été plus lent qu'en proximité de la surface, et ça a permis aux cristaux de plagioclase d'atteindre des dimensions qui parfois dépassent les 100 µm. L'analyse cartographique montre une concentration d'Al et de Na en correspondance des cristaux plus grands, compatible avec l'hypothèse de leur identification autant que de plagioclases. Par contre, Fe, Mg et Ti sont concentrés notamment autour des cristaux de

plagioclase. Le Ca est réparti soit dans les plagioclases soit dans la couche fine qui les entoure, tandis que le K est diffusé en manière homogène dans la pâte de fond (Figure 137).

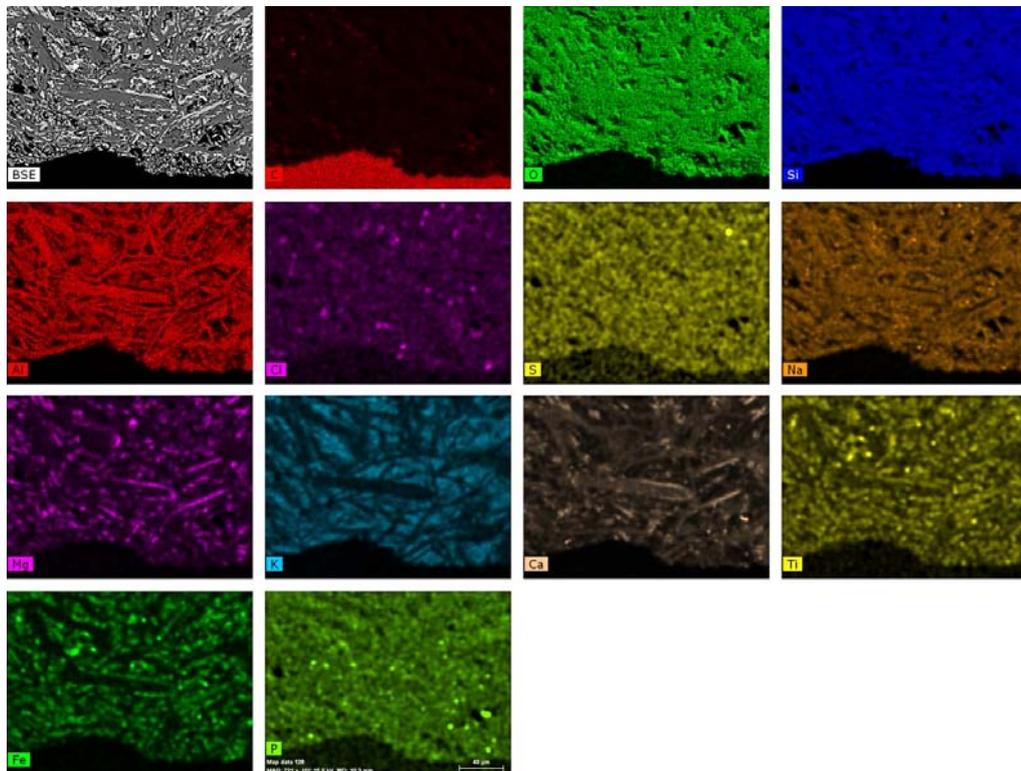


Figure 137 - Images aux électrons rétrodiffusés de chaque élément chimique analysé dans la cartographie de la Figure 136.

• **PAL 01** - La Figure 138 représente une section transversale de la croûte vitreuse d'un coussin de lave provenant des Monts Hybléens. La zone encadrée par l'image est située à 20 mm environ de l'interface verre/atmosphère, il s'agit de la même zone soumise à une caractérisation par la spectroscopie Raman dans la Figure 130. La partie analysée concerne la pâte de l'échantillon et un morceau de vacuole enrobée dans ses parois internes par une couche de minéralisation secondaire. Les croix jaunes indiquent la localisation des analyses chimiques semi-quantitatives réalisées par le spectroscope EDS couplé au MEB. Les résultats des analyses, exprimées en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, sont reportés dans le Tableau 6. Une analyse sous forme de cartographie des éléments chimiques a été réalisée sur la même portion de lame (Figure 139 et Figure 140).

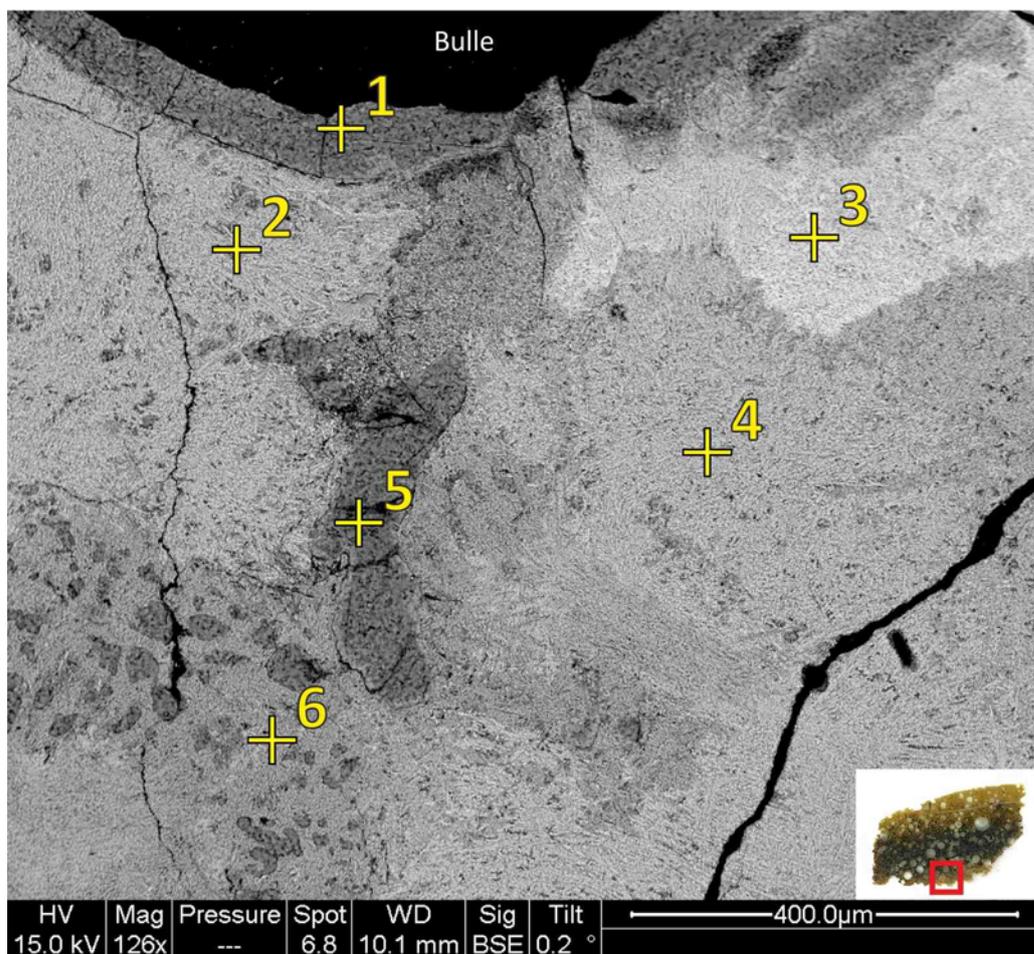


Figure 138 – Image aux électrons rétrodiffusés d’une portion de la lame PAL 01 la plus éloignée de l’interface air/solide. Une portion d’une bulle est visible en haut. Les croix rouges indiquent la localisation des analyses chimiques semi-quantitatives effectuées avec le spectromètre EDS couplé au MEB. À comparer avec la Figure 130. Les résultats des analyses chimiques sont indiqués dans le Tableau 6.

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Total
1	74,87	1,02	10,83	7,31	2,62	1,53	1,12	0,59	<0,1	<0,1	100,00
2	61,39	1,27	9,95	17,35	3,37	5,04	<0,1	1,53	n.d.	<0,1	100,00
3	35,15	3,47	6,82	42,34	3,63	7,25	0,82	0,20	0,30	<0,1	100,00
4	55,52	2,04	17,39	6,94	3,53	9,67	3,82	0,80	0,30	<0,1	100,00
5	71,29	0,85	11,99	9,21	3,71	1,52	0,81	0,45	n.d.	0,17	100,00
6	55,79	2,95	19,29	5,86	1,24	9,78	4,58	0,30	0,11	<0,1	100,00

Tableau 6 – Résultats des analyses chimiques semi-quantitatives effectuées en correspondance des points indiqués sur la Figure 138. Les résultats sont exprimés en pourcentage pondéral des oxydes majeurs, n.d. = non détecté.

Selon les résultats des analyses, la pâte de fond est composée par les éléments Si, Al, Na, Ca et Ti, avec des quantités plus faibles de K et Mg. Cette composition est compatible avec les résultats de

la spectroscopie Raman, qui pour la pâte a donné des spectres composés par les pics de la labradorite $[(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8]$ et de l'augite $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6](\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti},\text{Al})_2]$. D'autres éléments tels que le fer et le magnésium ont une distribution non homogène et sont absents de certaines zones de l'image cartographique.

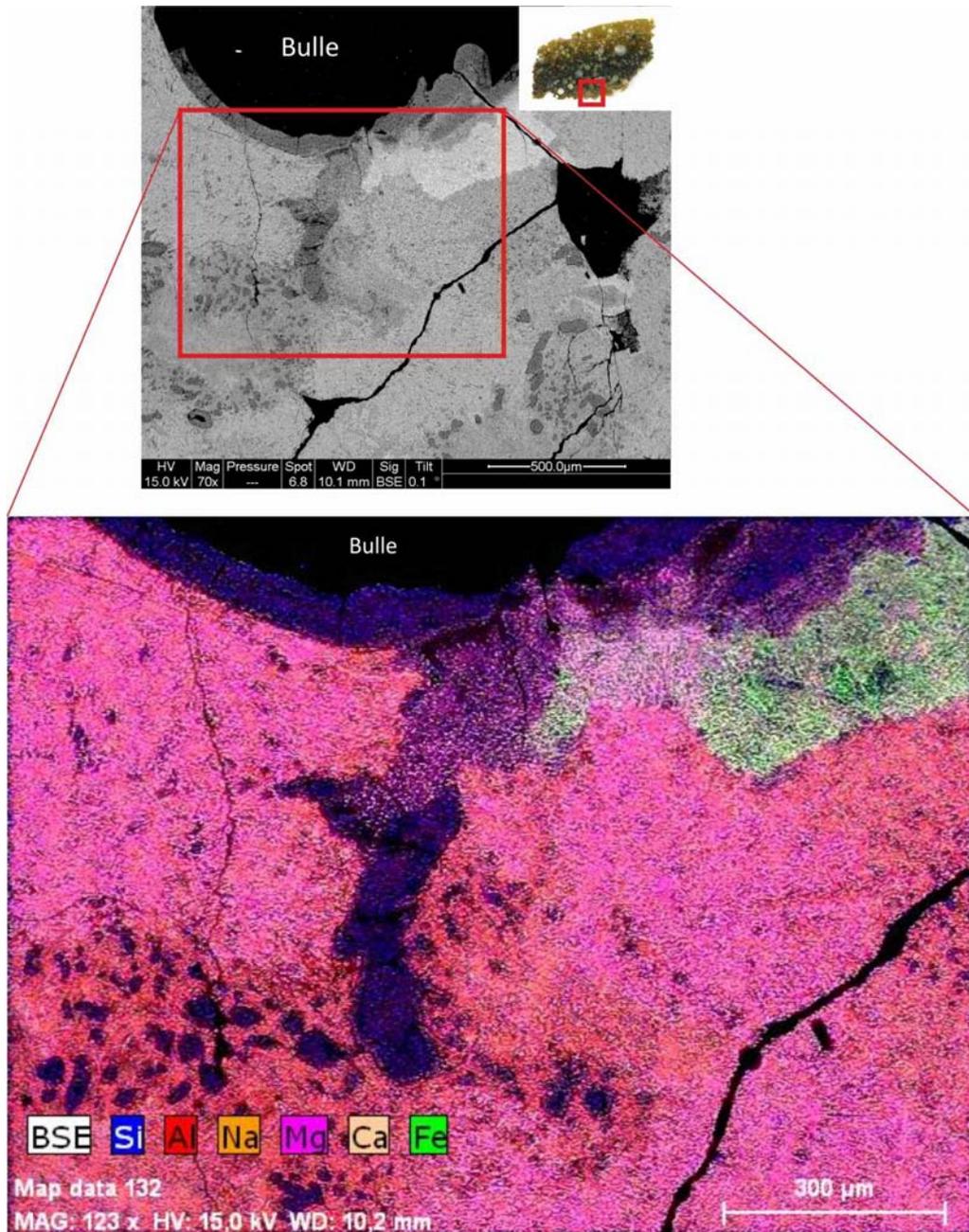


Figure 139 – Analyse par cartographie des éléments chimiques détectés par le spectromètre EDS sur une zone de la lame mince PAL 01 située à une distance de 20 mm environ de l'interface roche/atmosphère.

Des petites zones sombres sont situées en bas à gauche dans une zone de la pâte appauvrie en Mg. Vu l'absence généralisé d'éléments chimiques, ces petites taches sombres et la tache sombre centrale en correspondance du point 5 peuvent être interprétées comme des trous dans la lame

mince. La couche de minéralisation secondaire déposée à l'intérieur de la bulle semble être composée surtout par de la silice.

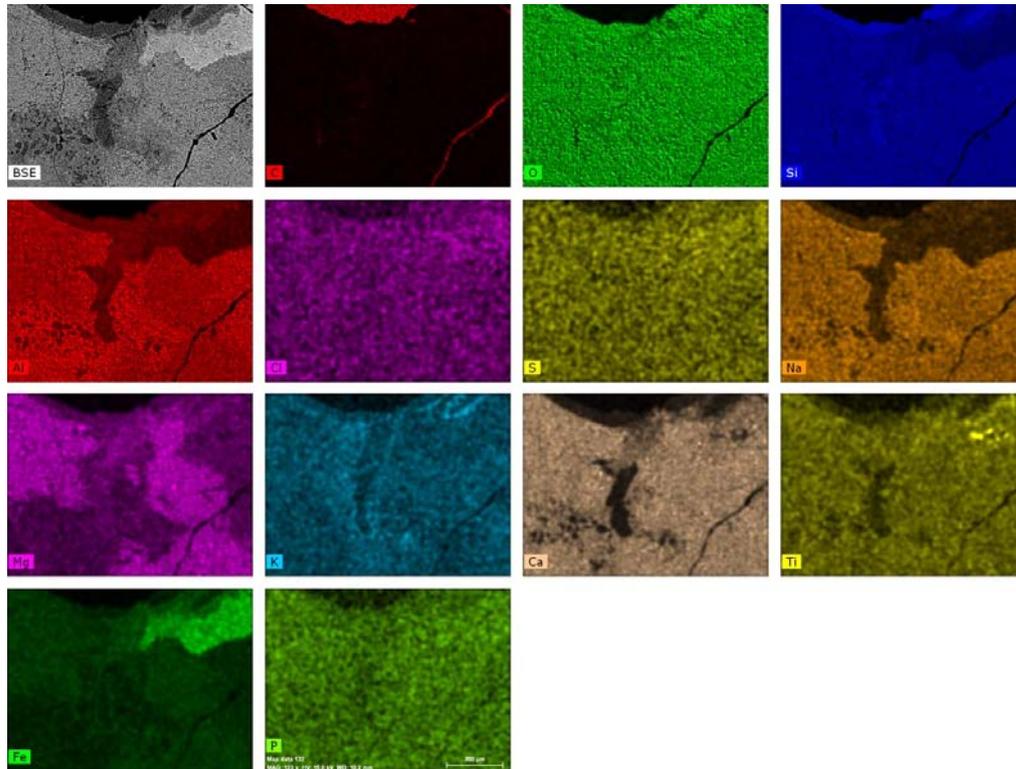


Figure 140 - Images aux électrons rétrodiffusés de chaque élément chimique analysé dans la cartographie de la Figure 139.

6. L'ALTÉRATION NATURELLE

6.1. INTRODUCTION

Un des intérêts de l'étude des verres volcaniques naturels consiste dans la possibilité d'étudier des substances vitreuses qui ont subi une exposition aux agents atmosphériques pendant des périodes de temps qui peuvent être beaucoup longues. Ils présentent donc les effets d'une altération naturelle qui s'est produite pendant toute la durée de l'âge de l'échantillon. Les échantillons utilisés dans cette thèse ont un âge compris entre 800 et 2 000 000 ans (voir Chapitre 4) et leur altération naturelle a été déjà mise en évidence grâce au microscope polarisant. Dans ce paragraphe seront présentés les résultats de l'analyse des produits de l'altération naturelle des échantillons par spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage (MEB), menée sur les échantillons macroscopiques et sur les lames minces.

6.2. ANALYSES RAMAN

6.2.1. ANALYSE DE LA SURFACE DES ÉCHANTILLONS

Une analyse Raman a été effectuée sur la surface externe de tous les échantillons tels présentés **Figure 141**. L'objectif était de mettre en évidence les effets de l'altération naturelle à l'interface entre la roche et l'atmosphère. Globalement, l'analyse Raman de la surface des échantillons a mis en évidence les mêmes phases minérales qui ont été identifiées dans les lames minces. Une exception est représentée par l'échantillon PAL 01, âgé de deux millions d'années.

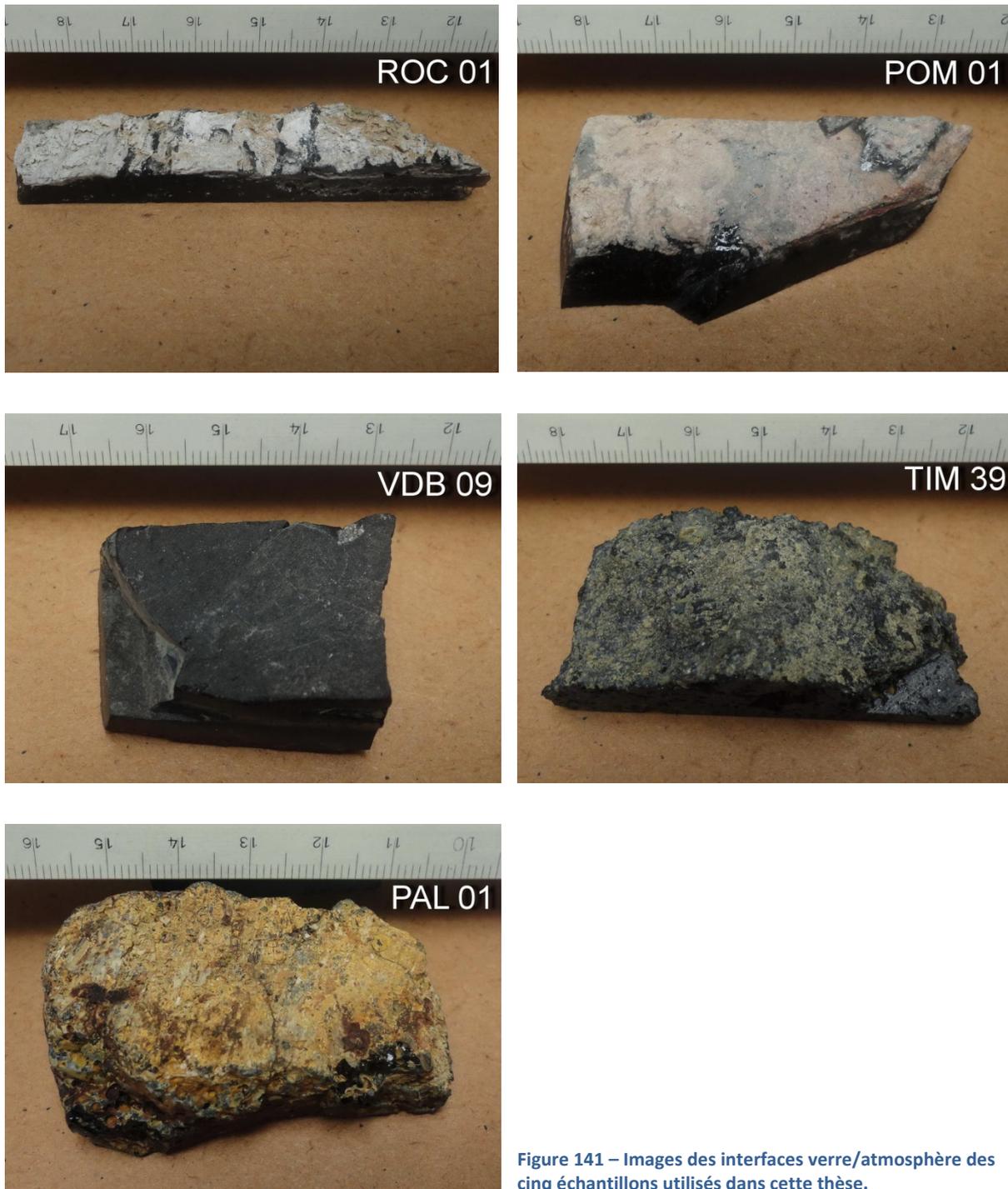


Figure 141 – Images des interfaces verre/atmosphère des cinq échantillons utilisés dans cette thèse.

L'obsidienne de l'échantillon **ROC 01** est très jeune car elle a été mise en place il y a 800 ans environ. La surface extérieure de l'échantillon est constituée par de l'obsidienne noire fraîche et par une croûte de couleur blanchâtre parfois rosâtre, ayant un aspect spongieux et une épaisseur d'un ou deux millimètres environ. Ce matériel, évidemment totalement ou partiellement dévitrifié, présente les spectres Raman de la cristobalite (pics centrés à 420 et 230 cm^{-1} environ) et des feldspaths alcalins (pics centrés à 515, 470 et 280 cm^{-1} environ), c'est-à-dire des mêmes phases

identifiées pendant l'analyse de la lame mince du même échantillon. Le feldspath alcalin le plus commun à la surface de l'échantillon est l'anorthoclase (Figure 142).

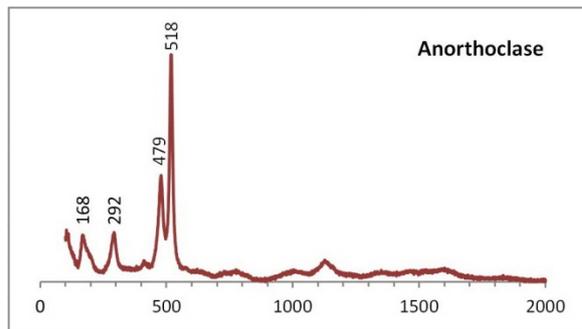


Figure 142 – Spectre Raman attribué à l'anorthoclase, identifié sur l'échantillon ROC 01 à l'interface roche/atmosphère.

La surface extérieure du bloc d'obsidienne **POM 01** est constituée par une croûte râpeuse de couleur rose avec un aspect poreux et poudreux, et une épaisseur de quelques millimètres. L'examen de cette surface par spectroscopie Raman a montré la présence d'une dévitrification étendue avec la mise en évidence de phases minérales déjà observées pendant l'analyse de la lame mince. Il s'agit de l'orthoclase (pics à 520, 480 et 290 cm^{-1} environ) et la silice microcristalline (spectre similaire à celui des feldspaths avec un pic important à 520 cm^{-1} environ), une phase de la silice intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin. Dans un seul cas un spectre du feldspath a été assigné à l'anorthoclase.

L'échantillon **VDB 09** est constitué par la croûte vitreuse noire d'un dyke de l'Etna. La partie exposée à l'air de cette croûte est recouverte par une patine très fine d'un couleur gris très sombre et opaque. Ce matériel est totalement ou en grand partie dévitrifié car aucun des nombreux spectres obtenus à la surface ne peut être mis en relation avec la silice amorphe qui compose le verre volcanique. L'analyse Raman de la surface a produit plusieurs spectres assignables à la série continue des plagioclases (pics à 415, 475 et 290 cm^{-1} environ), notamment aux termes labradorite et subordonnément au terme bytownite. Il s'agit donc de termes intermédiaires avec une tendance vers les termes calciques. Un des spectres collectés à la surface a été interprété comme étant de l'orthoclase.

L'échantillon **TIM 39** est composé par la croûte vitreuse d'un coussin de lave (*pillow lava*) appartenant aux éruptions sous-marines basales de l'Etna. L'interface avec l'extérieur de cette roche est constituée par une surface opaque rugueuse et poudreuse de couleur gris-jaunâtre, qui recouvre la couche de sidéromélan entourant le coussin de lave. Les spectres Raman produits à la surface du coussin ont identifié les mêmes espèces minérales qui caractérisent la lame mince de cet échantillon. La phase la plus commune est représentée par les plagioclases, intermédiaires (labradorite) et calciques (bytownite) de la série. Nombreux ont été les spectres de l'olivine, avec

sa doublette de pics à 815 et 850 cm^{-1} environ. Un des spectres de l'olivine a été attribué par le logiciel d'interprétation des spectres à la monticellite, c'est-à-dire à une variété d'olivine magnésique riche en calcium. Aucun spectre n'a montré les pics caractéristiques des substances amorphes, signe que le verre formé à la surface des laves en coussin a subi des processus de dévitrification étendus.

L'échantillon **PAL 01** est lui aussi composé par la croute d'un coussin de lave, ma il appartient à des épisodes éruptifs des Monts Hybléens âgés de deux millions d'années environ. Il s'agit là de l'échantillon le plus vieux parmi ceux collectés en Sicile orientale. Cela se traduit par une paragenèse minéralogique plus variée est composée vraisemblablement par des phases secondaires qui se superposent aux minéraux primaires présents dans la roche d'origine. L'interface extérieure de ce coussin de lave est formée par une surface de couleur brune, rougeâtre et jaunâtre, rugueuse et très poudreuse, avec des signes évidents d'oxydation et d'altération des minéraux. L'analyse Raman de la surface a montré surtout la présence de composés tels que les zéolites et oxydes de titane (**Figure 143**).

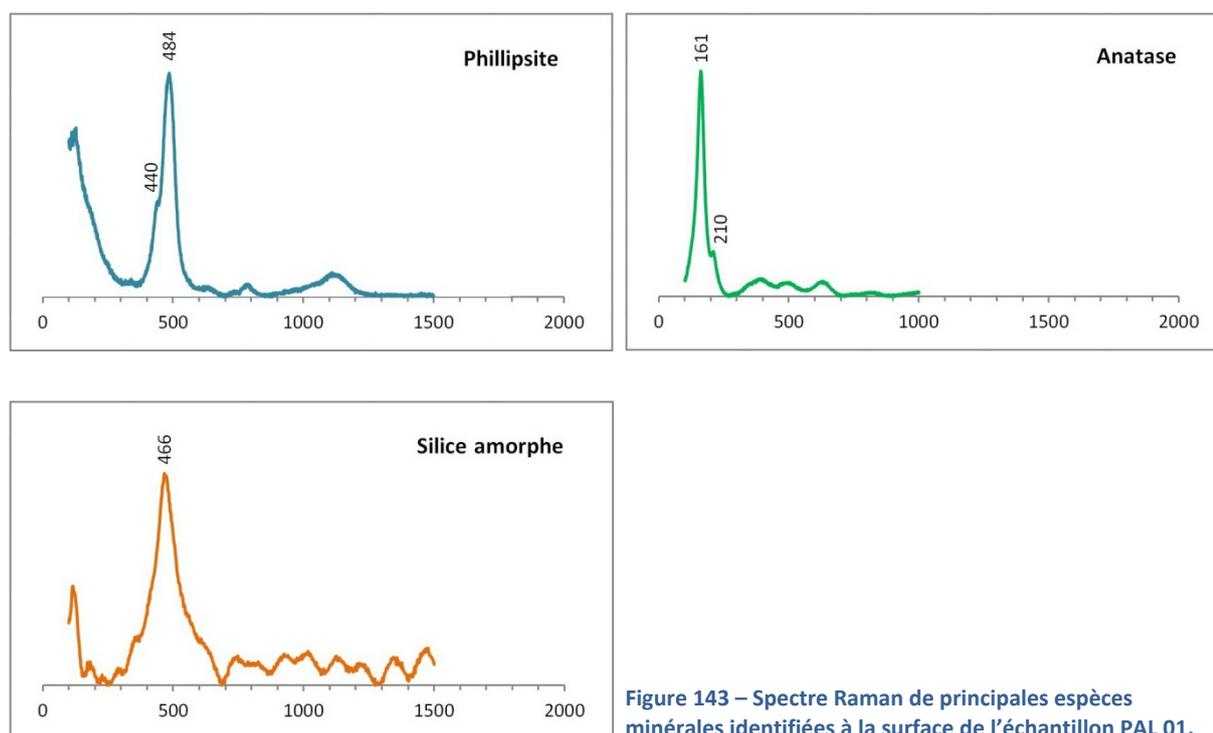


Figure 143 – Spectre Raman de principales espèces minérales identifiées à la surface de l'échantillon PAL 01.

Les spectres des zéolites ont été obtenus sur du matériel blanc (parfois même rougeâtre) et granuleux qui remplis des fractures ou des bulles à la surface de l'échantillon. Ils ont été attribués en grande partie à la phillipsite $[(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ mais aussi à la gmelinite $[\text{Na}_4(\text{Si}_8 \text{Al}_4) \text{O}_{24} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}]$ et à l'offretite $[(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{2,5} \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}]$. Dans des incrustations blanchâtres a été détectée la présence d'oxydes de titane (pic principal à 160 cm^{-1} environ)

attribués principalement à la variété anatase et subordonné au rutile. Des spectres collectés dans des granules de matériel rougeâtre ont été interprétés comme des oxydes de fer grâce à leur doublette de pics à 215 et 265 cm^{-1} environ. Quelques spectres peuvent être attribués à de la silice amorphe car ils présentent un large pic centré autour de 460-480 cm^{-1} environ.

Au cours du broyage de l'échantillon PAL 01 finalisé à la préparation des poudres destinées aux analyses chimique, on a remarqué à l'intérieur de la roche la présence de quelques petites bulles ayant des remplissages de plusieurs types (Figure 144).

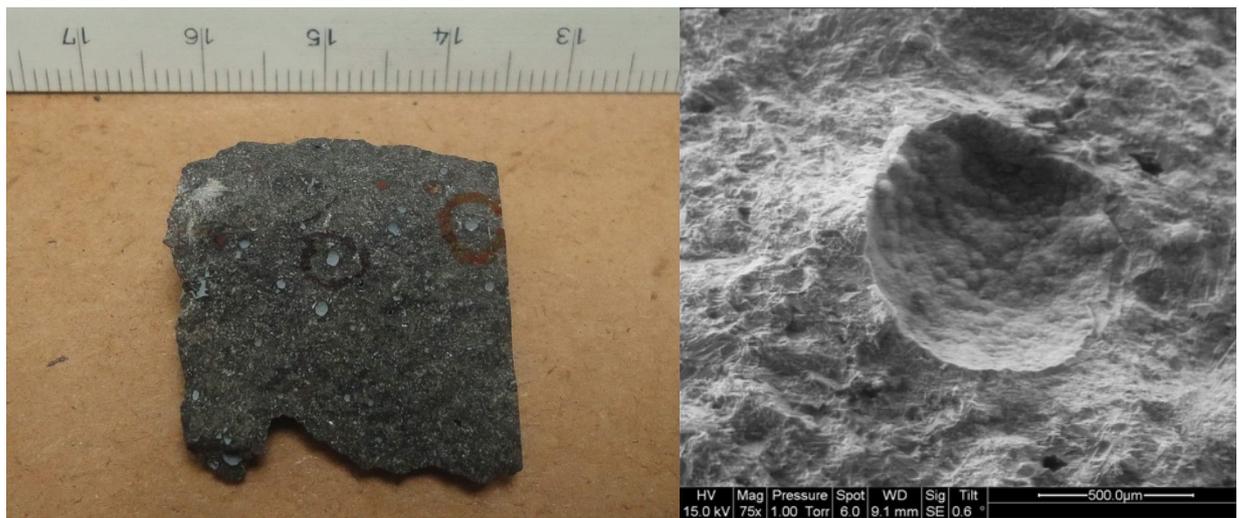


Figure 144 – Morceau de l'échantillon PAL 01 (à gauche), des vacuoles remplies par du matériel bleuâtre ou rougeâtre sont visibles. À droite : Image MEB aux électrons secondaires d'une vacuole proche à la surface de l'échantillon PAL 01 avec ses parois internes revêtues par un composé bleuâtre.

Il s'agit de bulles de dégazage parfaitement sphériques, ayant un diamètre généralement inférieur au millimètre, qui n'ont pas réussi à s'échapper du magma à cause la viscosité élevée due à l'avancement de son refroidissement. Une fois le magma solidifié, les bulles désormais vides ont été remplies par la précipitation de matériels secondaires. La plus part des bulles montre un remplissage partiel d'une couleur bleuâtre, disposé en guise de revêtement interne de la bulle elle-même. L'examen de ce matériel à travers la spectroscopie Raman (Figure 145) a permis de l'identifier comme de l'oxyde de titane TiO_2 , notamment de l'anatase (spectres avec un pic principal centré autour de 160 cm^{-1} environ) et du rutile (spectres avec trois pics à 450, 610 et 240 cm^{-1} environ). À l'intérieur des bulles bleuâtres du gypse a été identifié $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ grâce à des spectres avec un pic principal à 1010 cm^{-1} environ et quelques autres pics mineurs.

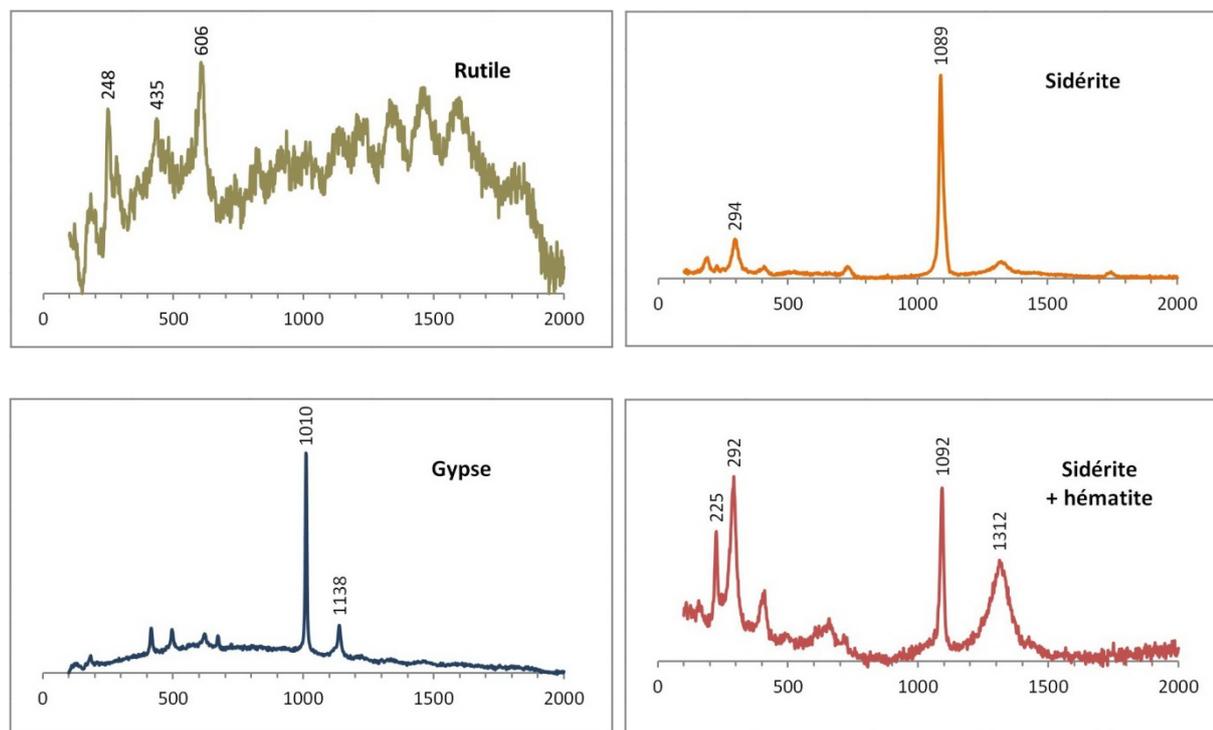


Figure 145 – Spectres Raman des espèces minérales principales identifiées dans des bulles de la roche de l'échantillon PAL 01.

D'autres taches colorées, vraisemblablement constituées par des vacuoles complètement remplies par du matériel rouge, ont produit des spectres Raman interprétés comme des oxydes et des carbonates de fer tels que l'hématite [Fe₂O₃], reconnaissable grâce à la typique doublette de pics à 290 et 220 cm⁻¹ environ, et la sidérite [FeCO₃], caractérisée par un pic principal à 1090 cm⁻¹ et un pic secondaire à 290 cm⁻¹ environ.

6.2.3. ANALYSES DES LAMES MINCES

Dans les paragraphes suivants seront décrits brièvement les résultats de l'analyse Raman des produits de l'altération naturelle des échantillons des verres volcaniques siciliens. Les lames minces ont été réalisées perpendiculairement à la surface externe de la roche affleurant, et contenant l'interface entre la roche et l'atmosphère. À travers l'analyse Raman des lames minces on a essayé de mettre en évidence le développement des effets de l'altération naturelle dans les premiers centimètres d'épaisseur de la roche, juste en dessous de son interface avec l'atmosphère.

Pour ce qui concerne les deux échantillons d'obsidienne de l'île de Lipari **ROC 01** et **POM 01**, les plus jeunes entre les échantillons collectés, les effets de l'altération naturelle sont limités à des phénomènes de dévitrification déjà décrits dans le chapitre dédié à la caractérisation des produits

initiaux. Le spectromètre Raman a détecté de l'orthoclase dans le halo qui entoure les sphéroïdes de dévitrification de l'échantillon POM 01 (Figure 124). Cela démontre que le halo représente aussi une zone autour des sphéroïdes qui a subi un certain degré de dévitrification. Les échantillons **VDB 09** et **TIM 39** provenant de l'Etna présentent des phénomènes d'altération naturelle tels que des pellicules fines très peu développées pour être analysés efficacement avec la spectroscopie Raman.

Par contre, l'échantillon **PAL 01** provenant des Monts Hybléens a eu le temps de bien développer les produits de l'altération naturelle. Les effets de l'altération naturelle sont visibles surtout sous forme de produits secondaires déposés à l'intérieur des vacuoles proches à la surface de l'échantillon, et l'orientation de la lame mince par rapport à la surface externe permet d'observer ces produits au long d'une section transversale. La Figure 146 représente la section transversale d'une de ces vacuoles, montrant les minéralisations secondaires sous forme d'une série de couches stratifiées déposées au fond d'une bulle à la surface de l'échantillon, semi-ouvert en haut. Les couches ont des couleurs différents, du blanc au rouge et au brun jusqu'au noir. L'efficacité de l'analyse Raman a été limitée par l'effet de fluorescence très marqué qui a affecté plusieurs analyses spectrales, généré par l'interaction entre les phases minérales et le rayon laser du spectroscope Raman. Les zones très sombres ou colorées en rouge ont été identifiées en grande partie comme des oxydes de fer, identifiables par la typique doublette de pics à 210 et 270 cm^{-1} environ présents dans les spectres, référable à l'hématite. Les couches claires ou blanches ont restitué des spectres typiques des zéolites (pics à 480, 435 et 110 cm^{-1} environ), qui à l'aide de la base de données intégrée ont été interprétés comme de la phillipsite. De l'oxyde de titane a été aussi identifié, apparemment sous forme de couches fines intercalées aux oxydes de fer. Sur la base de la meilleure concordance des pics des spectres de l'échantillon PAL 01 et ceux des spectres de la base de données, on peut assigner cette phase cristalline à la variété anatase. Le sidéromélan, c'est-à-dire le verre frais, est situé en bas dans l'image. Il montre le classique spectre Raman avec deux bandes larges centrées plus ou moins à 450 et 990 cm^{-1} .

Sur la base de ces résultats encourageant, des analyses plus détaillées ont été menées sur le même endroit afin de mieux caractériser les phases présentes. La Figure 147 représente un détail de la Figure 146. Il s'agit de la portion basale de la séquence des couches de minéralisations secondaires déposées à l'intérieur de la bulle. La couche inférieure en contact avec le verre volcanique est composée par des oxydes de fer, notamment par de l'hématite identifiée grâce au couple de pics à 210 et 270 cm^{-1} environ. Il faut signaler que l'hématite peut se produire à cause d'un réchauffement de la magnétite à la suite de la chaleur générée par le rayon laser du spectroscope

Raman. La chaleur du laser peut déclencher une oxydation de la magnétite et sa transformation en hématite (De Faria *et al.*, 1997 ; Chourpa *et al.*, 2005). Cette couche d'oxydes de fer contient des petites intercalations d'oxyde de titane, identifié par le pic à 160 cm^{-1} environ. Il s'agit vraisemblablement de cristaux d'anatase.

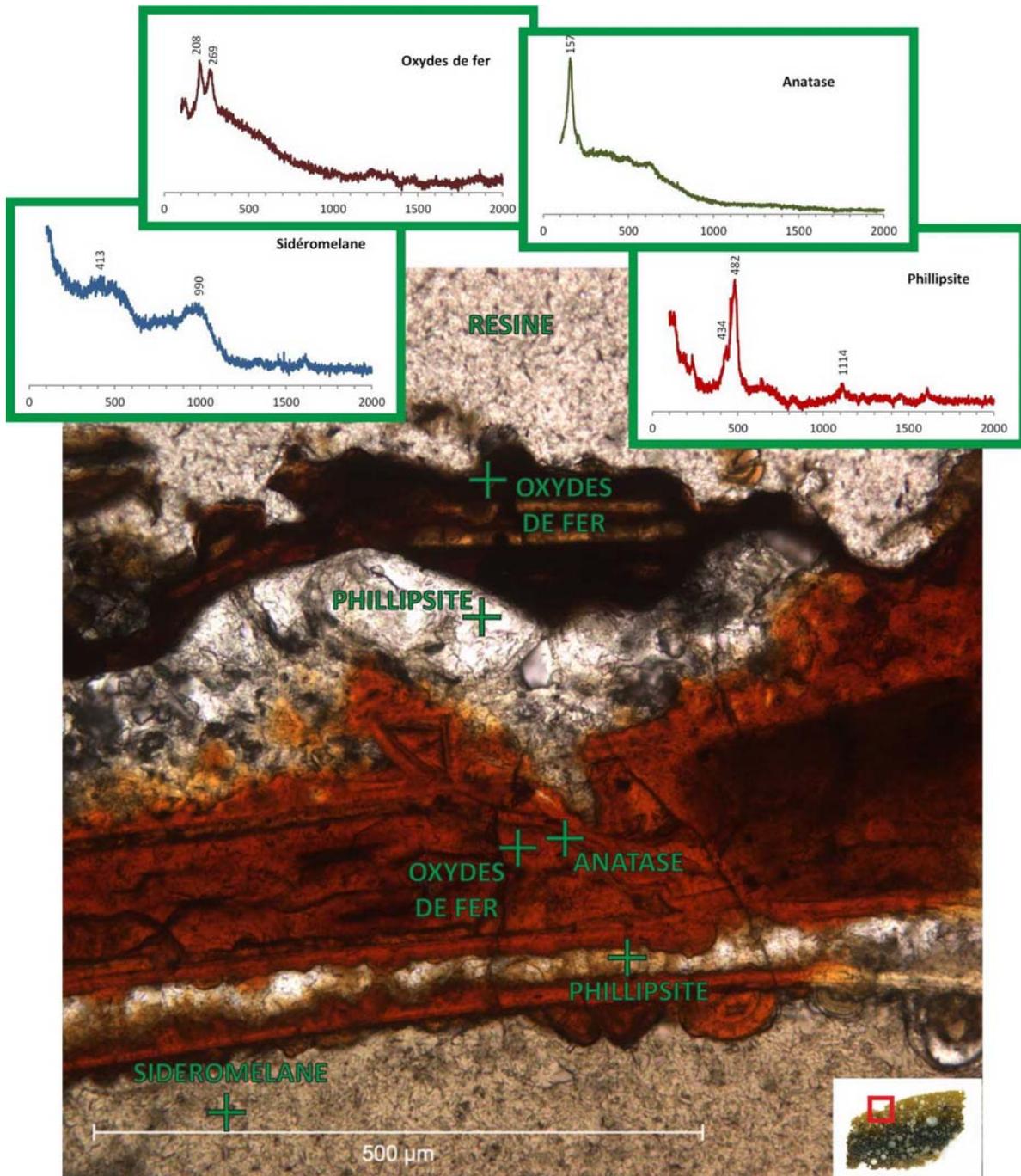


Figure 146 – Identification de phases secondaires déposées à l'intérieur d'une vacuole à la surface de l'échantillon PAL 01 à travers la spectroscopie Raman.

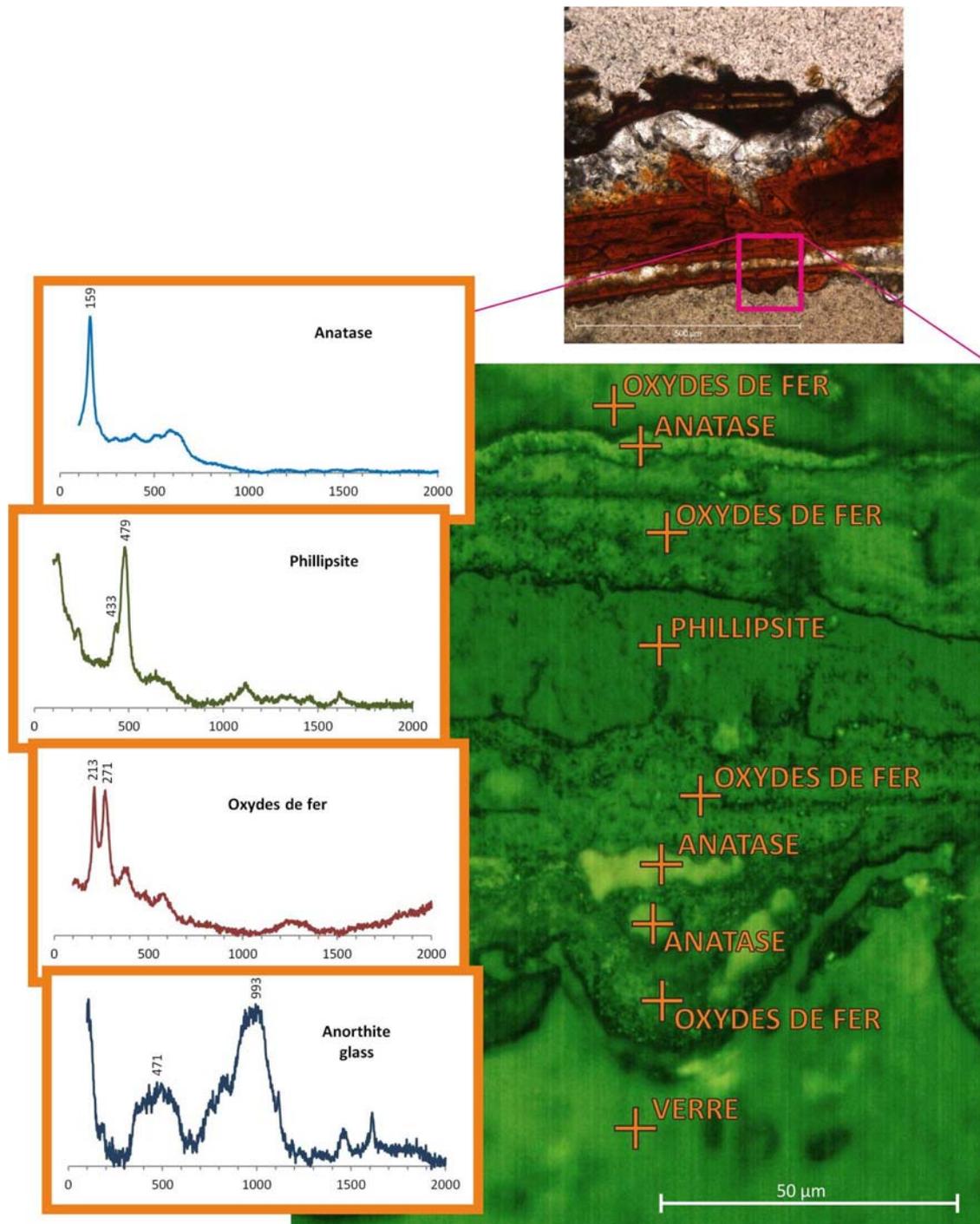


Figure 147 – Agrandissement au microscope du spectromètre Raman de la partie inférieure d'une séquence de couches de minéralisation secondaire. Il s'agit d'une séquence de couches d'oxydes de fer intercalés à des couches d'oxyde de titane et zéolites déposée à la base d'une bulle à la surface de l'échantillon PAL 01.

Le niveau basal d'oxydes de fer est séparé du suivant par une couche homogène ayant une épaisseur de 30 μm environ, d'une couleur blanche, interprétée comme des zéolites. Le spectre montre un pic large avec deux pointes à 435 et 480 cm⁻¹ environ. La phillipsite est l'espèce de zéolites ayant la meilleure correspondance avec cette configuration des pics. Encore plus en haut,

on remarque la présence d'une couche fine ayant une épaisseur compris entre 5 et 10 μm seulement formée par de l'anatase.

La **Figure 148** représente la partie supérieure de la même séquence de couches de minéralisations secondaires reproduite dans la **Figure 146**, dont le plus haut est celui resté en contact avec l'atmosphère.

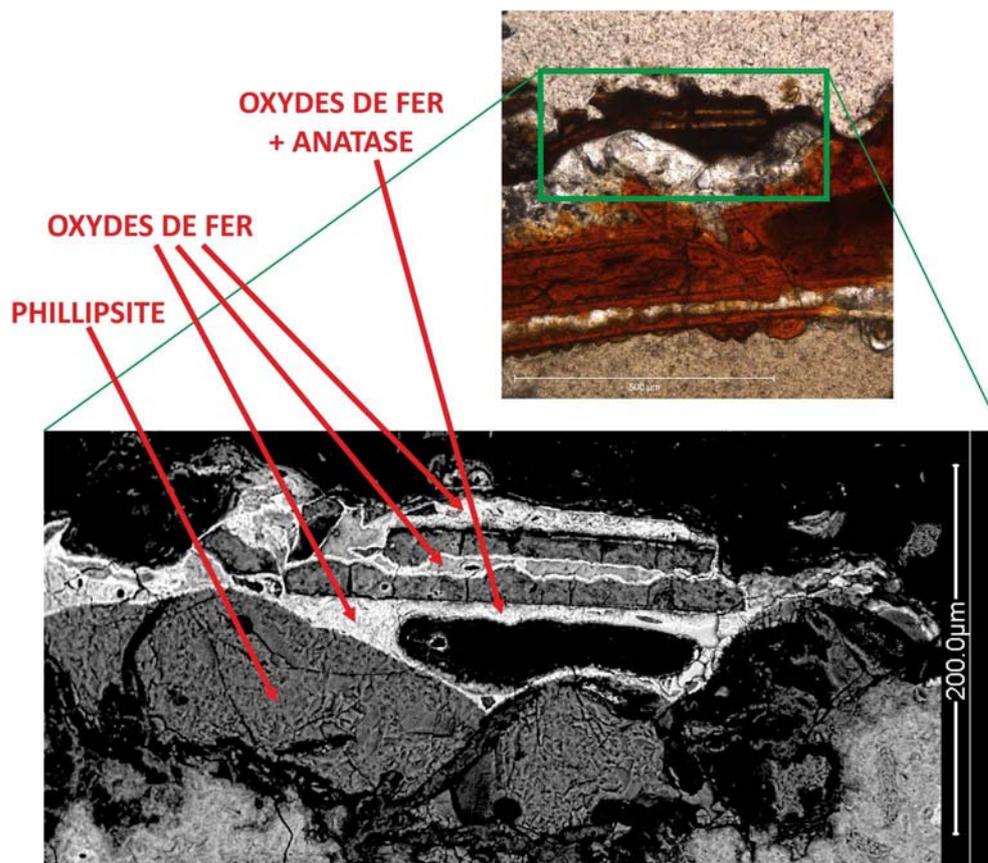


Figure 148 - Agrandissement au MEB de la partie supérieure de la séquence de couches de la minéralisation secondaire déposée à la base d'une bulle à la surface de l'échantillon PAL 01. Il s'agit d'une séquence de couches d'oxydes de fer intercalés à des couches de matériel non identifié. De l'oxyde de titane est aussi présent. La séquence décrite est déposée sur une couche irrégulière de zéolites.

La séquence est formée par des couches fines d'oxydes de fer alternées à des couches d'autres matériaux. Ces matériaux ne sont pas identifiables au Raman à cause d'un niveau important de fluorescence générée par l'interaction entre la matière et le faisceau laser. Le spectromètre Raman a identifié la présence d'anatase dans un des niveaux d'oxydes de fer. Cette séquence est déposée sur une couche d'une couleur claire ayant une épaisseur de 60 μm environ, qui a été interprétée comme de la zéolite, notamment de la phillipsite.

6.3. ANALYSE MEB

Le paragraphe suivant décrit les effets de l'exposition des échantillons à l'action des agents atmosphériques analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). On fait l'hypothèse que l'interaction entre la roche et les agents atmosphériques s'est déroulée pendant un intervalle de temps qui correspond à l'âge de chaque échantillon. L'analyse au MEB permet d'observer les objets avec un agrandissement très important, et permet aussi une analyse chimique semi-quantitative des objets observés à travers un spectromètre aux rayons X du type EDS (« *Energy Dispersive System* »).

6.3.1. ANALYSES DES LAMES MINCES

Deux lames minces des échantillons collectés en Sicile ont été observés au MEB afin de mieux caractériser les effets de l'altération naturelle sur les verres volcaniques. Les échantillons VDB 09 et PAL 01 ayant une composition intermédiaire et basique ont été choisis. Au contraire de l'obsidienne de Lipari, mise en place très récemment, ils ont restés exposés aux agents atmosphériques pendant un intervalle de temps suffisant pour permettre le développement d'une modification physico-chimique significative.

- **VDB 09** - Cette lame mince représente la section perpendiculaire à la surface externe d'un dyke mis en place à l'Etna entre il y a 79 000 et 10 000 ans. La lame représente la partie extérieure du dyke en contact avec le terrain, constitué par une couche de verre naturel nommé sidéromelane. L'analyse au MEB a mise en évidence la présence de phénomènes de minéralisation secondaire dues à l'altération naturelle. Ils sont localisés à l'interface entre le verre et l'atmosphère, en correspondance des parois internes des fractures présentes à la surface du verre, et à l'intérieur des vacuoles proches à la surface. La **Figure 149** aux électrons rétrodiffusés représente la zone d'intersection d'une de ces fractures avec la surface de l'échantillon. Les parois de la fracture habillées par les couches de la minéralisation secondaire sont visibles. Deux analyses ponctuelles ont été réalisées avec le spectromètre EDS en correspondance des points 1 et 2 de l'image. Une troisième analyse a été réalisée dans le sidéromelane (point 3) pour une comparaison des résultats. Les résultats des analyses chimiques réalisés par le spectromètre EDS sont reportés dans le **Tableau 7**. Les analyses montrent que les minéralisations secondaires sont enrichies en silice et fortement appauvries en aluminium et en sodium par rapport au verre d'origine. On remarque aussi un faible appauvrissement en Ca et Mg.

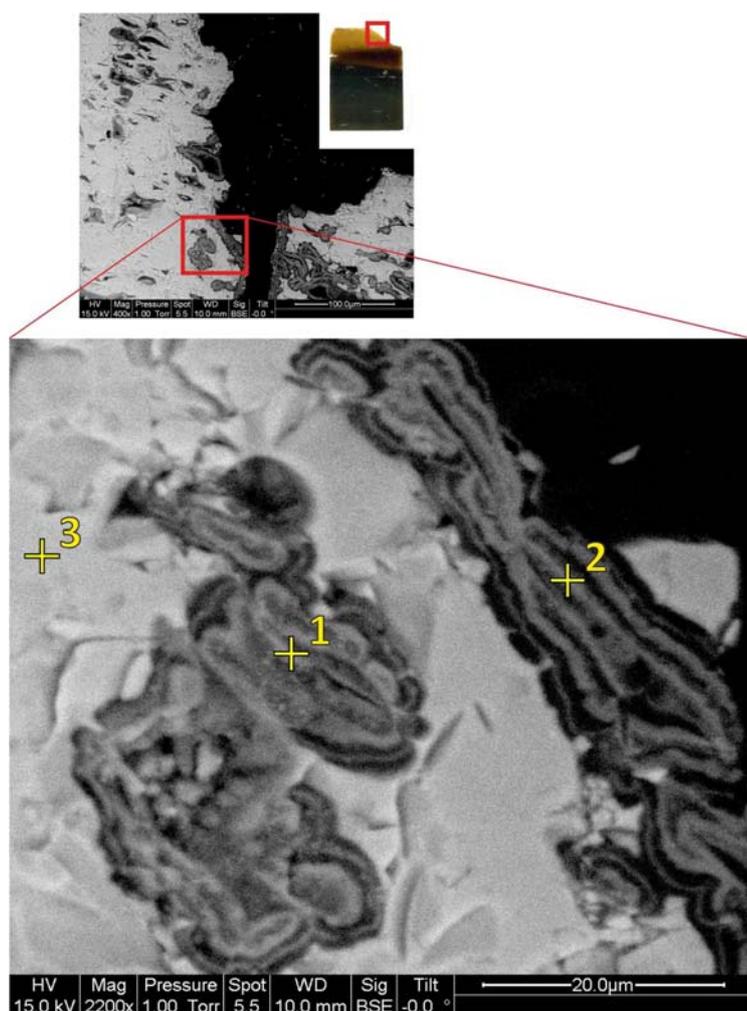


Figure 149 – Image aux électrons rétrodiffusés réalisée au MEB sur la lame mince de l'échantillon VDB 09. Les effets de l'altération naturelle sont visibles, sous forme de couches parallèles de minéralisations secondaires déposées sur les parois internes des fractures et en correspondance de vacuoles ou des points de faiblesse structurale du verre volcanique. Les croix jaunes indiquent la localisation des analyses réalisées par le spectromètre EDS.

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₄	Cl	TOTAL
1	69,42	1,81	9,24	5,05	1,12	3,66	3,35	2,78	0,40	2,88	0,29	99,99
2	70,87	2,53	7,77	6,23	0,88	3,83	2,96	2,31	0,12	2,38	0,11	99,99
3	57,51	1,39	16,98	6,64	2,20	4,60	6,29	2,46	1,01	0,45	0,47	100,00

Tableau 7 – Compositions chimiques relevées aux points indiqués dans la Figure 149, exprimées en pourcentage pondéral des oxydes principaux.

La Figure 150 montre une autre fracture dans le sidéromélan, elle aussi présentant des dépôts de minéralisations secondaires dues à l'altération naturelle subie par la roche. Il s'agit d'une image aux électrons rétrodiffusés prise en correspondance de l'intersection de la fracture avec la surface externe de l'échantillon VDB 09. Trois analyses chimiques ponctuelles ont été réalisées par le spectromètre EDS (Tableau 8). Les trois analyses ont donné des résultats presque identiques : les couches de la minéralisation secondaire dans cette région de la lame mince sont composées presque exclusivement par la silice et par une faible quantité d'aluminium et de calcium.

Dans la même région de la lame mince une analyse chimique élémentaire sous forme cartographique a été réalisée. Les résultats sont reportés dans la [Figure 151](#) et la [Figure 152](#). Cette région contient la zone encadrée par la [Figure 149](#). L'analyse cartographique a mis en évidence que les couches de la minéralisation secondaire sont très riches en Si, en confirmant les analyses chimiques ponctuelles.

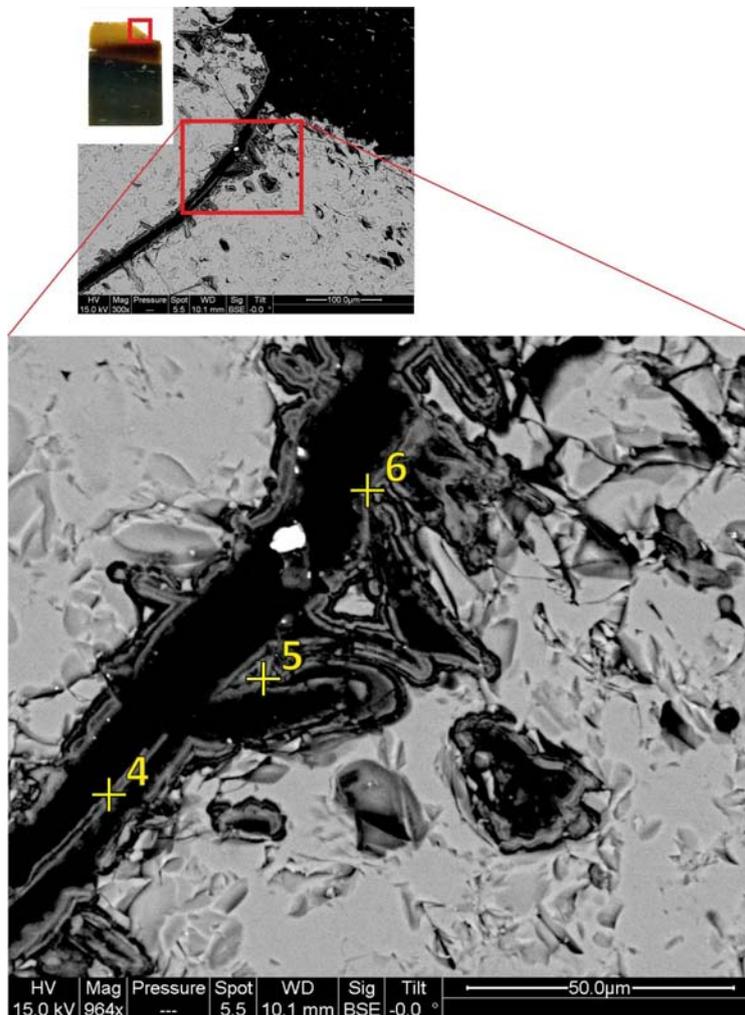


Figure 150 - Image aux électrons rétrodiffusés réalisée au MEB sur la lame mince de l'échantillon VDB 09. Les parois internes de la fracture sont recouvertes par des couches fines parallèles de minéralisations secondaires effets de l'altération naturelle. Les croix jaunes indiquent la localisation des analyses réalisées par le spectromètre EDS.

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	TOTAL
4	90,62	0,99	2,88	0,97	0,68	1,41	1,08	0,54	0,55	0,27	99,99
5	92,45	0,91	2,15	1,69	0,25	1,13	0,66	0,35	0,41	<0,1	100,02
6	91,84	1,03	2,26	2,81	0,17	0,84	0,54	0,42	<0,1	n.d.	100,00

Tableau 8 - Compositions chimiques relevées aux points indiqués dans la [Figure 150](#), exprimées en pourcentage pondéral des oxydes principaux, n.d. = non détecté.

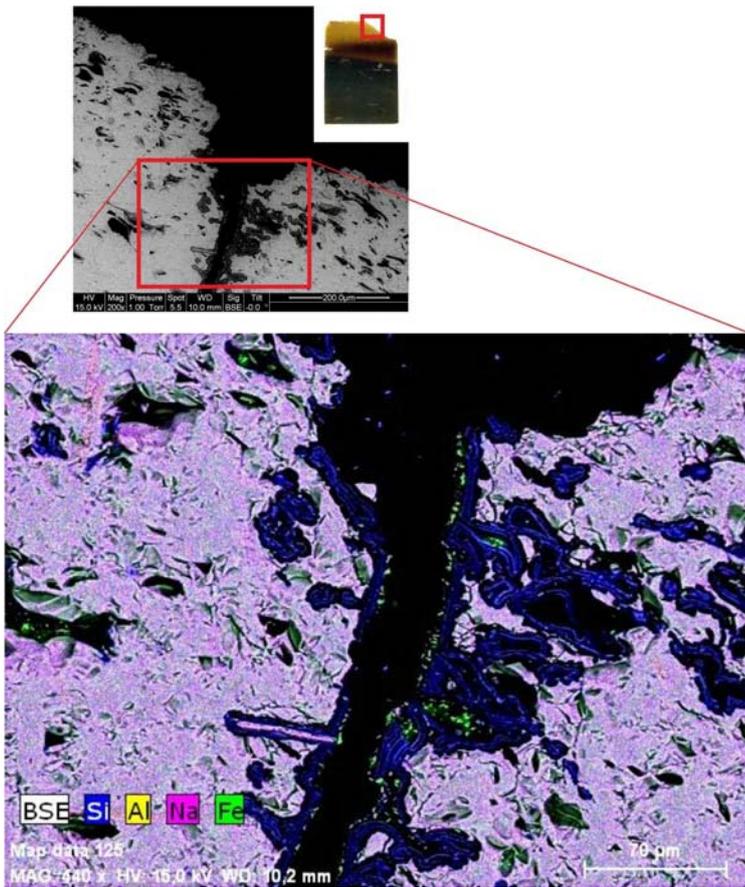


Figure 151 – Cartographie des éléments chimiques détectés par le spectromètre EDS dans la lame mince VDB 09 en correspondance de l'intersection d'une fracture du sidéromélan avec la surface extérieure de l'échantillon. La zone cartographiée contient les points analysés dans la Figure 149.

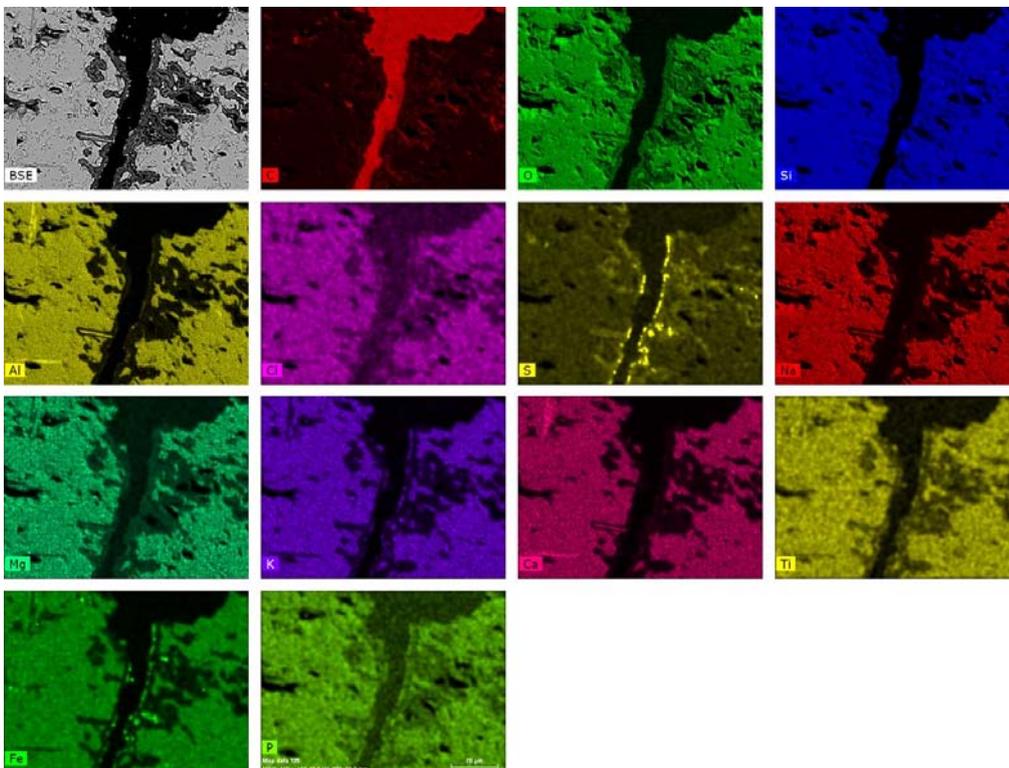


Figure 152 – Images aux électrons rétrodiffusés de chaque élément chimique analysé dans la cartographie de la Figure 151

Une certaine quantité de fer et soufre sont distribués en guise de grains déposés en manière non homogène sur les parois intérieures de la fracture. Notamment la présence du soufre permet d'interpréter ce matériel comme les résidus d'une contamination organique récente.

- **PAL 01** - La [Figure 153](#) et la [Figure 154](#) représentent une analyse chimique sous forme de cartographie élémentaire, réalisée en correspondance de la même région de la lame mince de la [Figure 146](#).

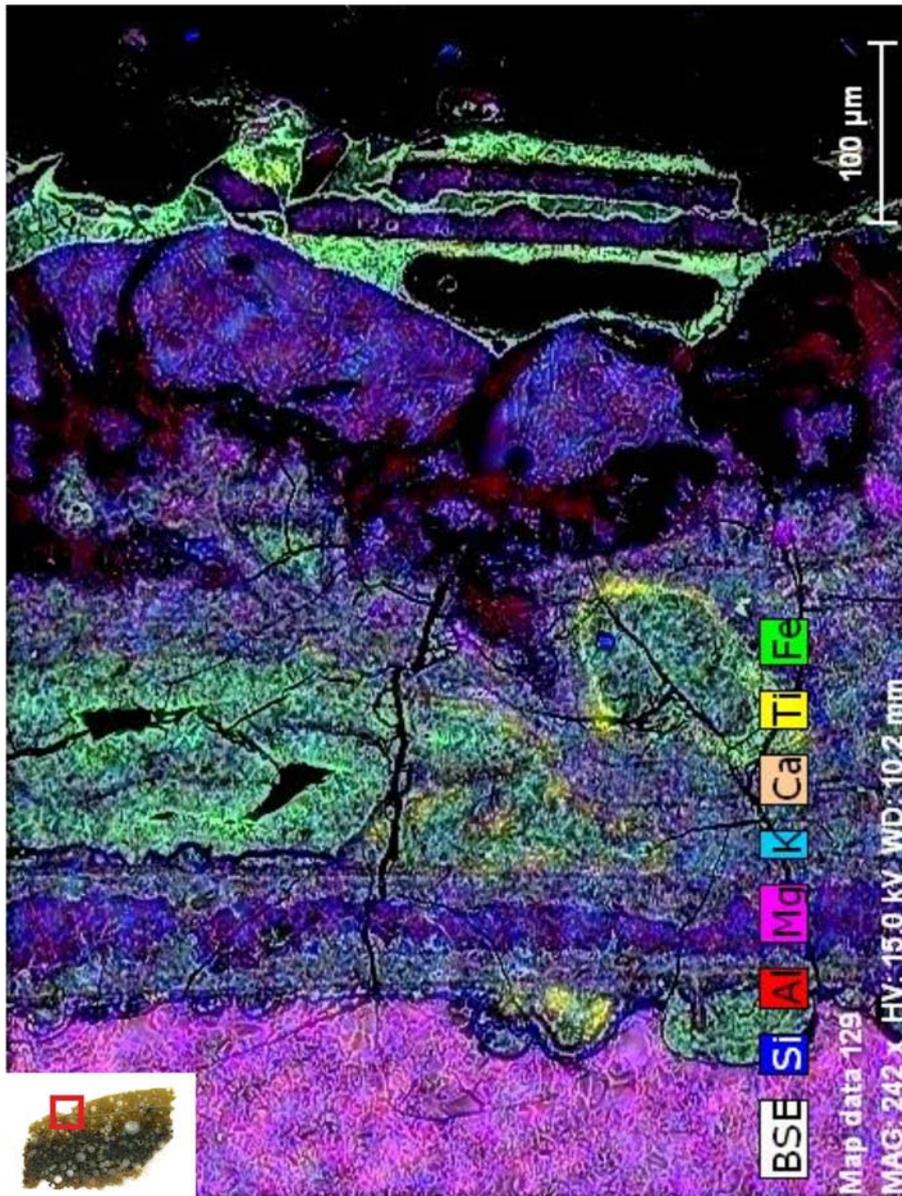


Figure 153 – Cartographie des éléments chimiques d'une succession de couches de minéralisation secondaire déposées au fond d'une vacuole située à la surface de l'échantillon PAL 01. À comparer avec la [Figure 146](#).

L'image représente les couches de minéralisations secondaires déposées au fond d'une bulle à la surface de l'échantillon PAL 01. Les résultats de l'analyse cartographique ont été comparés à ceux de la spectrométrie Raman de la [Figure 146](#).

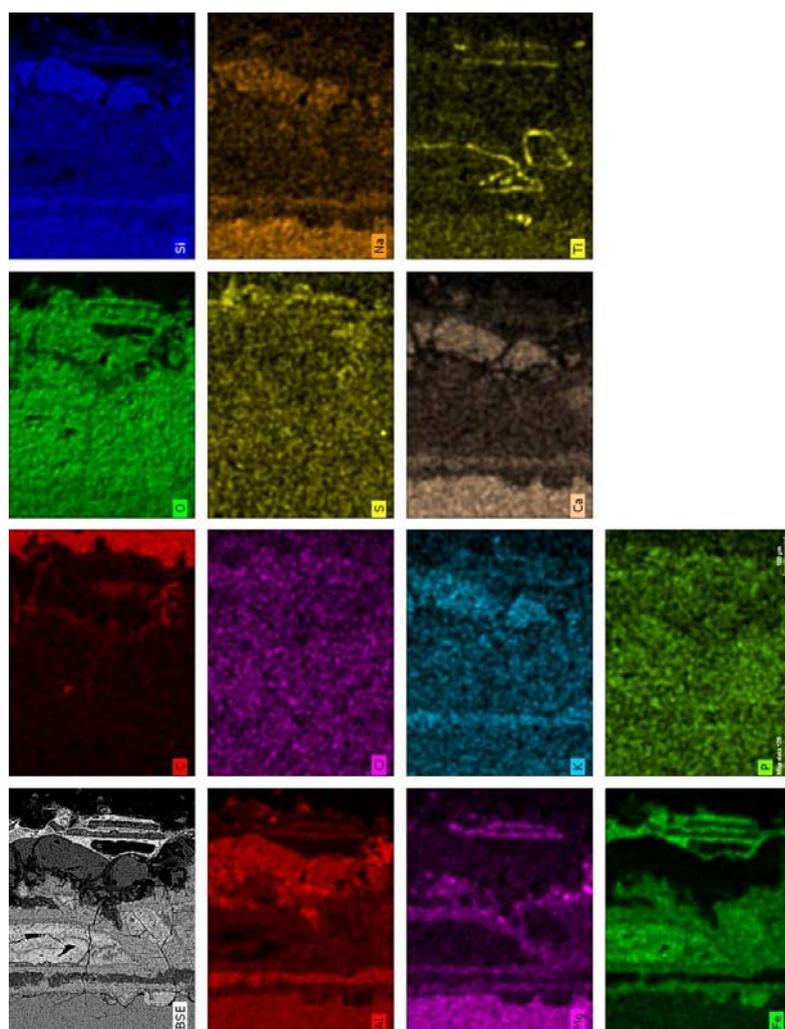


Figure 154 – Distribution des singles éléments chimiques dans la cartographie de la Figure 153.

Globalement, l'analyse cartographique réalisée au MEB est en bon accord avec l'interprétation des résultats obtenue par Raman. Selon le Raman, la partie supérieure de la séquence de couches fines de la **Figure 146** est constituée par des oxydes de fer ; et le MEB confirme la haute concentration de fer dans ces couches. Ces couches d'oxydes de fer sont alternées à deux autres couches dont le Raman n'a pas réussi à fournir des données utiles à leur identification (**Figure 148**), à cause de la forte fluorescence du matériel. Le MEB montre que ces deux couches sont riches en Si, Al et Mg et donc il s'agit vraisemblablement d'un aluminosilicate de magnésium. Cette série de couches fines pose sur une couche plus épaisse et irrégulière, identifiée par Raman comme de la phillipsite $[(Ca,Na_2,K)_3Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O]$. En effet, l'analyse au MEB confirme que cette couche est riche en Si, Al, Na, K et Ca. Cette analyse est confirmée même pour la couche de phillipsite que le Raman identifie dans la partie inférieure de la séquence des couches de la minéralisation secondaire.

La distribution du titane est elle aussi en accord avec les résultats du Raman. Le titane est concentré dans des couches très fines qui semblent entourer des corps riches en fer dans la partie

inférieure de la séquence. Il est aussi présent dans les couches d'oxydes de fer en haut, là où il avait été détecté par Raman, et dans des nodules à la base de la séquence (Figure 147). La partie restante des couches de la minéralisation secondaire est riche en silicium, en magnésium et surtout en fer.

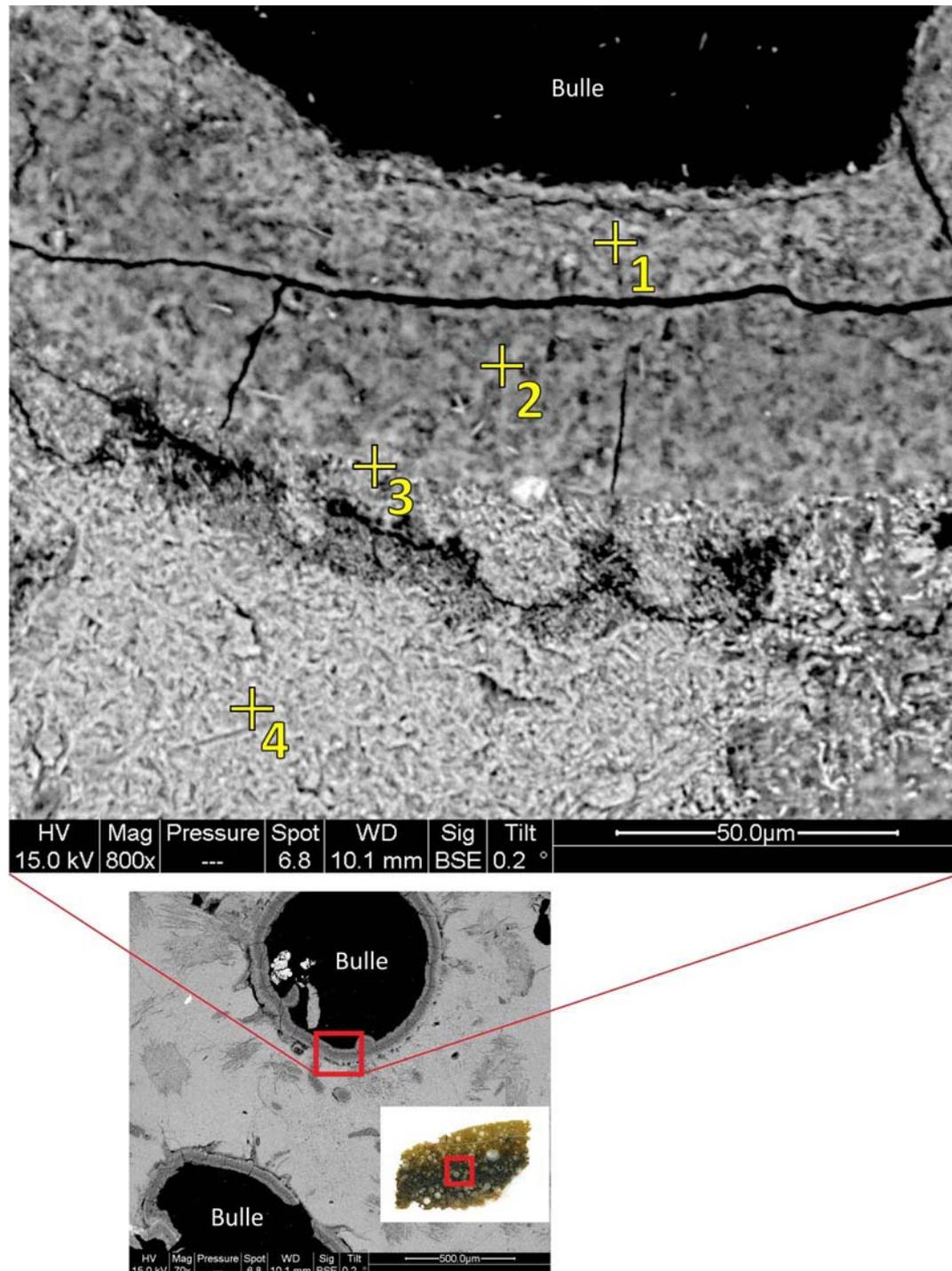


Figure 155 - Image aux électrons rétrodiffusés du bord d'une bulle de dégazage de la lame mince PAL 01. La paroi intérieure de la bulle est recouverte par une couche minéralisée. Les croix jaunes indiquent la localisation de quatre analyses réalisées par le spectroscope EDS couplé au MEB.

L'analyse au microscope polarisant a mis en évidence une quantité importante de bulles de dégazage dans la lame mince PAL 01. Les parois intérieures des bulles sont recouvertes par une couche minéralisée ayant une épaisseur variable entre 50 et 80 μm environ (voir par exemple la [Figure 122](#)). Cette couche de minéralisation a été analysée au MEB. La [Figure 155](#) montre la section d'une de ces couches appartenant à une bulle située à 10 mm environ de l'interface air/solide. Les croix jaunes indiquent la localisation d'analyses chimiques semi-quantitatives. Les résultats des analyses, exprimées en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, sont reportés dans le [Tableau 9](#).

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Total
1	59,57	0,32	14,38	12,41	10,38	1,97	0,44	0,48	n.d.	<0,1	100,00
2	74,32	0,17	10,39	7,15	3,90	2,80	0,55	0,60	n.d.	0,13	100,00
3	55,55	0,97	11,43	21,98	4,51	2,76	0,35	2,46	n.d.	n.d.	100,00
4	64,42	1,50	9,18	8,11	5,95	8,68	1,70	0,25	0,21	n.d.	100,00

Tableau 9 - Analyses chimiques semi-quantitatives de la couche minéralisée qui recouvre la paroi interne de la bulle de dégazage de la Figure 155. Les points 1,2 et 3 sont situés le long de l'épaisseur de la couche minéralisée tandis que le point 4 est localisé dans la pâte de l'échantillon. Les analyses sont exprimées en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, n.d. = non détecté.

La couche minéralisée présente une composition chimique variable selon la profondeur, donc elle est formée vraisemblablement par plusieurs couches fines parallèles à la paroi de la bulle, invisibles au MEB. L'analyse des spectres EDS (non montrés ici) met en évidence une composition compatible avec celle des minéraux argileux tels que les smectites. Les résultats seront analysés en détail dans le chapitre dédié à la discussion.

7. L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE

7.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de décrire les résultats obtenus dans le cadre de l'altération expérimentale à laquelle ont été soumis les échantillons des verres volcaniques siciliens. La première partie s'intéressera aux résultats des analyses chimiques des solutions. Elle sera suivie par une brève description des résultats des observations en lumière réfléchie réalisés à la surface des lames altérées. Ensuite seront décrits les résultats des analyses effectuées par spectroscopie Raman sur les grains et les lames altérées, pour terminer avec les observations réalisées par microscopie électronique à balayage

7.2. ANALYSE DES SOLUTIONS

À la fin du processus d'altération expérimentale, le pH de toutes les solutions a été mesuré. Elles ont ensuite été filtrées (0,2 μm afin d'éviter la présence d'espèces colloïdales) puis acidifiées avant d'être analysées par ICP-MS. Cela permet d'effectuer une série d'évaluations qualitatives et quantitatives qui peuvent aider dans la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en place pendant le processus d'altération subi par les échantillons.

7.2.1. PERTE DE SOLUTION DANS L'ÉTUVE

Avant de procéder aux manipulations des solutions, la perte éventuelle de solution durant le stade expérimental a été évaluée. La perte de solution pendant l'altération est à éviter parce qu'une variation importante de la quantité du liquide dans les réacteurs peut mener à une saturation prématurée de la solution avec un ralentissement des réactions chimiques. La conséquence pourrait

être la modification plus ou moins importante des processus chimiques en acte et la falsification des données expérimentales. À la limite, le processus de réaction peut être interrompu si par exemple la lame déposée sur le panier n'est plus en contact avec la solution d'altération.

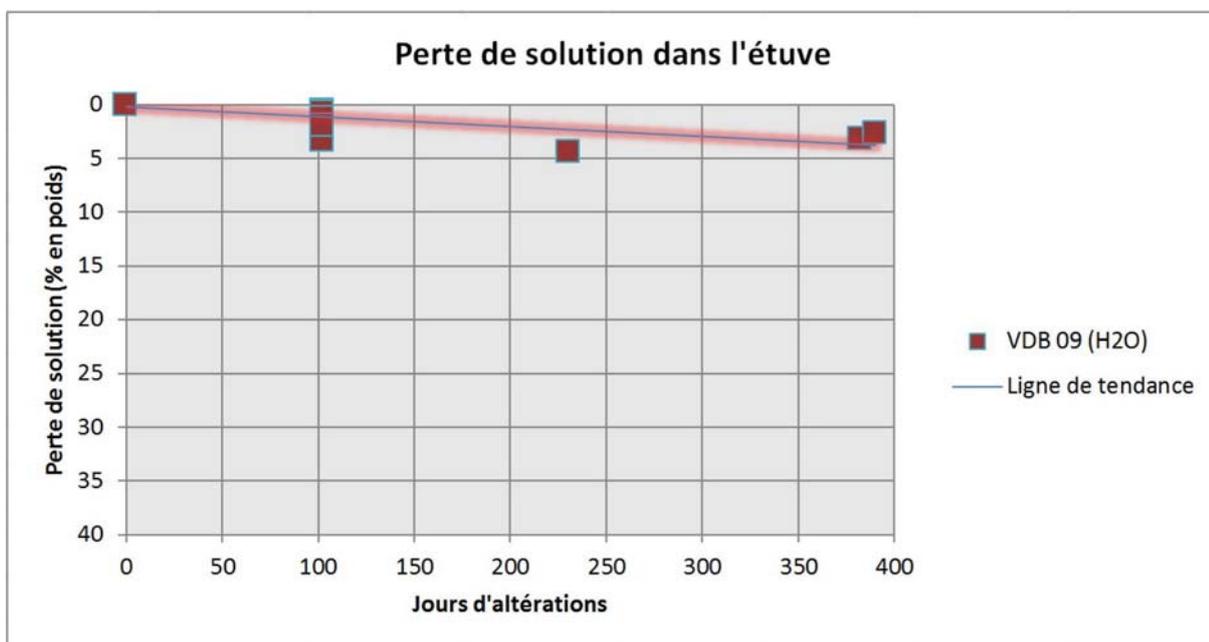
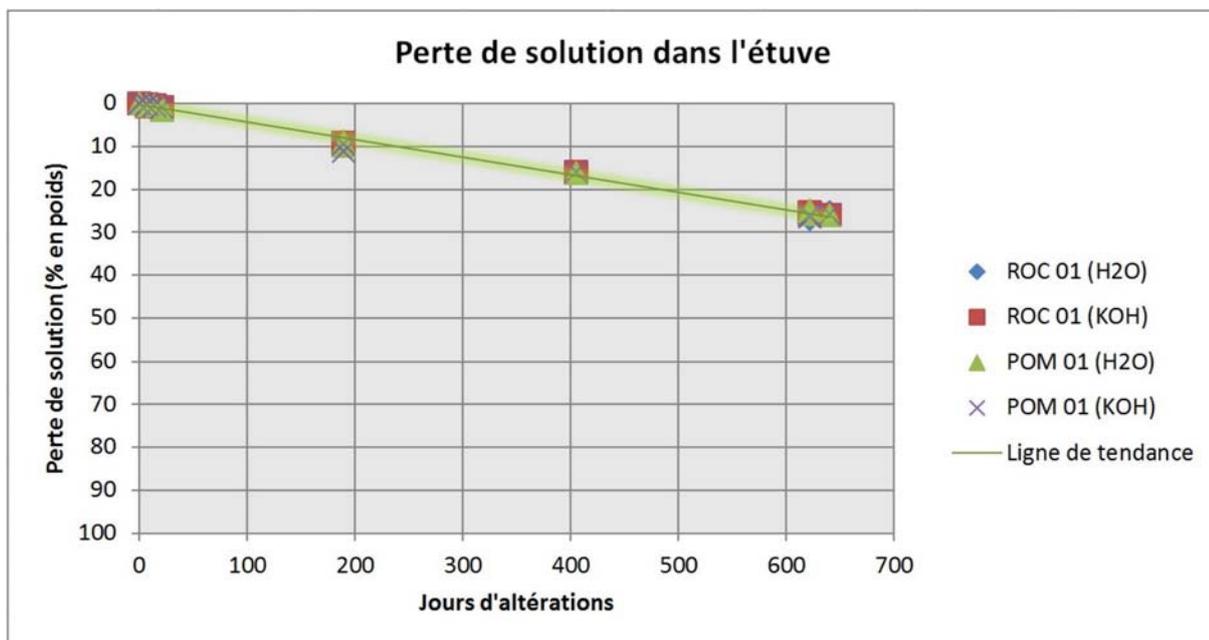


Figure 156 – Diagrammes montrant la perte de solution par évaporation des réacteurs pendant l'altération dans l'étuve, exprimée en pourcentage du poids initial. En haut, la perte de solution des poudres d'obsidienne des échantillons ROC 01 et POM 01 ; en bas la perte de solution des réacteurs avec les lames trachyandésitiques de l'échantillon VDB 09.

Comme on a déjà écrit dans le chapitre des méthodes mises en œuvre, on a soumis à altération expérimentale dans l'étuve trois séries d'échantillons différents :

- Poudres d'obsidienne des échantillons ROC 01 et POM 01 ;
- Lames d'obsidienne de l'échantillon ROC 01 ;
- Lames de trachyandésite de l'échantillon VDB 09.

La série des lames de l'obsidienne ROC 01 n'a pas été soumise au calcul de la perte de solution parce qu'elle a subi une diminution de liquide tellement importante que cela a dépassé la tolérance fixée en avance et rendu inutile tout calcul. En effet, seulement deux lames sur huit étaient encore dans l'eau au moment de l'ouverture des réacteurs, les autres lames étaient sorties de l'eau ou totalement sèches. Il faut préciser que l'altération de ces lames a duré 1022 jours pour tous les réacteurs, c'est-à-dire presque le double du temps de la plus longue des autres altérations.

Sur la base des diagrammes de la perte de solution des réacteurs (**Figure 156**) on peut faire les observations suivantes. Globalement, la perte de liquide des réacteurs dans l'étuve a été limitée mais régulière et constante.

La perte des réacteurs contenant la poudre d'obsidienne a été plus élevée des lames trachyandésitiques, mais elle a été très constante dans le temps et presque uniforme pour tous les réacteurs. Par contre, dans le cas des lames trachyandésitiques la perte a été moins constante, mais globalement plus contenue.

7.2.2. VARIATION DU pH DES SOLUTIONS

La mesure du pH de la solution a permis de suivre la variation du pH au long de l'avancement de l'altération. Ce type d'analyse est fondamental parce qu'elle permet d'évaluer les réactions chimiques se produisant à l'intérieur des flacons, et en même temps d'évaluer la qualité du processus d'altération sur la base d'une comparaison avec le comportement chimique attendu. En effet, on s'attend en général à la formation d'un diagramme en forme de courbe convexe vers le haut, caractérisée par une pente initiale importante due à une augmentation du pH consécutive à une mise en solution des alcalins. Cette phase initiale est suivie par une diminution de la pente de la courbe au fur et à mesure que la concentration des alcalins dans la solution tend vers des conditions proches à l'équilibre.

La **Figure 157** représente les courbes de variation du pH des solutions pendant l'altération expérimentale des poudres d'obsidienne des échantillons ROC 01 et POM 01 en eau déionisée et dans une solution de KOH 10^{-4} molaire.

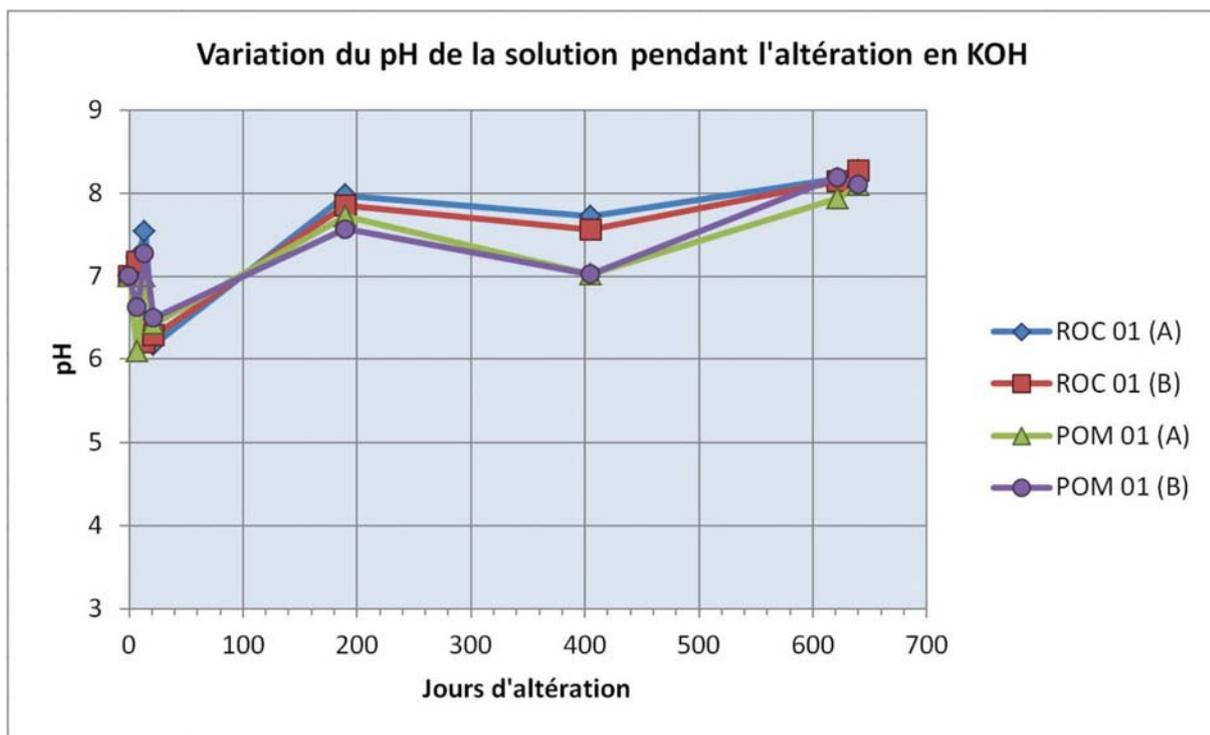
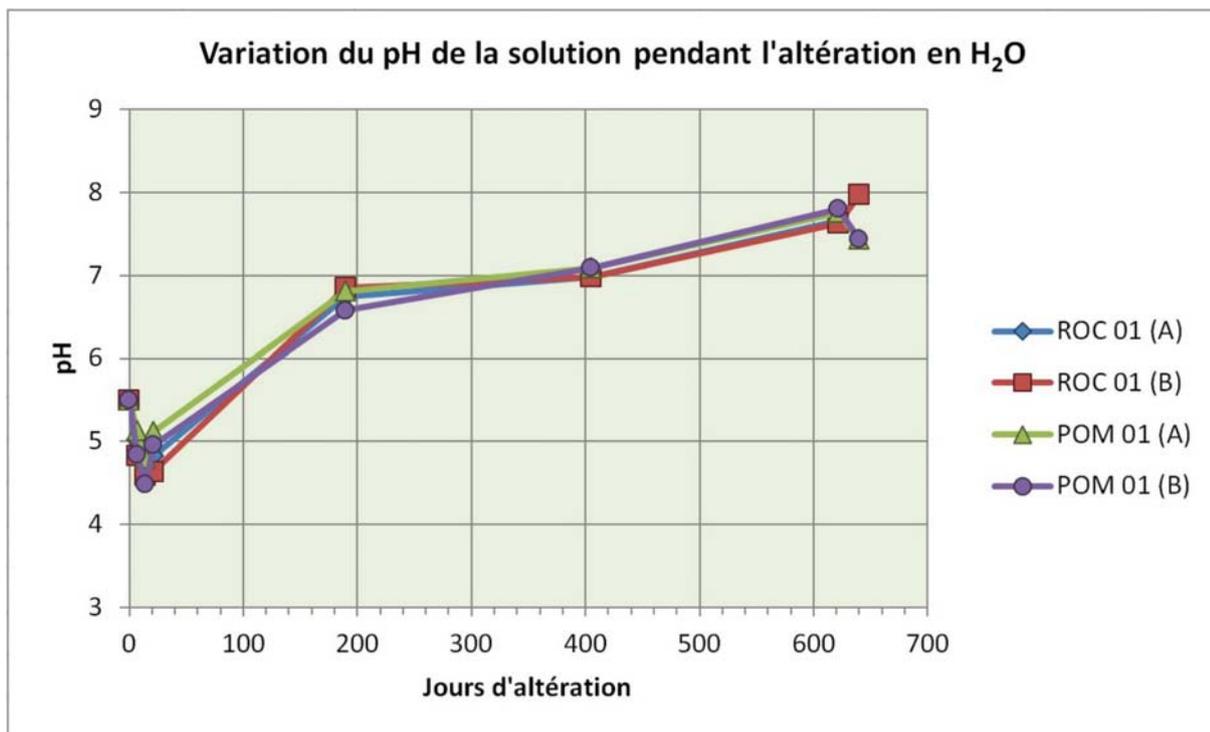


Figure 157 – Diagrammes de variation du pH des solutions d’altération en fonction du temps pour les poudres d’obsidienne des échantillons ROC 01 et POM 01. Chaque mesure a été effectuée sur deux réacteurs différents altérés dans des conditions identiques (séries A et B respectivement) afin de reconnaître des éventuelles mesures affectées par des erreurs accidentelles de procédure. En haut le diagramme concernant l’altération en eau pure, en bas l’altération en KOH. Le rapport surface/volume est égal à 0,5 dans tous les cas.

Le rapport surface/volume des poudres altérées est égal à 0,5 tandis que la température d’altération a été fixée à 90°C. Le diagramme d’altération en eau pure montre une forte homogénéité de résultats, avec les quatre courbes très proches l’une à l’autre. On remarque une

forme anormale des courbes qui peut être interprétée comme une légère stabilisation du pH en correspondance des 405 jours d'altération avec une reprise des réactions entre verre et eau vers la partie finale de l'expérience. Le diagramme donne ainsi l'idée qu'en général la valeur du pH ne s'est pas stabilisée et que la réaction entre la roche et la solution n'a jamais atteint l'équilibre pendant la durée de l'altération expérimentale. Le développement fortement irrégulier des courbes pendant les premiers 21 jours d'altération peut être expliqué par une réaction initiale entre l'eau pure et une fraction très fine de poudre d'obsidienne (donc avec un rapport surface/volume extrêmement élevé) encore présente en surface malgré plusieurs lavages par ultrasons.

Le diagramme en bas de la **Figure 157** représente l'altération en KOH des mêmes poudres d'obsidienne. La diminution du pH durant les 405 jours d'altération est plus marquée par rapport au diagramme précédent, pour le reste le développement de l'altération est similaire, avec une absence de stabilisation du pH durant la partie finale de l'expérience.

La **Figure 158** représente la courbe de variation du pH des solutions pendant l'altération expérimentale des lames tirées de la croûte vitreuse de l'échantillon VDB 09.

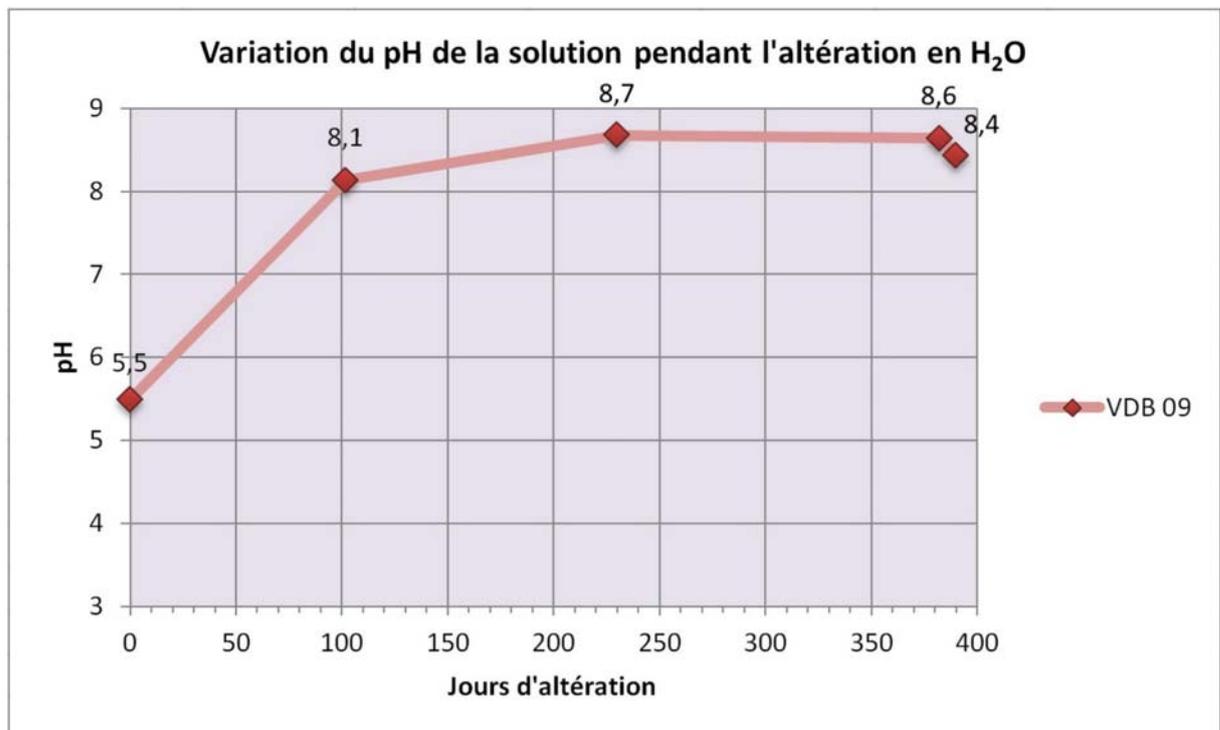


Figure 158 - Diagrammes de variation du pH des solutions d'altération en fonction du temps pour les lames de trachyandésite de l'échantillon VDB 09. La courbe de variation montre correctement une pente initiale suivie par une stabilisation de la valeur du pH.

Ce diagramme montre une courbe très régulière, avec un départ en pente à cause du relargage des alcalins, notamment du sodium, qui font augmenter le pH par échange avec les protons de la

solution, et avec une stabilisation du pH vers la fin de l'expérience, signe que la réaction entre le verre et la solution semble avoir atteint l'équilibre.

7.3. OBSERVATIONS EN LUMIÈRE RÉFLÉCHIE

Une étude de la surface des lames altérées en lumière réfléchie a été effectuée afin d'analyser leur surface et la comparer avec celles des lames non altérées. Le microscope utilisé était un microscope polarisant Olympus BX 60 adapté aux observations en lumière réfléchie. Ce type d'observation permet d'évaluer l'état de la surface des lames sous une lumière permettant la restitution des couleurs naturelles, avec un agrandissement qui peut aller jusqu'à 100×.

Dans ce paragraphe une lame d'obsidienne tirée de l'échantillon ROC 01, altérée en eau pure à 90°C pendant 1022 jours, a été étudiée et comparée à une lame équivalente non altérée. La même chose a été faite avec une lame de trachyandésite provenant de l'échantillon VDB 09, altérée en eau pure à 90°C pendant 390 jours, comparée à une lame issue du même échantillon mais non altérée.

La **Figure 159** représente des images d'une lame provenant de l'obsidienne de l'échantillon ROC 01 non altérée (colonne de gauche) comparées à des images d'une lame du même type mais altérée en eau déionisée à 90°C pendant 1022 jours (colonne de droite).

Les couples d'images sur la même ligne ont été réalisées au même agrandissement. La différence entre la lame non altérée et celle altérée est remarquable. La surface de la lame non altérée est constituée par le verre frais poli d'une couleur grise avec les traces des éclats laissés par le polissage à travers la poudre de carbure de silicium. Les images correspondantes à droite montrent une sorte de couverture ou de modification à la surface de la lame ayant une distribution inhomogène, seulement dans des petites portions il est possible d'observer des traces du verre poli initial.

La **Figure 160** représente le même type d'images relatives à une lame de trachyandésite non altérée (colonne de gauche) provenant de la croûte vitreuse du dyke de l'Etna où a été collecté l'échantillon VDB 09, comparées aux images d'une lame du même type mais altérée en eau déionisée à 90°C pendant 390 jours. Dans la lame non altérée le verre poli est visible, même si la surface a globalement un aspect plus rugueux. La modification à la surface après l'altération est visible à droite. Apparemment la lame présente une couverture granulaire qui est beaucoup plus continue et homogène que dans le cas de la lame ROC 01.

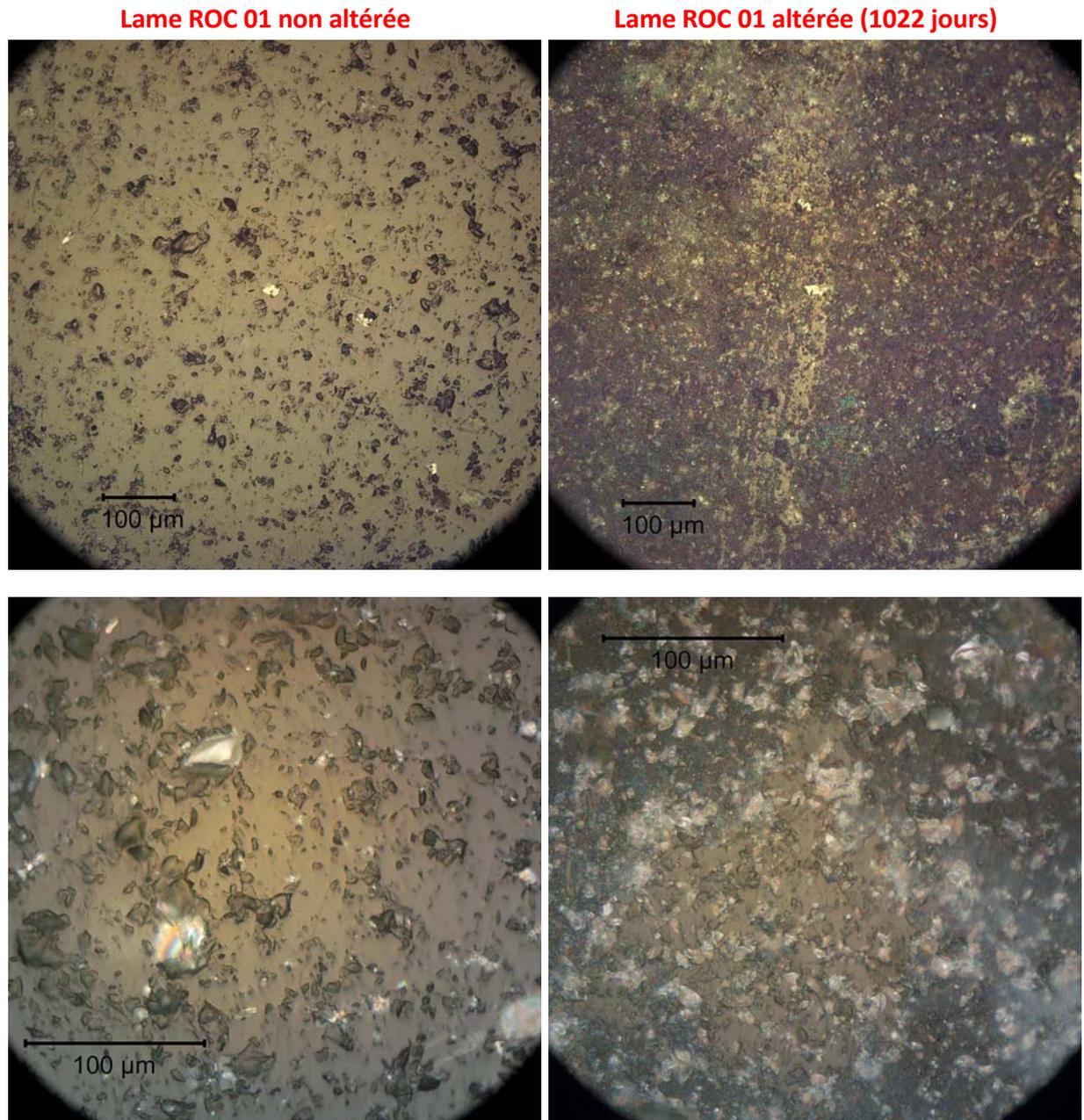
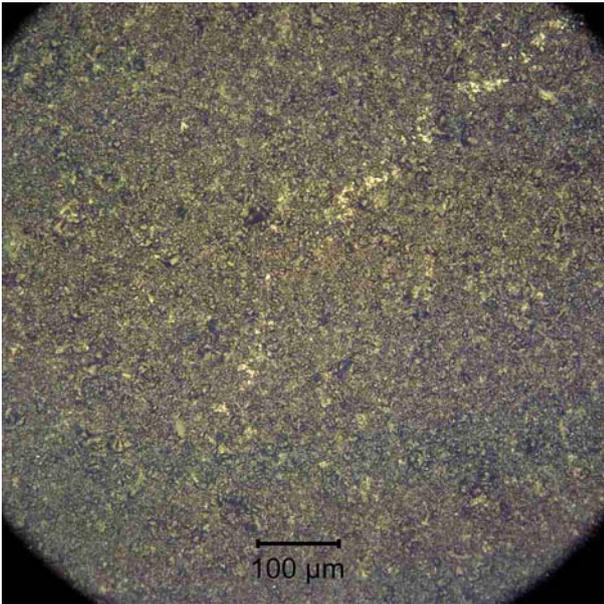


Figure 159 – Table de comparaison des surfaces des lames ROC 01 observées en lumière réfléchie. Colonne de gauche : deux images de la surface d'une lame ROC 01 non altérée ; colonne de droite : images au même agrandissement de la surface d'une lame ROC 01 altérée pendant 1022 jours. Dans les images à droite la surface du verre poli, bien visible dans les images à gauche, est presque disparue sous une couverture inhomogène constituée vraisemblablement par des minéralisations secondaires.

La supposée minéralisation secondaire a une coloration faiblement chatoyante qui donne à la lame une teinte générale verte/bleuâtre. Les effets de l'altération à la surface des lames feront l'objet d'une analyse au microscope électronique à balayage qui sera décrite dans les paragraphes suivants.

Lame VDB 09 non altérée



Lame VDB 09 altérée (390 jours)

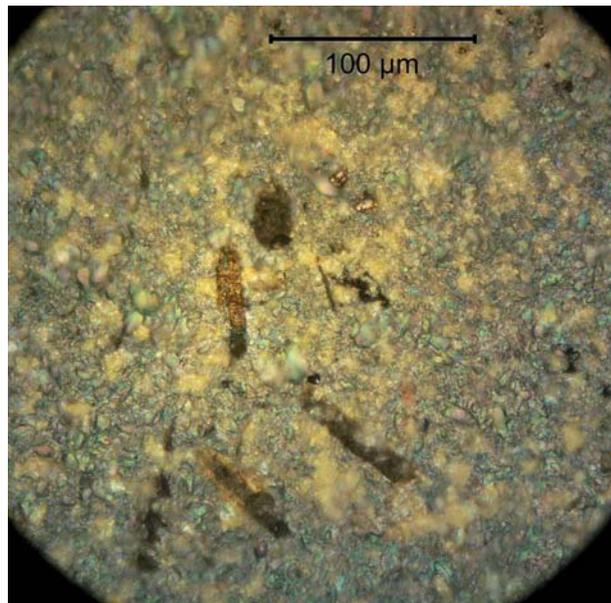
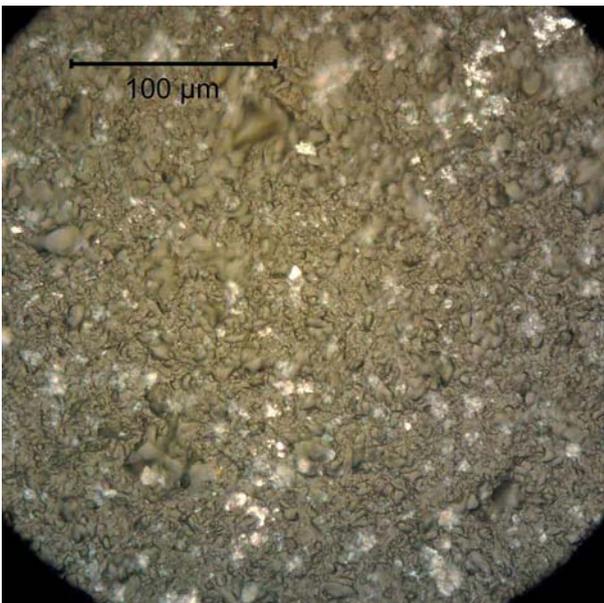
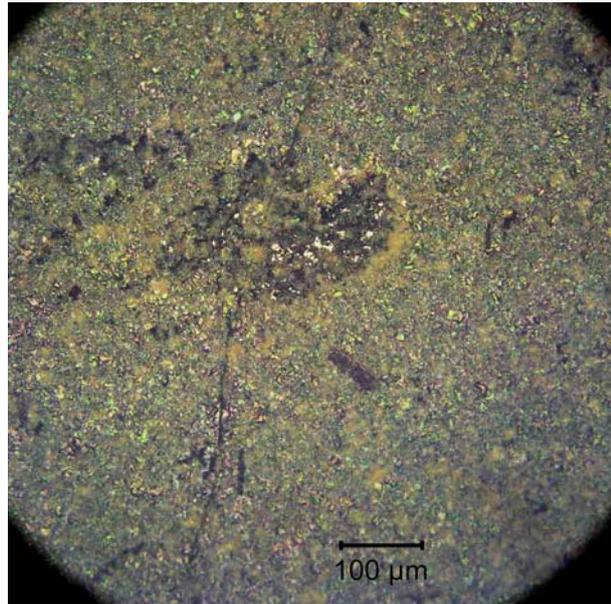


Figure 160 - Table de comparaison des surfaces des lames VDB 09 observées en lumière réfléchie. Colonne de gauche : deux images de la surface d'une lame VDB 09 non altérée ; colonne de droite : images au même agrandissement de la surface d'une lame VDB 09 altérée pendant 390 jours. Dans les images à gauche c'est visible la surface grise du verre non altérée tandis que dans les images à droite la surface des lames est vraisemblablement recouverte par une sorte de minéralisation secondaire ayant des couleurs chatoyants. Les taches sombres rectangulaires visibles dans les images de la colonne à droite sont des cristaux préexistants dans le verre volcanique.

7.4. ANALYSES RAMAN

La spectroscopie Raman a été utilisée pour une analyse détaillée de la surface des grains d'obsidienne altérées et des lames rhyolitiques et trachyandésitiques à la recherche des effets de l'altération expérimentale à laquelle ont été soumis les échantillons. Les résultats de ces analyses sont décrits dans les paragraphes suivants.

7.4.1. ANALYSE DES GRAINS ALTÉRÉS

Des grains d'obsidienne appartenant aux poudres altérées ont été soumis à des analyses par spectroscopie Raman afin de vérifier l'existence de traces de l'altération artificielle à la surface des grains. Les traces attendues peuvent être par exemple des phénomènes de dissolution et/ou de dépôt de phases secondaires sous forme de grains ou couches simples ou superposées. Les analyses ont été effectuées sur des grains altérés collés avec de la résine sur des lames en verre (Figure 161). Les grains collés sont entiers pour pouvoir l'examiner à la surface, ou coupés en deux pour pouvoir les examiner le long d'une section transversale. Les caractéristiques des grains, la modalité de leur altération et la procédure de préparation des lames ont été déjà décrite dans le chapitre des techniques mises en œuvre.

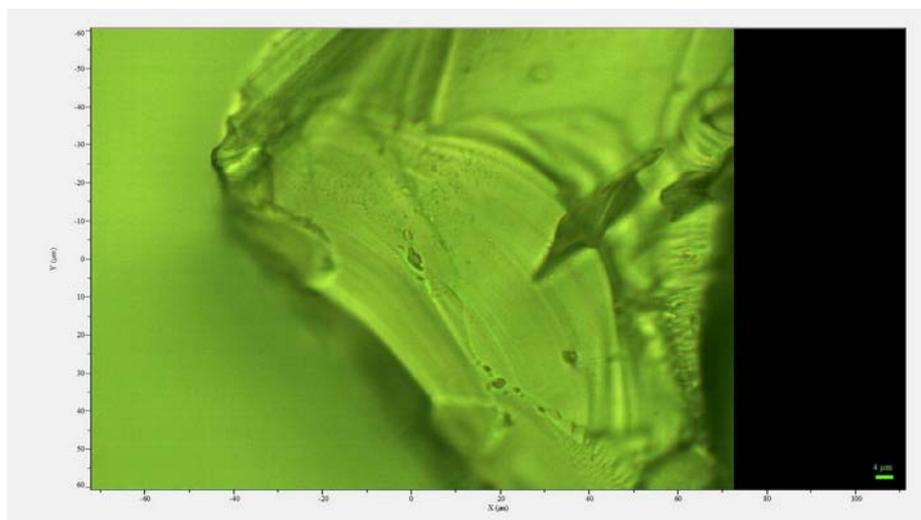


Figure 161 – Image optique d'un grain de l'échantillon ROC 01 altéré en eau pure à 90°C pendant 405 jours. Des traces attribuables aux effets de l'altération expérimentale sont visibles, mais l'analyse Raman n'a pas mise en évidence aucune différence au niveau spectral. La marque en bas à droite a une longueur de 4 µm.

Dans ce type d'analyse la spectroscopie Raman a montré ses limites. En effet le microscope couplé au Raman n'arrive pas à mettre en évidence des traces significatives d'altération référible à une interaction verre/solution des grains, ou à identifier des couches secondaires à l'interface solide/liquide au long des sections transversales des grains. De plus, l'analyse Raman des rares éléments morphologiques identifiés à la surface des grains qui pouvaient être interprétés comme

des effets de l'altération (Figure 162) n'a pas réussi à détecter des différences avec le verre autour au niveau spectral : on n'a obtenu que les spectres typiques du verre de silice, dans ce cas-là de l'obsidienne rhyolitique, caractérisés par une large bande asymétrique à 460 cm^{-1} environ (Figure 163).

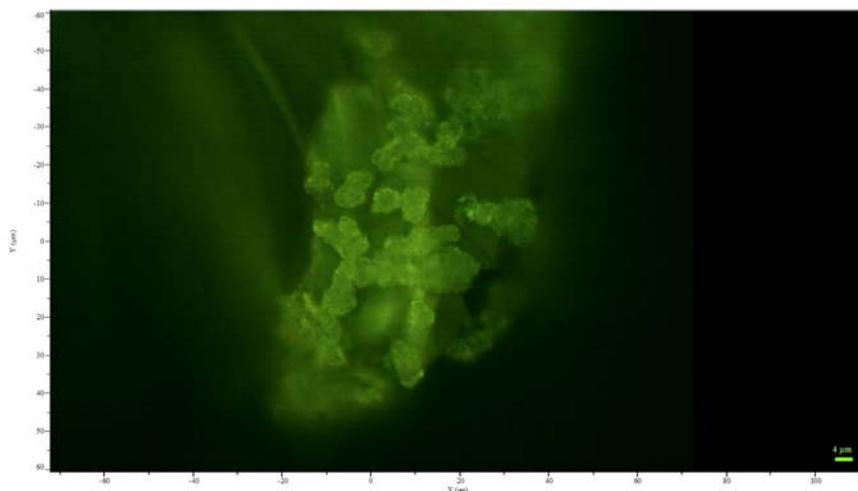


Figure 162 - Image optique d'un grain de l'échantillon ROC 01 altéré en eau pure à 90°C pendant 190 jours. Bien que observables au microscope, ces traces de minéralisation secondaires ont donné presque les mêmes spectres du verre rhyolitique d'alentour. La marque en bas à droite a une longueur de $4\text{ }\mu\text{m}$.

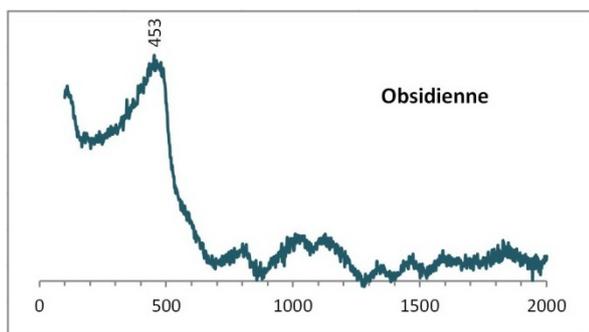


Figure 163 – Spectre Raman de l'obsidienne à la surface des grains altérés de la poudre de l'échantillon ROC 01.

Des meilleurs résultats ont été obtenus à travers l'analyse avec le microscope électronique à balayage. Ils seront décrits dans les paragraphes suivants.

7.4.2. ANALYSE DES LAMES ALTÉRÉES

Dans ce paragraphe seront présentés les résultats de l'analyse des effets de l'altération expérimentale des lames épaisses de verre volcaniques effectuée par spectroscopie Raman. Deux types de lames ont été soumis à ces observations : l'obsidienne de l'échantillon **ROC 01** et le verre trachyandésitique de l'échantillon **VDB 09**. Le choix de ces deux échantillons a permis d'obtenir des lames de bonne qualité : homogène et compacte, sans vacuoles et avec très peu de microlites

et phénocristaux. De plus, les deux types de verres ont une composition chimique très différente, donc les résultats de l'altération expérimentale peuvent être comparés à ceux d'autres verres ayant une gamme de compositions très étendue.

La recherche des minéralisations secondaires s'est déroulée grâce à une exploration systématique de la surface des lames par le microscope confocal au spectroscope Raman. L'analyse a mis en évidence la présence de cristaux de nature étrangère à la minéralogie d'origine du verre volcanique, qui peuvent être interprétés comme des produits de la minéralisation secondaire. Ces cristaux sont généralement très petits et dispersés dans la lame sans un ordre évident. L'opacité et la couleur sombre des lames ont limité la vision claire de la surface, et les dimensions minuscules des cristaux ont obligé à l'utilisation d'un agrandissement poussé (50× ou 100×). Cela a limité fortement la recherche systématique des cristaux sur une portion géométriquement définie de la lame. Par conséquent, la quantification des effets de la minéralisation secondaire a été obtenue grâce à un comptage des minéraux individués au long d'une série de transepts parallèles conduits à travers la lame. La surface de chaque transept a été calculée à partir de la longueur parcourue et de la largeur de la trace, fonction de l'agrandissement de l'objectif du microscope. Chaque minéral présent dans le transept a été identifié au Raman. La dimension de chaque cristal a été mesurée afin de procéder à un calcul du pourcentage de la surface de la lame occupée par chaque espèce minérale.

LAMES RHYOLITIQUES ROC 01

Globalement, les lames d'obsidienne ont montré une gamme de minéralisations secondaires importante et variée bien que très limitée du point de vue de la quantité (**Figure 164**). Avec l'exception d'une minéralisation d'aragonite qui dans la lame PD-06 dépasse 3%, la surface occupée par chaque espèce minérale est normalement inférieure à 1%. Dans la plupart des cas il s'agit en effet de quelques petits cristaux détectés dans le transept entier. En général, ces valeurs peuvent être considérées légèrement sous-estimées à cause de la difficulté de repérage des cristaux à la surface de la lame.

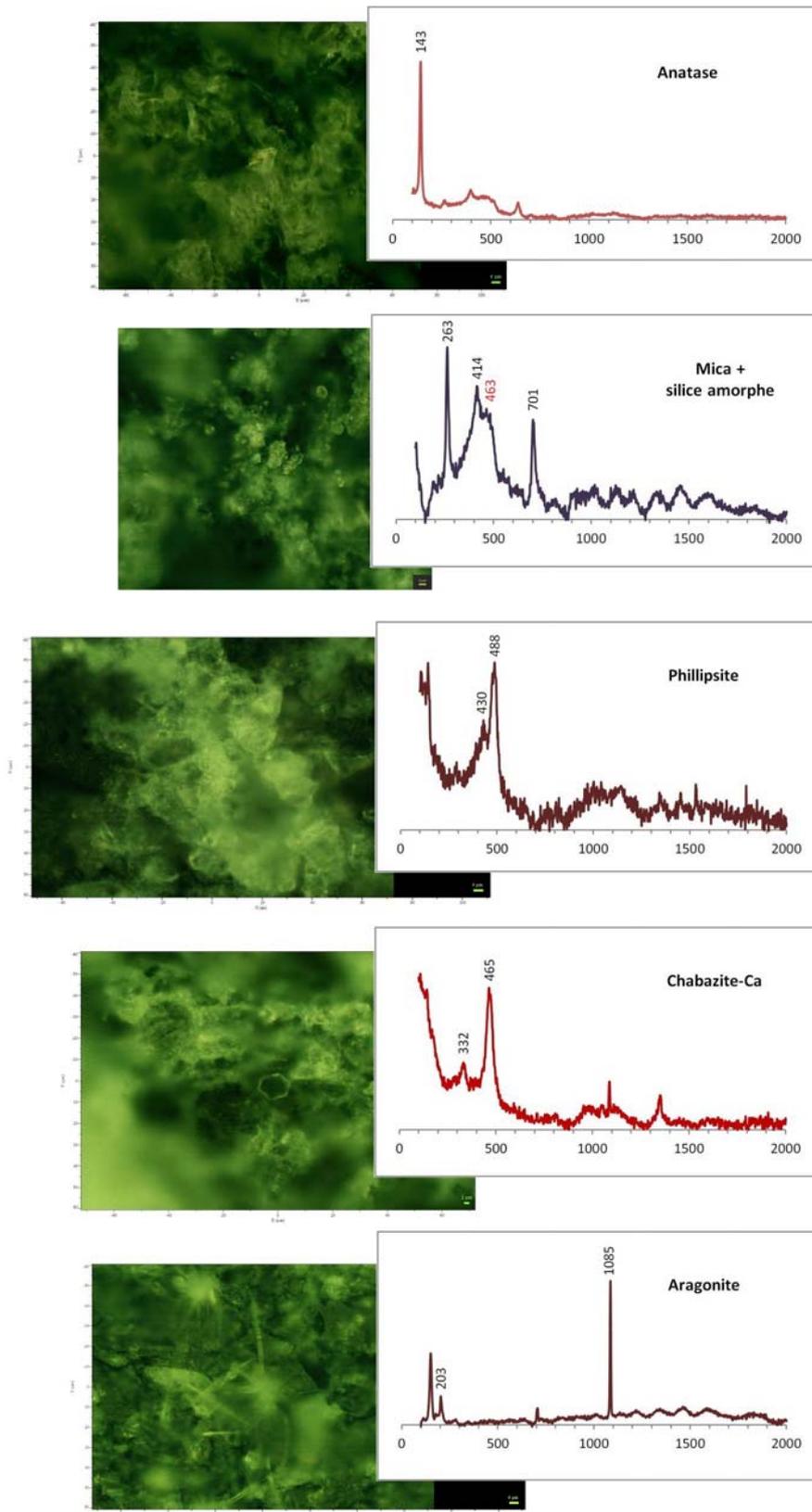


Figure 164 – Quelques exemples de la minéralisation secondaire repérée à la surface des lames altérées d'obsidienne ROC 01 de la série PD, identifiée grâce aux spectres Raman représentés à côté. La marque en bas à droite dans les photos a une longueur de 4 μm (2 μm pour la chabazite).

Les lames d'obsidienne ont subi une forte perte de solution pendant l'altération expérimentale, qui s'est déroulée pendant 1022 jours. Sur la base de leur condition à la sortie de l'étuve, les lames ont été divisées en trois groupes :

- 1) Lames retrouvées immergées dans la solution. La perte de solution était importante mais la lame a restée en contact avec la solution pendant l'entière durée de l'expérience.
- 2) Lames retrouvées hors de la solution. Le niveau de la solution a baissé fortement mais au moment de l'ouverture il y avait encore de la solution au fond du réacteur.
- 3) Lames retrouvées complètement à sec. Pendant l'expérience la solution s'est totalement évaporée du réacteur.

Les lames ont réagi différemment sur la base du niveau de solution contenu dans les réacteurs. Les minéraux détectés sur chaque lame seront brièvement décrits. Une lame non altérée de chaque échantillon sera d'abord analysée, afin de comparer les résultats avec du verre frais qui n'a été soumis à aucune agression chimique.

• **LAME ROC 01 NON ALTÉRÉE** - Cette lame n'est pas altérée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas été soumise à aucun type d'altération expérimentale. Elle provient de la coupure d'un bloc massif d'obsidienne noire et brillante de l'île de Lipari. La phase la plus commune détectée par le Raman est évidemment le verre de silice, avec son pic large et asymétrique à 450 cm^{-1} . Des petites taches noires dispersés dans la masse donnent des spectres avec deux pics à 210 et 265 cm^{-1} , typiques des oxydes de fer. De plus, deux spectres d'interprétation difficile ont montré un pic à 1095 cm^{-1} , généralement associé aux carbonates. Dans un petit sphéroïde entouré par un halo de dévitrification du feldspath alcalin a été individué, notamment de l'anorthoclase $[(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ avec des pics à 515 et 480 cm^{-1} .

• **LAMES ROC 01 DANS L'EAU** - Lors de l'extraction de l'étuve, ces lames ont été trouvées complètement immergées dans l'eau. Elles présenteraient donc les effets maximaux conséquents à l'altération expérimentale. Il s'agit des lames PD 02 et PD 07.

À la surface de la lame **PD 02** du verre de silice, du quartz, de l'orthoclase et des oxydes de fer ont été détectés. Du clinopyroxène, identifié comme de l'hédenbergite $[\text{CaFeSi}_2\text{O}_6]$ sur la base de la meilleure correspondance des pics, a été aussi détecté. De plus, l'exploration de la lame PD 02 a permis d'identifier plusieurs phases minérales qui n'ont pas des liens avec la paragenèse normale d'une obsidienne rhyolitique. Donc elles peuvent être imputées aux effets de l'altération expérimentale. Il s'agit de zéolites, anatase, goethite, calcite et dolomite. Les zéolites ont été identifiées grâce à un pic net placé autour de 490 cm^{-1} comme celui du composé retrouvé sur la lame PD 02, qui coïncide parfaitement avec le pic de la gmelinite-Na $[\text{Na}_4(\text{Si}_8\text{Al}_4)\text{O}_{24}\cdot 11\text{H}_2\text{O}]$. Le spectre de la goethite est masqué par le verre de silice, caractérisé par une large bande asymétrique

à 480 cm^{-1} . Les pics de la goéthite situés à 295 , 552 et 982 cm^{-1} sont clairement reconnaissables tandis que les pics à 390 et 480 cm^{-1} sont masqués par la bande de l'obsidienne. Le pic à 1700 cm^{-1} est vraisemblablement un artefact. Deux grains de calcite et dolomite (pics à 1090 cm^{-1} environ) ont été détectés.

À la surface de la lame **PD 07** les spectres relatifs à la silice amorphe, à la cristobalite, à l'anorthoclase et aux oxydes de fer ont été détectés. D'autres minéraux tels que l'anatase, la calcite, la dolomite et l'aragonite ont été trouvés. Le spectre de l'oxyde de titane montre le pic typique centré à 150 cm^{-1} environ, et il est parfois superposé à la bande du verre d'obsidienne. Les cristaux des carbonates tels que la calcite, l'aragonite et la dolomite présentent des spectres très similaires, avec des pics à 1090 et 280 cm^{-1} . Ils ont été distingués entre eux grâce au logiciel pour l'analyse des pics intégré au spectromètre Raman, qui a comparé la distribution des pics avec ceux de la base de données. Les cristaux aciculaires d'aragonite ont été trouvés surtout en correspondance d'un minuscule sphéroïde de dévitrification.

• **LAMES ROC 01 HORS DE L'EAU** – Lors de l'extraction de l'étuve, ces lames ont été trouvées hors de l'eau, mais de la solution était présente au fond du réacteur. Il s'agit des lames PD 01, PD 04 et PD 08. L'intérêt dans l'analyse de ces lames est dû aux effets d'une possible interaction chimique entre la roche et une phase de vapeur présente dans les réacteurs.

La surface de la lame **PD 01** est apparemment pauvre des effets de l'altération expérimentale. Presque tous les spectres réalisés à la surface de la lame sont imputables à la silice amorphe. La seule exception est représentée par le spectre d'un composé appartenant à la famille des pyroxènes. La comparaison des pics avec la base de données intégrée dans le spectroscope Raman interprète ce composé comme de la pyroxmangite $[(\text{Mn},\text{Fe})\text{SiO}_3]$, une phase manganésifère de haute pression et basse température. Mais les pics ont aussi une très bonne correspondance avec les clinopyroxènes tels que l'hedenbergite, ce qui est plus compatible d'un point de vue minéralogique.

À la surface de la lame **PD 04** seulement de la silice amorphe et de l'orthoclase ont été détectés. Par contre, la lame **PD 08** a fourni de nombreux spectres de carbonates tels que calcite et aragonite. Des cristaux ont donné des spectres caractérisés par deux pics à 605 et 200 cm^{-1} environ. Le pic principal coïncide avec celui de la magnésioferrite $[\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$, un oxyde de fer et magnésium proche à la magnétite. Un cristal d'anatase avec son pic à 150 cm^{-1} a été trouvé. De la silice amorphe, de la magnétite et de l'hématite ont été aussi détectées.

• **LAMES ROC 01 SÈCHES** – Lors de l'extraction de l'étuve, ces lames ont été retrouvées complètement à sec. Il s'agit des lames PD 03 et PD 06.

Sur la lame **PD 03**, en plus des spectres de l'obsidienne, de l'anorthoclase et des oxydes de fer, des clinopyroxènes et des feldspaths sodiques ont été détectés. Sur le côté non poli de la lame des cristaux iridescents ont été observés. Leurs spectres sont caractérisés par la bande large et asymétrique de la silice amorphe superposée à trois pics centrés à 260, 415 et 700 cm^{-1} environ, qui sont imputables à du mica. Le logiciel pour l'analyse des pics identifie dans ces spectres la biotite, la muscovite ou la pyrophyllite (phyllosilicate d'alumine).

À la surface de la lame **PD 06** de la silice amorphe, des feldspaths alcalins et des oxydes de fer ont été trouvés. De plus à ces phases imputables à la paragenèse commune de l'obsidienne, le Raman a permis d'observer plusieurs espèces imputables à une minéralisation secondaire. Par exemple, plusieurs membres de la famille des zéolites tels que la phillipsite $[(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ou la chabazite-Ca $[\text{Ca}_2(\text{Al}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}]$ ont été détectés grâce aux pics à 490 et 430 cm^{-1} environ. D'autres spectres peuvent être interprétés comme de la stilbite-Ca $[\text{NaCa}_4(\text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{72}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}]$ ou de la clinoptilolite-Ca $[\text{Ca}_3(\text{Si}_{30} \text{Al}_6) \text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}]$ car ils sont très similaires, mais dans ce cas-là, apparemment la stilbite-Ca montre une meilleure correspondance des pics. Pour la même raison, la chabazite-Ca peut être confondue avec l'offretite $[(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]$. Le spectre de la kanoïte $[(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_2 \text{Si}_2 \text{O}_6]$ a été aussi identifié, il s'agit d'une variété de clinopyroxène. Plusieurs cristaux d'oxyde de titane, notamment de l'anatase, ont été détectés. Il y a aussi des spectres imputables à des carbonates tels que l'aragonite ou la calcite (pic principal à 1090 cm^{-1} environ). Un cristal a fourni un spectre avec plusieurs pics dont une partie d'eux peut être imputé à l'ilménite $[\text{FeTiO}_3]$. La présence du titane est aussi soulignée par les nombreux cristaux d'anatase détectés dans la lame.

LAMES TRACHYANDÉSITIQUES VDB 09

Au contraire des lames d'obsidienne, sur les lames altérées de l'échantillon **VDB 09** une quantité beaucoup moins importante de cristaux imputables à une minéralisation secondaire a été détectée. Une lame non altérée ayant la même composition a été analysée afin de pouvoir la comparer avec les résultats de l'altération expérimentale.

LAME VDB 09 NON ALTÉRÉE – A la surface de la lame non altérée seulement du verre volcanique à composition trachyandésitique et des oxydes de fer ont été détectés. Le verre

(sidéromélan) montre un spectre formé par trois larges bandes centrées à 490, 750 et 960 cm^{-1} environ. Les deux bandes latérales sont beaucoup plus intenses que la bande centrale.

LAME VDB 09 n° 10 – Cette lame a subi une altération expérimentale en eau pure à 90°C pendant 102 jours, avec un rapport S/V = 0,05. Sur cette lame que du verre a été détecté. Seulement un spectre avait un pic à 150 cm^{-1} environ imputable à de l'oxyde de titane.

LAME VDB 09 n° 02 – Lame altérée en eau pure à 90°C pendant 102 jours. Rapport S/V = 0,1. Sur cette lame seulement du verre a été détecté, avec l'exception d'un cristal de labradorite (pic à 514 et 476 cm^{-1} environ).

LAME VDB 09 n° 04 - Cette lame a subi une altération expérimentale en eau pure à 90°C pendant 230 jours, avec un rapport S/V = 0,1. La lame a restitué des spectres du verre basique *sensu lato* et de quelques cristaux de labradorite. Un cristal de calcite a été détecté.

LAME VDB 09 n° 05 - Lame altérée en eau pure à 90°C pendant 382 jours. Rapport S/V = 0,1. Cette lame a donné seulement de spectres de la silice amorphe et un spectre interprété comme de la labradorite.

LAME VDB 09 n° 06 - Cette lame a subi une altération expérimentale en eau pure à 90°C pendant 390 jours, avec un rapport S/V = 0,1. Comme la lame n° 05, cette lame n'a donné que des spectres de silice amorphe et labradorite.

En conclusion, l'analyse de la surface des lames altérées par la spectroscopie Raman a permis l'exploration systématique à fort agrandissement d'une surface représentative de la lame entière, et donc de détecter une gamme de minéralisations secondaires importante et variée bien que limitée du point de vue de la quantité. Ce type d'analyse s'est révélé complémentaire à celle mise en place grâce au MEB, caractérisée par l'examen de grandes surfaces à faible agrandissement et d'analyses très ponctuelles sur des petites surfaces fortement agrandies.

7.5. ANALYSES MEB

7.5.1. ANALYSE DES GRAINS ALTÉRÉS

Les grains des poudres d'obsidienne altérées à l'étuve ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence les effets de l'altération expérimentale. Une première phase de l'analyse a été effectuée par le MEB de l'Université Lille 1 par moyen d'une cartographie des éléments chimiques distribués à la surface des grains. Cette analyse n'a pas mis en évidence une anomalie ou non-homogénéité à la surface des grains, et des éléments tels que le Si, l'Al, les alcalins et une quantité variable de Ca ont été détectés par EDS.

Les poudres ont été alors menées au Centres Científics i Tecnològics de l'Universitat de Barcelone (Espagne) pour être soumises à une analyse plus poussée. Les analyses ont été réalisées avec un microscope électronique FEI Quanta 200 du type « *Environmental* » (ESEM) et avec un microscope électronique JEOL JSM-7100F du type « *Field Emission* ». Des grains de la poudre d'obsidienne **ROC 01** altérés soit en milieu acide soit en milieu basique ont été analysés. L'observation a concerné principalement les grains appartenant à l'échéance temporelle la plus longue, c'est-à-dire 622 jours, bien que quelques grains altérés pendant 190 jours aient été analysés. De la poudre non altérée a été d'abord observée afin de comparer les résultats et distinguer les caractéristiques originaires des grains des effets de l'altération expérimentale.

- **GRAINS NON ALTÉRÉS** - La [Figure 165](#) montre la surface des grains non altérés provenant de la poudre de l'échantillon ROC 01, photographiés aux électrons secondaires avec le MEB environnementale (ESEM). Globalement, la surface des grains est compacte et homogène, avec la présence de quelques vacuoles aplaties (A). Un agrandissement plus important près d'une vacuole (B), montre la présence de traces de corrosion près du bord du grain qui pourraient être imputées à l'action de microorganismes.

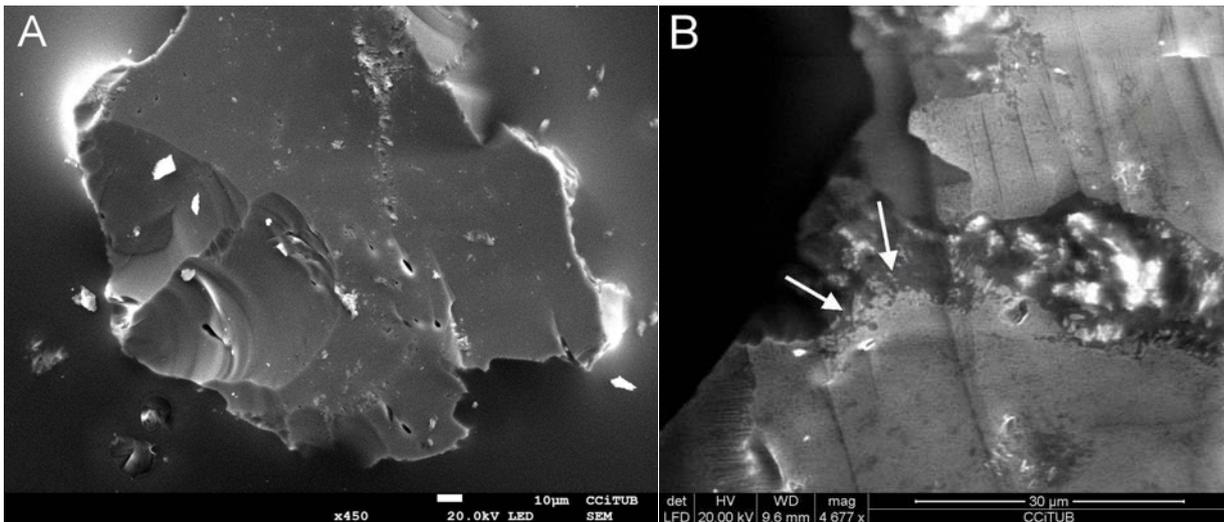


Figure 165 – Images aux électrons secondaires de deux grains non altérés de la poudre ROC 01. A) La fracturation conchoïdale du verre et des vacuoles aplaties sont visibles. B) Des structures imputables à l’activité de bactéries, indiquées par des flèches, sont visibles.

• **GRAINS ALTÉRÉS (KOH – 190 jours)** – Les grains altérés en milieu basique (KOH) et sortis de l’étuve après 190 jours montrent des traces importantes dues aux effets de l’altération expérimentale (Figure 166). La surface des grains montre nombreux structures en forme de canaux larges 1,5 μm et longues jusqu’à 20 μm environ, ayant forme légèrement curviligne et disposés parallèlement ou en manière concentrique par petits groupes (A). Ces structures laissent penser à l’action de bactéries qui se développent au dépend du verre. En plus, la surface du grain est recouverte par deux types de corpuscules (B).

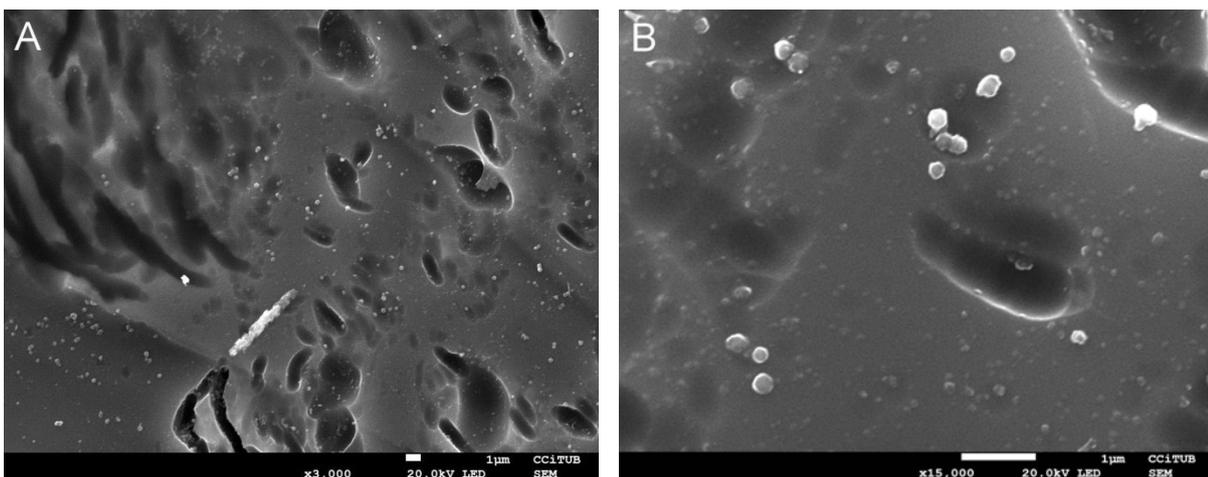


Figure 166 – Images aux électrons secondaires prises à la surface des grains ROC 01 altérés en milieu basique (KOH) pendant 190 jours. Des nombreux canaux sont visibles sur les grains (à gauche). La surface des grains est recouverte par deux types de petites particules (à droite).

Le premier type est formé par des grains ronds, de couleur blanche dans les images aux électrons secondaires, ayant un diamètre de 0,3-0,4 μm environ. Ils se retrouvent souvent isolées ou en

petits groupes de 3 ou 4 individus distribués en manière irrégulière. Ils ont une forme globalement sphérique, et présentent un fort relief par rapport à la surface de l'obsidienne. Le deuxième type est constitué par des grains plus petits, ayant la même couleur du verre. Ils ont des dimensions qui généralement ne dépassent pas le dixième de μm . Leur forme est aplatie et ils adhèrent à la surface du verre. Leur distribution est aussi irrégulière.

• **GRAINS ALTÉRÉS (KOH – 622 jours)** – Les grains altérés en milieux basique pendant 622 jours montrent des modifications encore plus marquées. La **Figure 167** montre une sélection significative de structures présentes à la surface des grains. Deux types de cavités ont été observés. Le premier type est constitué par des fissures qui partent du bord pour se diriger vers l'intérieur du grain (B). Les fissures ont des bords nets et une épaisseur presque constante de $1,5 \mu\text{m}$ environ. Ils suivent des trajectoires continues faiblement ondulées, interrompues par des brusques changements de direction. Le deuxième type est constitué par des canaux généralement plus courts que les précédents, avec une longueur limitée à 10 ou $20 \mu\text{m}$ environ (C, D). Ils ont une épaisseur moins homogène et une forme courbe, et ils sont regroupés en petits groupes au milieu de la surface des grains. Les images aux électrons secondaires, sensibles au relief des objets encadrés, montrent que le deuxième type de canaux possède une structure globulaire composée par une séquence de petites sphérules (D, F). Les deux types de canaux observés sont imputables vraisemblablement à l'action des microorganismes qui se développent à l'interface grain/solution.

À la surface des grains sont présents aussi les deux types de particules déjà observées dans la poudre altérée pendant 190 jours (**Figure 166**), mais leur quantité est encore plus importante (E, F). La distribution des particules n'est pas homogène, mais elles arrivent parfois à former des couvertures continues. On peut le retrouver indifféremment à la surface des grains et les parois intérieures des canaux.

Un spectre EDS a été obtenu à la surface d'un grain altéré en milieu basique (KOH) pendant 622 jours (**Figure 168**). Il représente la composition de l'obsidienne qui forme le grain. Les éléments détectés par le spectroscope EDS sont le Si, l'Al, le K et des quantités très faibles de Na et de Fe.

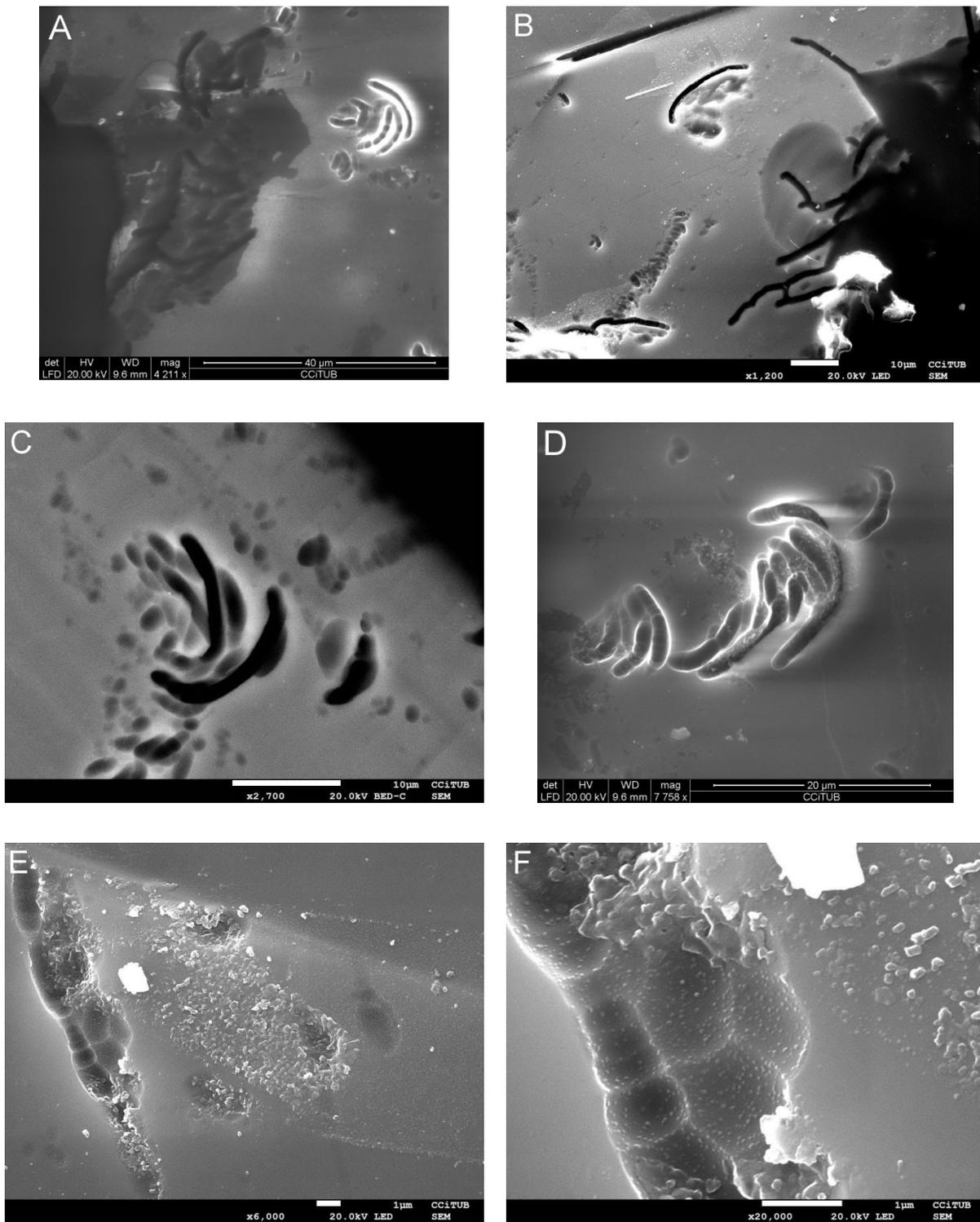


Figure 167 – Images de la surface des grains d’obsidienne altérés en milieu basique (KOH) pendant 622 jours. L’explication des images est dans le texte.

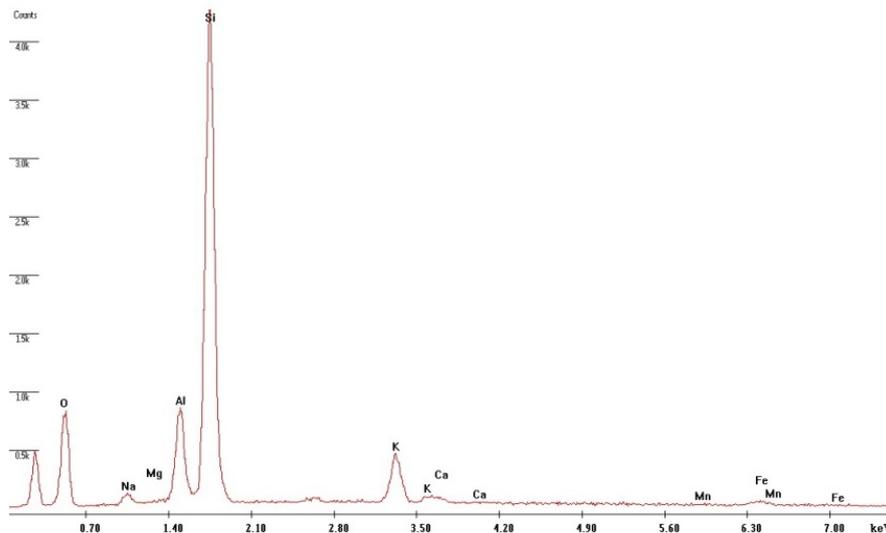


Figure 168 – Spectre de l'obsidienne de la surface d'un grain altéré en milieu basique (KOH) pendant 622 jours.

• **GRAINS ALTÉRÉS (H₂O – 622 jours)** – La Figure 169 montre que les grains altérés en milieu acide (H₂O ultra-pure) ont subi des effets plutôt différents par rapport à l'altération en milieu basique. En premier lieu il faut remarquer que même dans ces grains les canaux ont été identifiés (A, B). De plus, un nouveau type de particule a été détecté. Il s'agit de cristaux aciculaires ou en forme de lamelles allongées, ayant une longueur comprise entre 1 et 3 μm . Ils se retrouvent sous forme de petits agrégats isolés ayant une structure radiée en forme d'étoile (C), ou distribués en manière désordonnée (D), mais souvent ils recouvrent aussi des portions de la surface du grain en manière homogène (E, F). Ces cristaux sont associés aux petites particules ayant un diamètre de l'ordre de 0,1 μm , qui forment souvent une couverture continue à leurs bases (C, E). Les particules ont un aspect identique à ceux déjà observés dans les poudres altérées en milieu basique.

Des spectres EDS ont été réalisés à la surface des grains (Figure 170). Le spectre A a été pris à la surface du verre d'obsidienne qui compose les grains ; le spectre B dans une zone totalement recouverte par les cristaux aciculaires et en lamelles ; le spectre C dans une zone totalement recouverte par les petites particules ayant un diamètre de 0,1 μm environ. Les trois spectres sont globalement très similaires dans la distribution spectrale des éléments détectés. Les espèces atomiques mises en évidence sont le Si, l'Al, les alcalins et une quantité très faible de Fe. L'uniformité des spectres peut être imputée au soit-dit effet « *skirt* ». En effet, la pénétration du laser dans la matière est accompagnée par un élargissement du faisceau causée par les interactions élastiques et non élastiques entre les électrons et les molécules du matériel bombardé.

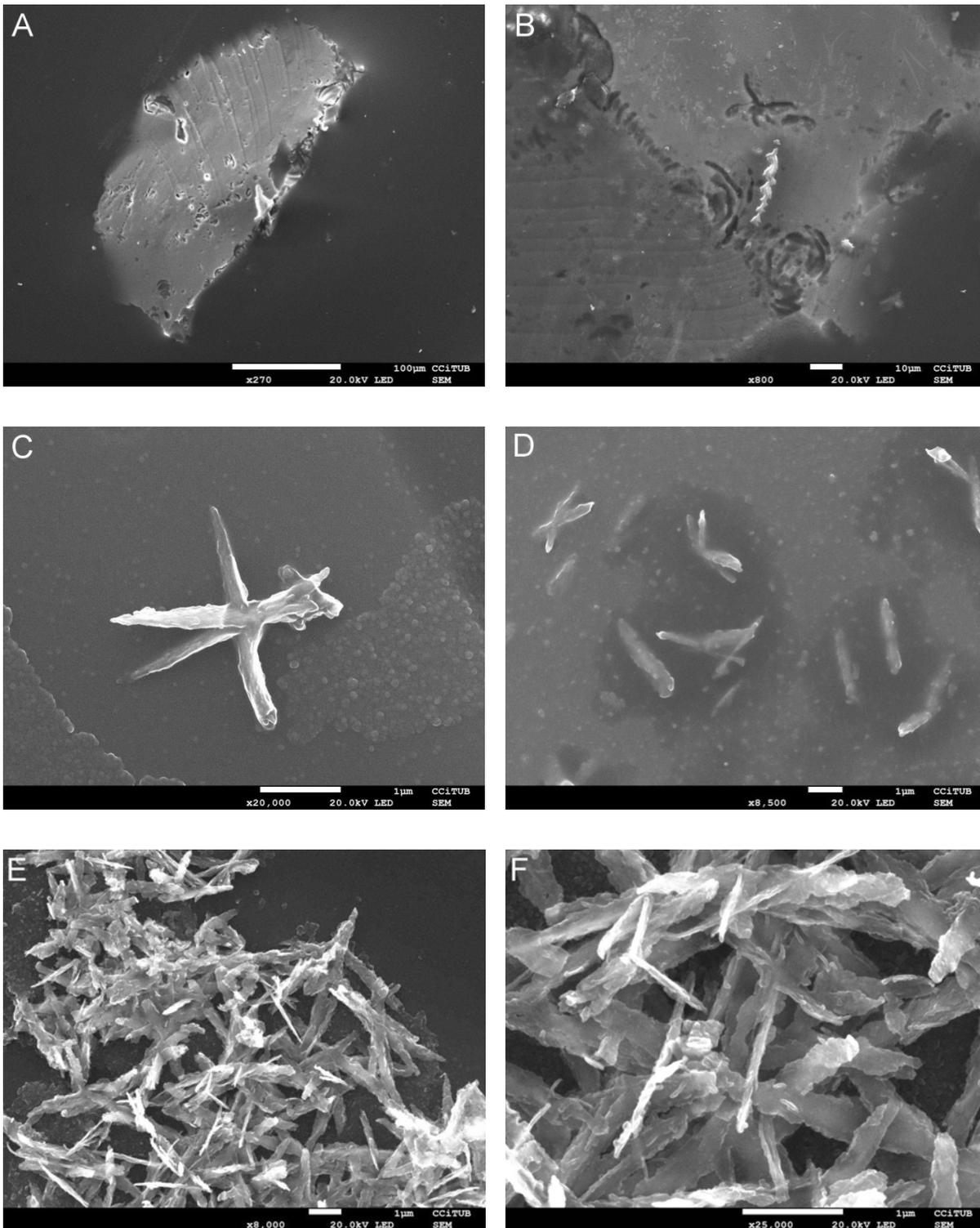


Figure 169 - Images de la surface des grains d'obsidienne altérés en eau ultra-pure pendant 622 jours. L'explication des images est dans le texte.

Par conséquent, les électrons diffusés détectés par EDS proviennent d'une région qui dépasse de quelques ordres de grandeur l'ampleur du faisceau laser, nommée « volume d'interaction » (Danilatos, 1988 ; Zoukel *et al.*, 2013).

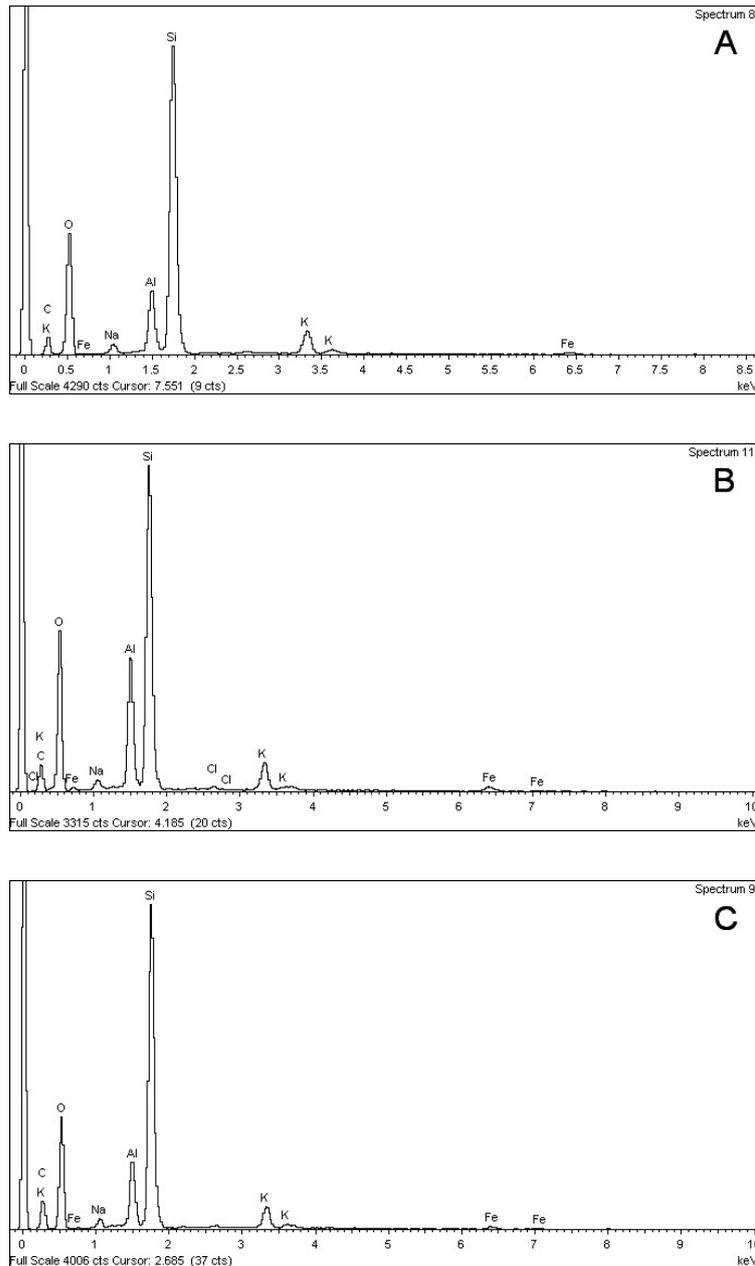


Figure 170 – Spectres prises à la surface des grains d'obsidienne altérés en milieu acide (H₂O ultra-pure) pendant 622 jours. A) Spectre du verre d'obsidienne ; B) Spectre des cristaux aciculaires et en lamelles ; C) Spectre de la surface recouverte par les petites particules.

En conclusion, dans le cas des petits cristaux à la surface des grains altérés d'obsidienne, le signal détecté par le spectroscope est un mélange des électrons diffusés par l'objet ciblé et le matériel qui l'entoure, c'est-à-dire le verre d'obsidienne et les particules déposées à la base des cristaux. Le spectre résultant sera donc une concentration moyenne des éléments présents dans tous ces objets. Pour un MEB de type ESEM (environnementale) l'effet « *skirt* » a une amplitude approximative estimée autour de 100 μm tandis que pour le MEB du type « *Field Emission* » l'amplitude estimée est de quelques micron seulement.

7.5.2. ANALYSE DES LAMES ALTÉRÉES

Plusieurs lames soumises à différents stades d'altération expérimentale ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) et analysées au spectromètre EDS. L'analyse était finalisée à la détection des éventuels effets dus à l'interaction chimique entre le solide et la solution, telles que de traces de dissolution ou la précipitation de phases minérales secondaires.

Six lames ayant subi une altération expérimentale ont été analysées au MEB. Elles représentent deux des plus importantes manifestations du volcanisme ayant lieu en Sicile orientale. Trois lames appartiennent à l'échantillon d'obsidienne **ROC 01**, collecté dans la coulée rhyolitique historique des « Rocche Rosse » dans l'île de Lipari (Îles Éoliennes). Elles font partie d'une série de lames altérées nommée **PD**. Les trois lames restantes appartiennent à l'échantillon **VDB 09**, constitué par la croûte vitreuse d'un dyke affleurant dans la paroi sud-occidentale de la Valle del Bove, située sur le flanc oriental du volcan Etna. Les caractéristiques des toutes les lames examinées au MEB ont été résumées dans le **Tableau 10**.

Les lames ont été analysées au microscope électronique à balayage FEI Quanta 200 géré par le laboratoire UMR 8217 Géosystèmes du CNRS et de l'UFR de Sciences de la Terre de l'Université Lille 1. Les analyses ont été complétées auprès des Centres Científics i Tecnològics de l'Universitat de Barcelone (Espagne) par moyen d'un microscope électronique FEI Quanta 200 du type « *Environmental* » (ESEM) et d'un microscope électronique JEOL JSM-7100F du type « *Field Emission* ». Tous les MEB était équipés d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant des analyses chimiques de type semi-quantitatif.

Nom	Composition	Solution	Rapport S/V	Température d'altération	Jours d'altération
ROC 01 – PD-00	Rhyolite	-	-	-	Non altérée
ROC 01 – PD-07	Rhyolite	H ₂ O	0,5 cm ⁻¹	90°C	1021
ROC 01 – PD-02	Rhyolite	H ₂ O	0,5 cm ⁻¹	90°C	1022
ROC 01 – PD-03	Rhyolite	H ₂ O	0,5 cm ⁻¹	90°C	? (sèche)
VDB 09 – n° 18	Benmoréite	-	-	-	Non altérée
VDB 09 – n° 02	Benmoréite	H ₂ O	0,1 cm ⁻¹	90°C	102
VDB 09 – n° 04	Benmoréite	H ₂ O	0,1 cm ⁻¹	90°C	230
VDB 09 – n° 06	Benmoréite	H ₂ O	0,1 cm ⁻¹	90°C	390

Tableau 10 - Résumé des caractéristiques des lames altérées analysés au MEB et au spectroscopie EDS.

LAMES RHYOLITIQUES ROC 01

Les lames de la série **PD** provenant de l'échantillon **ROC 01** ont subi le même processus d'altération en eau ultra-pure à 90°C pendant 1021 ou 1022 jours, avec un rapport S/V = 0,5 cm⁻¹. La lame PD-03 a été retrouvée complètement sèche à cause de la fermeture défectueuse du réacteur qui a permis l'évaporation de la solution. Elle a subi quand même une altération jusqu'à sa permanence dans la solution. Ensuite la lame a subi probablement une altération en phase de vapeur lorsqu'il y avait encore de la solution dans le flacon. La lame PD-03 a été incluse dans l'analyse au MEB pour comparer les effets de son altération hors protocole avec ceux des lames altérées tout le temps dans l'eau.

Une lame non altérée de la même série sera d'abord analysée, afin de comparer la surface du verre ayant subi l'altération expérimentale à la surface du verre intact.

- **LAME ROC 01 - PD-00** - La lame PD-00 est une lame de l'échantillon ROC 01 qui n'a pas été soumise à aucune altération expérimentale. Elle représente donc un morceau poli du verre d'obsidienne intact. La **Figure 171** montre des images aux électrons secondaires réalisées grâce au MEB à la surface de la lame.

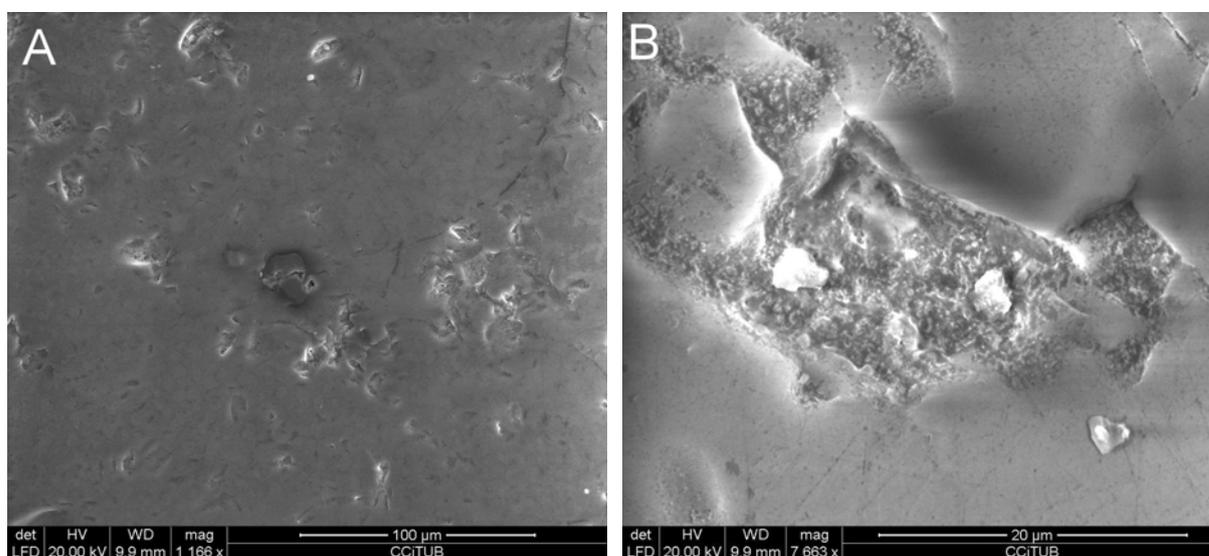


Figure 171 – A) Images aux électrons secondaires de la surface de la lame PD-00 non altérée. Au centre un microlite est visible. B) Détail des cavités présentes à la surface du verre poli.

À un agrandissement de 1100 environ (A), la surface du verre se présente globalement bien homogène, seulement les traces du polissage sont visibles. Au centre de l'image il y a un cristal composé par deux phases qui sera analysée ensuite. L'agrandissement fois 7700 environ (B) met

en évidence des cavités ayant un fond rugueux apparemment recouvert par des grains. Ces structures sont très communes à la surface de la lame.

La **Figure 172** représente deux spectres des éléments détectés par le spectromètre EDS à la surface de la lame. Le spectre A viens du verre intact de la lame tandis que le spectre B a été pris au fond d'une cavité granuleuse.

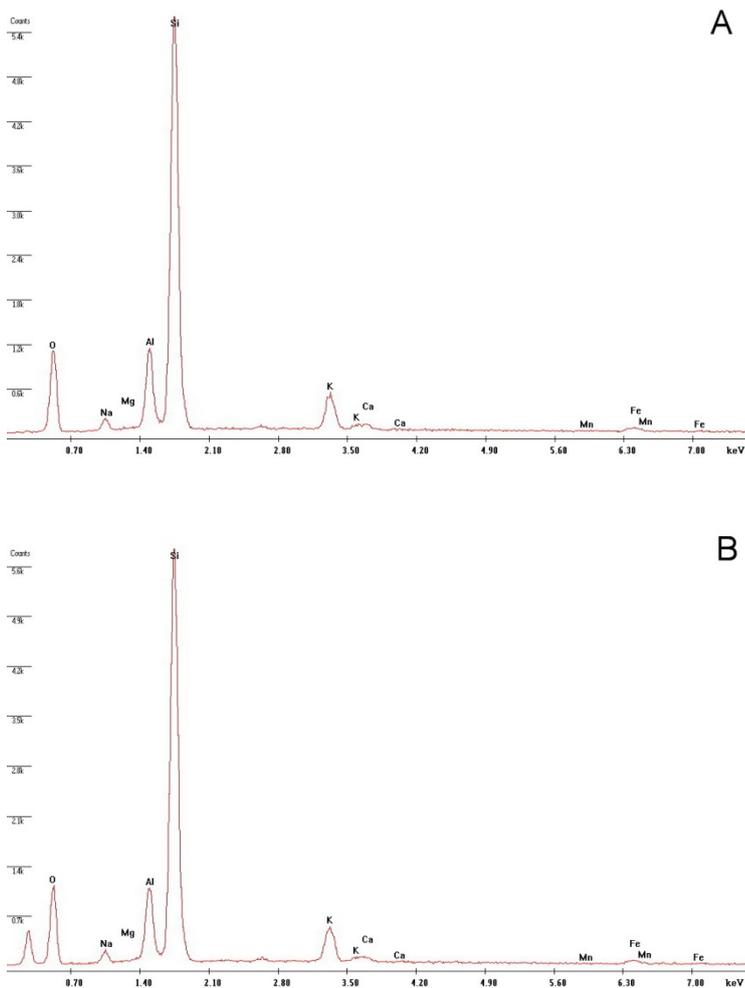


Figure 172 – Spectres EDS prises à la surface de la lame PD-00 non altérée. A) Spectre du verre sain ; B) Spectre pris au fond des cavités granuleuses.

En effet les deux spectres sont équivalents. Les éléments les plus abondants sont le silicium, l'aluminium et le potassium, avec des quantités plus faibles de sodium, calcium et fer. Les deux structures semblent être équivalentes d'un point de vue chimique, mais il faut considérer qu'à un tel agrandissement, l'analyse EDS est sujette à l'effet « *skirt* » qui baisse la résolution du détecteur (Danilatos, 1988). Une des interprétations possibles de ces cavités pourrait être des traces laissées par l'arrachement des éclats de verre pendant le polissage.

Enfin, le **Tableau 11** représente une analyse chimique semi-quantitative de la surface de la lame non altérée, exprimée sous forme de pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TOTAL
% masse	76,28	n.d.	11,49	2,38	0,34	0,31	1,13	1,68	6,37	n.d.	100,00

Tableau 11 – Composition semi-quantitative de la surface vitreuse intacte de la lame d'obsidienne PD-00 non altérée. Analyse réalisée avec le spectromètre EDS et exprimée en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, n.d. = non détecté.

• **LAME ROC 01 - PD-07** - Au microscope électronique à balayage à faible agrandissement, la lame d'obsidienne montre une texture microlitique commune à toutes les lames de la série PD. Elle est composée par une pâte vitreuse homogène contenant des nombreux microlites dispersés dans la masse (**Figure 173**). Les microlites sont visibles aussi dans la lame non altérée PD-00, donc ils ne sont pas un produit de l'altération expérimentale. La texture est visible dans la **Figure 173 A**, réalisée aux électrons rétrodiffusés (BSE) à un agrandissement fois 50.

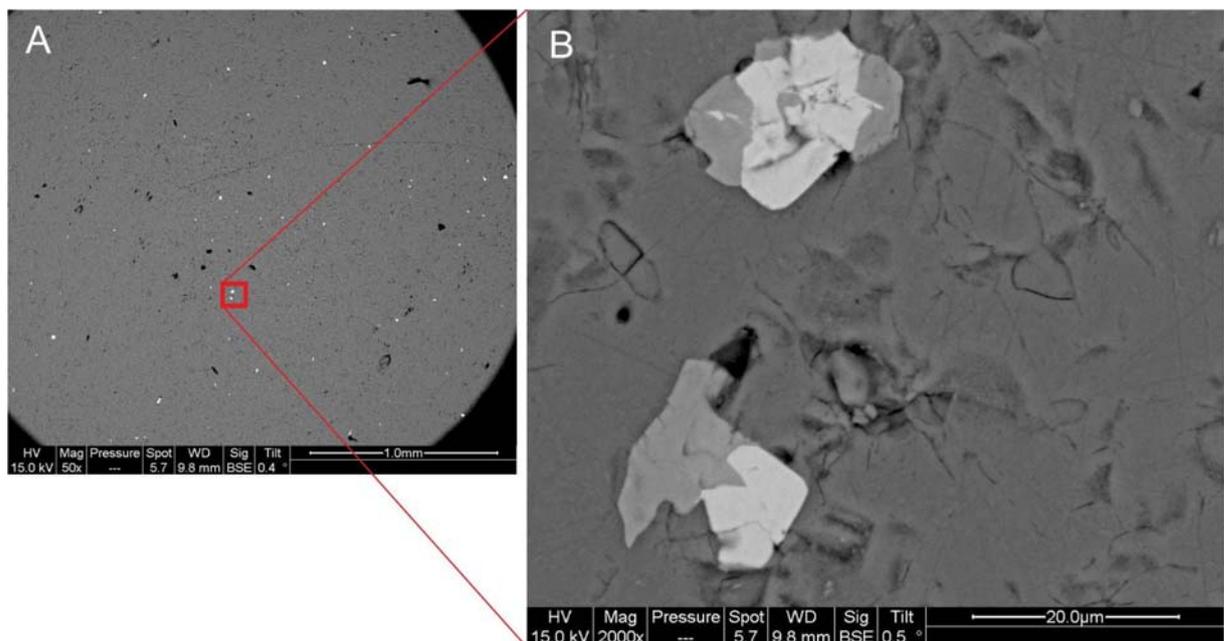


Figure 173 – A) Image aux électrons rétrodiffusés (BSE) de la surface de la lame PD-07. L'échantillon montre une texture microlitique constituée par des microlites (en blanc dans la photo) préexistants à l'altération des lames, dispersés dans une pâte foncée. B) Image aux électrons rétrodiffusés. Deux microlites sont visibles.

L'analyse chimique globale de la lame, relevée par le spectroscope EDS sur une surface elliptique de $2,4 \times 1,8$ mm environ, a produit le spectre de la **Figure 174** et l'analyse du **Tableau 12** (données exprimées en pourcentage pondéral des oxydes principaux). Sur la base de ces résultats, à travers le diagramme TAS (« *Total-Alkali versus Silica* ») (Le Bas *et al.*, 1992) on peut classer la roche formant l'échantillon ROC 01 comme une rhyolite, en accord avec les données de la littérature géologique.

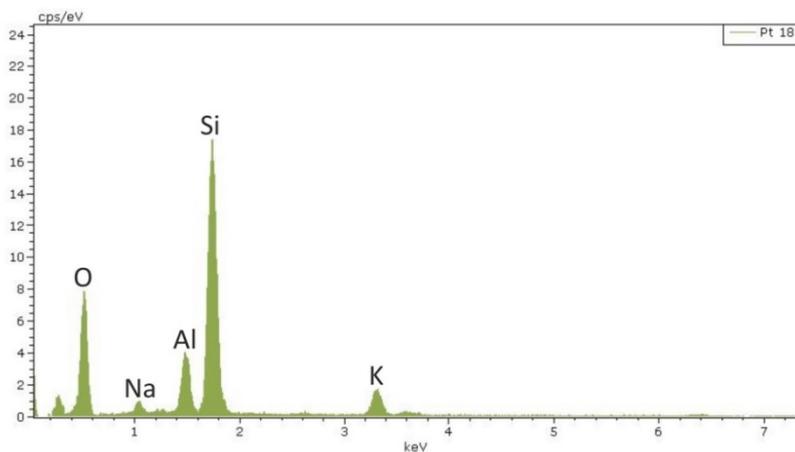


Figure 174 – Spectre de la surface de la lame d’obsidienne PD-07 relevée par le spectroscope EDS sur une surface elliptique de 2,4 x 1,8 mm environ.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₄	Cl	TOTAL
% masse	74,13	0,13	13,18	1,96	<0,1	0,24	0,50	2,28	6,97	0,13	<0,1	0,31	100,00

Tableau 12 - Analyse élémentaire semi-quantitative de la surface de la lame d’obsidienne PD-07 relevée par le spectroscope EDS sur une surface elliptique de 2,4 x 1,8 mm environ.

La Figure 175 représente la surface de la lame PD-07 réalisé aux électrons secondaires, sensibles au relief de la surface de l’échantillon.

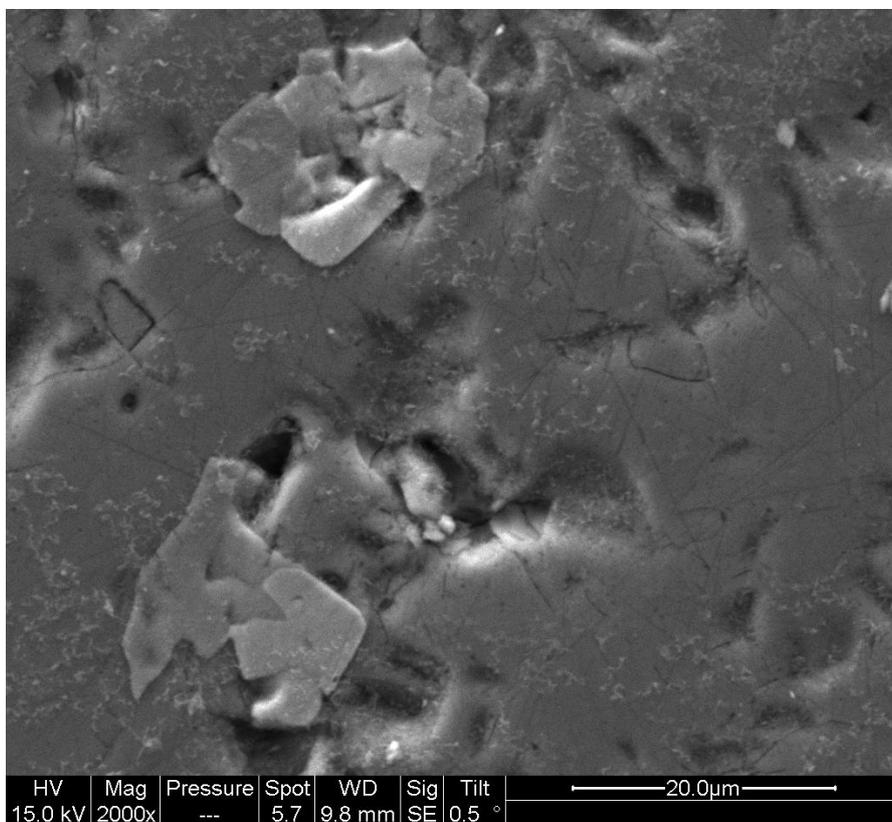


Figure 175 – Image aux électrons secondaires, réalisée grâce au MEB à la surface de la lame altérée PD-07 à un agrandissement fois 2000. Les petites particules d’origine secondaires déposées à la surface de la lame sont visibles. Les particules recouvrent en manière discontinue soit la pâte, soit les microlites. Image équivalente à la Figure 173 B.

L'image montre que la surface de la lame est recouverte par des particules à forme de vermicules ayant une dimension de 1 – 2 μm . Les mêmes particules sont invisibles dans la **Figure 173 B**, qui montre le même secteur de la lame photographiée aux électrons rétrodiffusés. À la surface de la lame PD-07 les particules sont distribuées de manière discontinue, mais elles s'étendent soit sur la pâte soit sur les microlites. Il s'agit vraisemblablement des minéraux secondaires qui se sont formés grâce à l'interaction entre la lame et la solution, et précipités à la surface de la lame pendant la durée expérimentale d'altération.

- **LAME ROC 01 – PD-02** - La lame d'obsidienne PD-02 provient du même échantillon que la lame PD-07 et les deux lames sont tout à fait équivalentes d'un point de vue pétrographique. Les images prises au MEB montrent en effet une texture microlitique tout à fait similaire à celles de la lame PD-07, avec des microlites ayant une dimension de 10 à 20 μm dispersés dans la masse vitreuse. La pâte a une composition riche en silice, avec un faible teneur en alcalins tandis que les microlites montrent une double composition d'oxydes de fer et de silicates.

Les deux lames ont subi le même procédé d'altération dans l'étuve. Cependant, des différences peuvent être mises en évidence parmi les effets de l'altération expérimentale. La **Figure 176** est une photographie de la surface de la lame PD-02 agrandi presque 1900 fois.

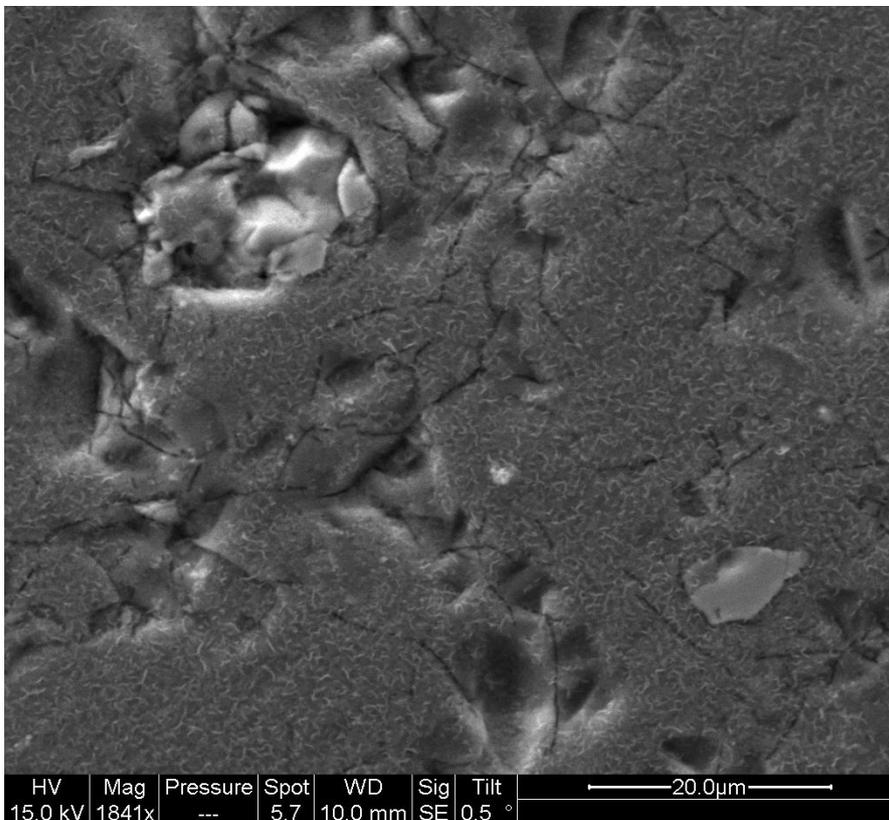


Figure 176 – Image aux électrons secondaires de la lame altérée PD-02. La surface de la lame est recouverte en manière homogène par des particules de 1 ou 2 μm environ. La couverture de particules secondaires est presque absente au-dessus des microlites.

C'est une image aux électrons secondaires c'est-à-dire sensibles aux reliefs de la surface de la lame. L'image met en évidence la présence de particules d'origine secondaire en forme de vermicules ayant une dimension de 1 ou 2 μm environ, tout à fait similaires à celles de la lame PD-07 (Figure 175). Cependant, on peut observer une distribution différente des particules à la surface de l'échantillon. En premier lieu, le nombre de particules est beaucoup plus important, en deuxième lieu leur distribution est homogène et continue en correspondance de la pâte, mais presque absente au-dessus des microlites.

La lame PD-02 a également été analysée au MEB du type « *Field Emission* » de l'Université de Barcelone, capable d'un agrandissement jusqu'à fois 80 000. L'appareil a permis d'observer de manière détaillée la structure des particules déposées sur la lame pendant l'altération expérimentale, et de réaliser des analyses chimiques semi-quantitatives. La lame est recouverte par une couche de petits minéraux de probable origine secondaire, précipités pendant la phase d'altération dans l'étuve (Figure 177). La distribution des cristaux est homogène mais discontinue, en effet il y a des zones prives de dépôts secondaires où le verre d'obsidienne est visible. Ces zones ont été interprétées comme des rayures à la surface de la lame qui ont emporté les produits de la minéralisation secondaire.

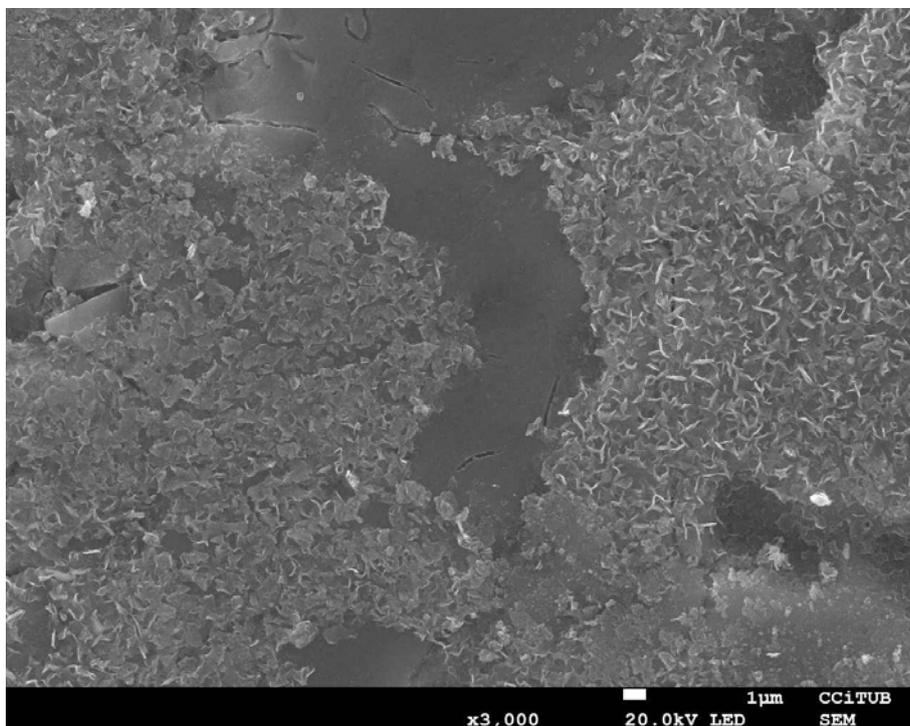


Figure 177 – Image aux électrons secondaires de la surface de la lame PD-02 à un agrandissement fois 3000.

La Figure 178 montre deux images des particules déposées à la surface de la lame PD-02. La précipitation des particules semble avoir lieu selon deux mécanismes différents. Le premier type

de minéralisation est composé par un grand nombre de lamelles de forme polygonale très irrégulière, souvent courbes, ayant une longueur moyenne de 1 ou 2 μm environ (Figure 178 A).

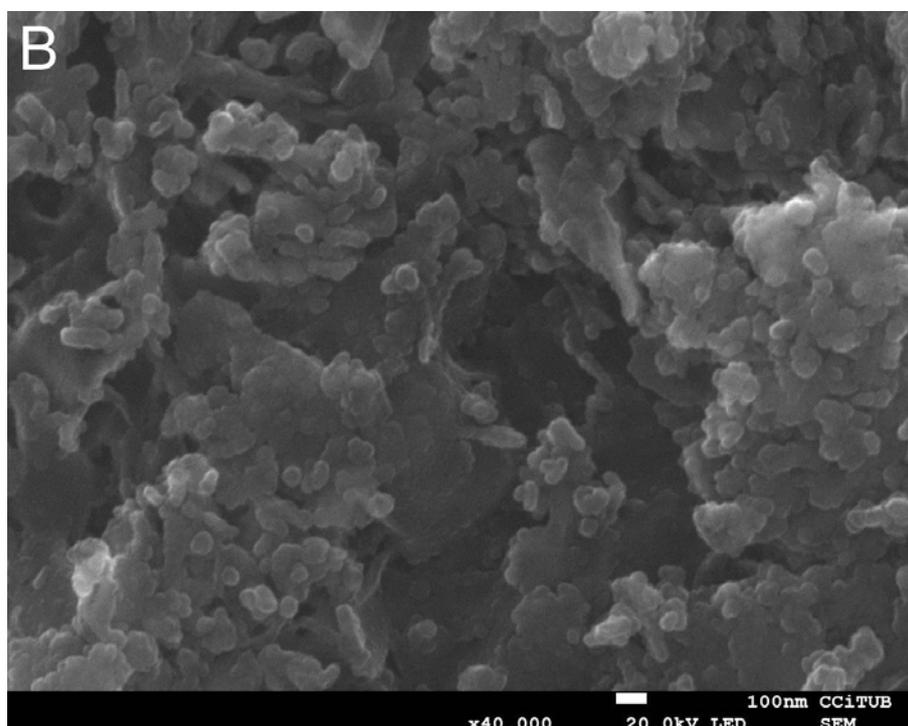
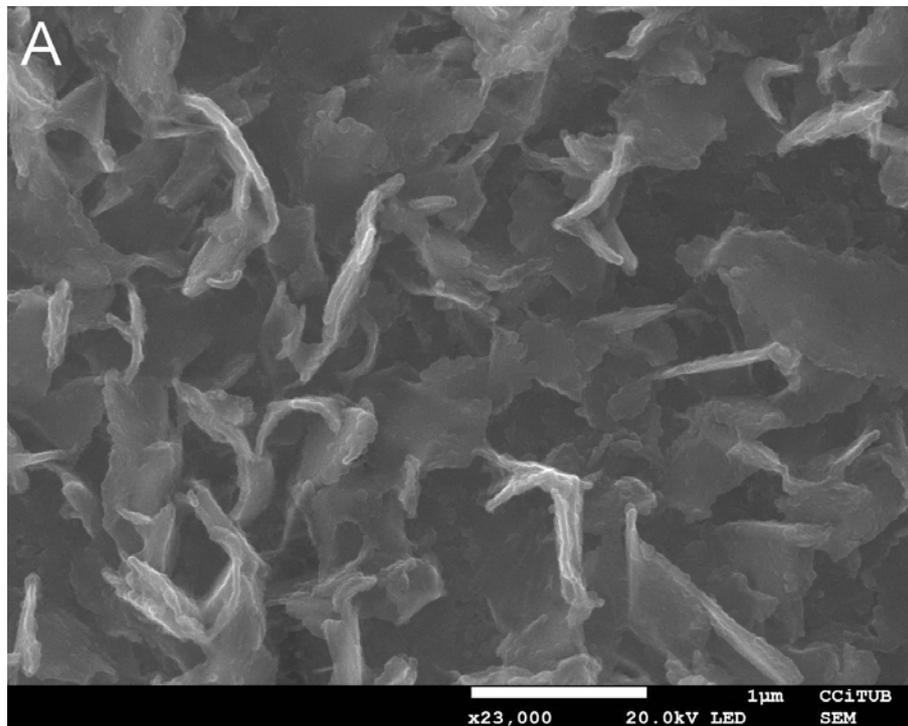


Figure 178 – Deux images aux électrons secondaires montrant les deux types de minéralisations secondaires observées à la surface de la lame PD-02.

Ces lamelles ont une disposition très chaotique et sont associées à des cristaux allongés et courbes ayant la même longueur moyenne, qui présentent une teinte légèrement plus claire soit aux images aux électrons rétrodiffusés soit aux électrons secondaires. Le deuxième type de minéralisation est

composé par des minuscules grains sphéroïdaux ayant des dimensions de l'ordre de 100 nm, qui recouvrent ou sont mélangées aux lamelles déjà décrites (Figure 178 B).

Sur la base des observations effectuées au MEB, la minéralisation sous forme de lamelles constitue la portion la plus superficielle des minéraux secondaires déposés sur la lame. En fait elle représente la couche immédiatement visible à la surface de la lame (Figure 176). Par contre, les grains représentent une minéralisation plus profonde, en contact avec la surface du verre d'obsidienne. Les rapports réciproques entre les deux types de minéralisation sont visibles dans la Figure 179, montrant les grains en contact direct avec le verre et surmontés par des lamelles dans la partie gauche de l'image. Des rapports similaires entre les deux minéralisations sont visibles en Figure 180. Il s'agit d'une image prise en correspondance du bord d'une rayure nette à la surface de la lame, agrandie fois 19 000. La partie droite de l'image représente une portion recouverte par les particules secondaires (à droite), tandis qu'à gauche il y a l'affleurement du verre d'obsidienne à cause de l'enlèvement de la minéralisation déposée sur la lame. La Figure 180 A a été réalisée aux électrons rétrodiffusés, sensibles à la différence de contraste du poids atomique des éléments présents dans l'échantillon.

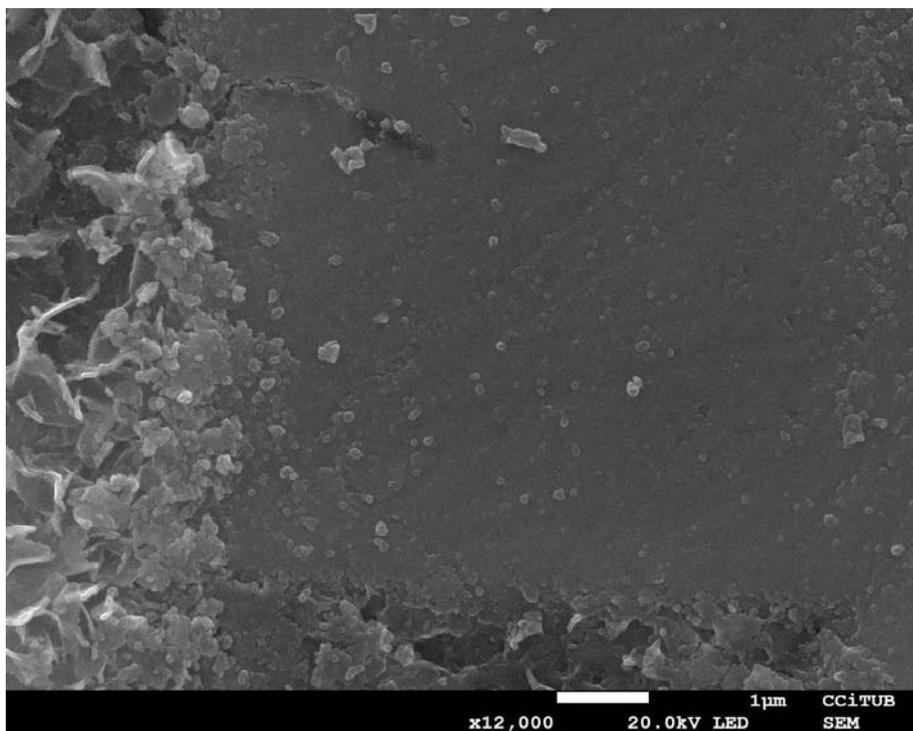


Figure 179 – Image de la surface de la lame PD-02 aux électrons secondaires. Sur le côté gauche de l'image des grains déposés en contact avec le verre d'obsidienne sont visibles. Ils sont surmontés par une couche de lamelles.

L'observation au MEB met en évidence une faible différence de contraste entre la minéralisation secondaire et le verre d'obsidienne. Cela peut signifier que les deux parties de la lame sont constituées en grande partie par les mêmes espèces atomiques, et que la minéralisation secondaire s'est mise en place au dépend d'une dissolution incongruente du verre. La Figure 180 B est la même

image obtenue en électrons secondaires, qui sont plus sensibles au relief de la surface. Ce type d'image est adapté pour mettre en évidence les transformations géométriques entre les différentes minéralisations déposées à la surface de la lame. En particulier, il est ainsi possible d'observer que la minéralisation sous forme de petits grains se trouve en contact du verre, et que les lamelles s'y sont déposées au-dessus.

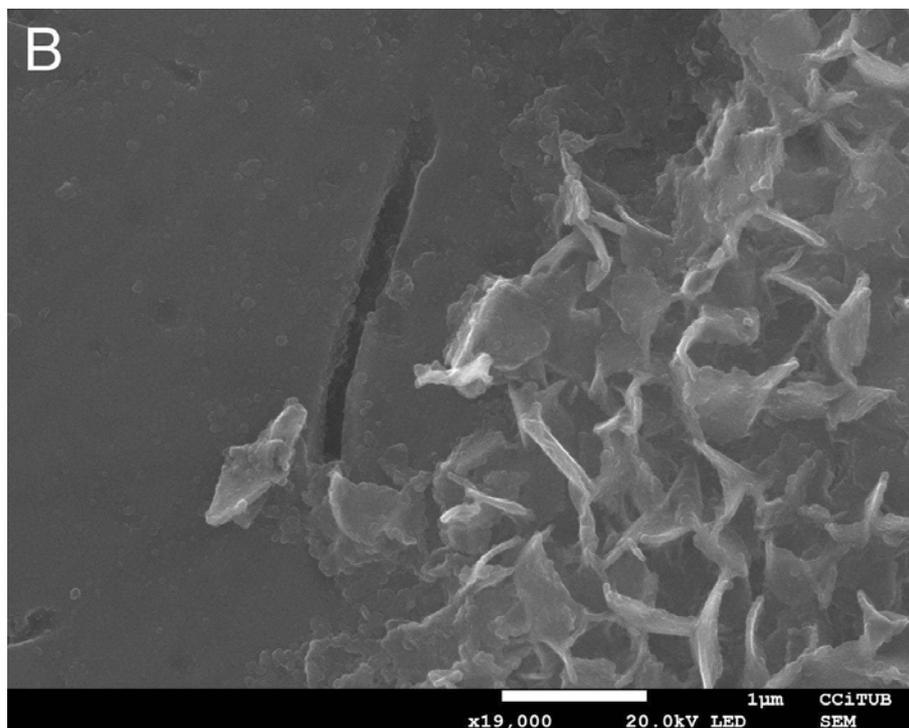
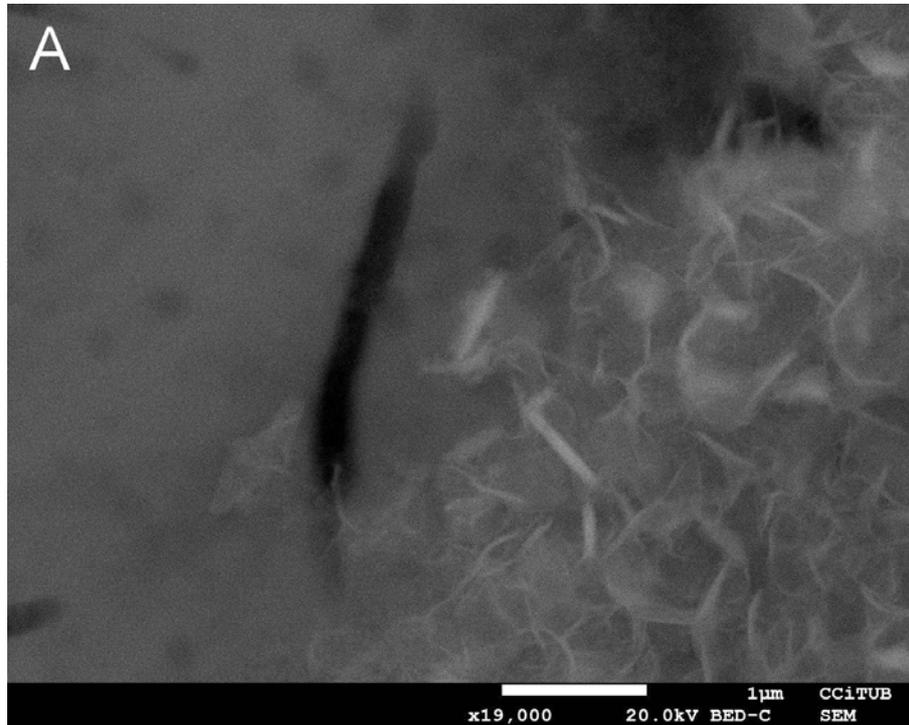


Figure 180 – Images de la lame PD-02 en correspondance de la limite d'une zone recouverte par la minéralisation secondaire. A) Image rétrodiffusée. B) Image électrons secondaires.

Des analyses chimiques semi-quantitatives ont été réalisées sur la lame PD-02. De nombreuses analyses réalisées sur la minéralisation secondaire et sur le verre affleurant ont toujours donné le même type de spectre, dont un exemple est présenté (Figure 181). L'uniformité des différents spectres est en accord avec le faible contraste entre les minéraux secondaires et le verre dans les images par électrons rétrodiffusés. Cependant, il faut tenir compte d'une faible résolution des analyses par EDS obtenues à fort grossissement à cause notamment de l'effet « skirt » (Danilatos, 1988). L'analyse semi-quantitative relative au spectre de la Figure 181 est indiquée dans le Tableau 13.

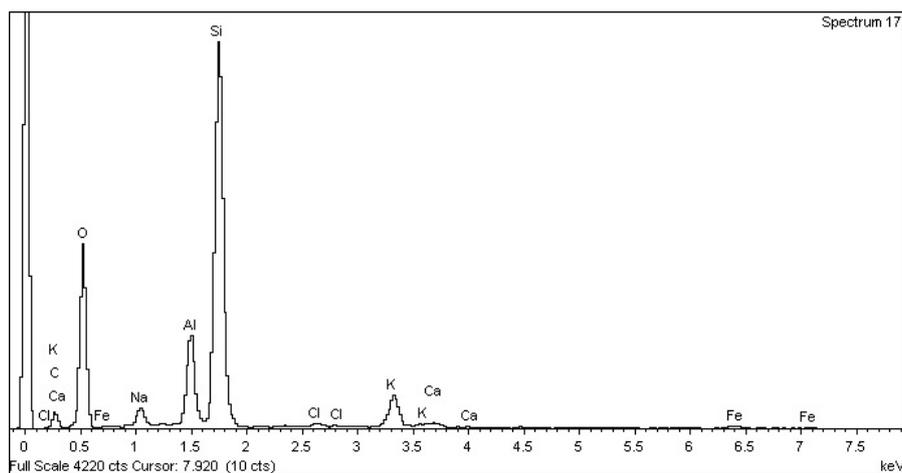


Figure 181 – Spectre EDS concernant la minéralisation secondaire déposée à la surface de la lame PD-02.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TOTAL
% masse	75,18	n.d.	14,25	1,29	n.d.	n.d.	0,85	3,54	4,89	n.d.	100,00

Tableau 13 – Analyse semi-quantitative des éléments détectés par le spectromètre EDS en correspondance de la minéralisation secondaire présente à la surface de la lame PD-02. La teneur des éléments est exprimée en pourcentage pondéral des oxydes, n.d. = non détecté.

• **LAME ROC 01 – PD-03** - La lame PD-03 est équivalente d'un point de vue pétrographique aux lames PD-07 et PD-02 précédemment décrites ; elle a en outre subi le même processus d'altération expérimentale. Mais au contraire des autres lames, elle a été retrouvée complètement sèche à la sortie de l'étuve à cause de l'évaporation totale de la solution contenue dans le réacteur. La lame a subi une altération dans la solution jusqu'au moment où elle s'est retrouvée hors de l'eau mais sur le panier dans un milieu humide. Ensuite elle a probablement interagi avec la phase vapeur contenue dans le réacteur jusqu'à l'évaporation totale de la solution. La durée et la modalité de l'altération de cette lame est donc non déterminée. La lame PD-03 a été analysée au MEB de l'Université de Lille 1 afin de mettre en évidence des différences éventuelles entre les effets de son altération et ceux des lames ayant subi une altération dans l'eau.

La **Figure 182** est une image en électrons secondaires de la surface de la lame PD-03 agrandi 600 fois. La surface de la lame est recouverte de particules secondaires apparemment similaires à celles des lames PD-07 et PD-02. Les particules forment une couverture homogène, mais il y a des larges zones ayant un contour irrégulier où le dépôt des particules n'a pas eu lieu. Les images en électrons rétrodiffusés réalisées dans la même région de la **Figure 182** montrent que le verre d'obsidienne est très homogène du point de vue de la composition chimique. En conclusion, le dépôt des particules secondaires est un phénomène qui ne semble pas dépendre de la composition chimique de la surface de la lame.

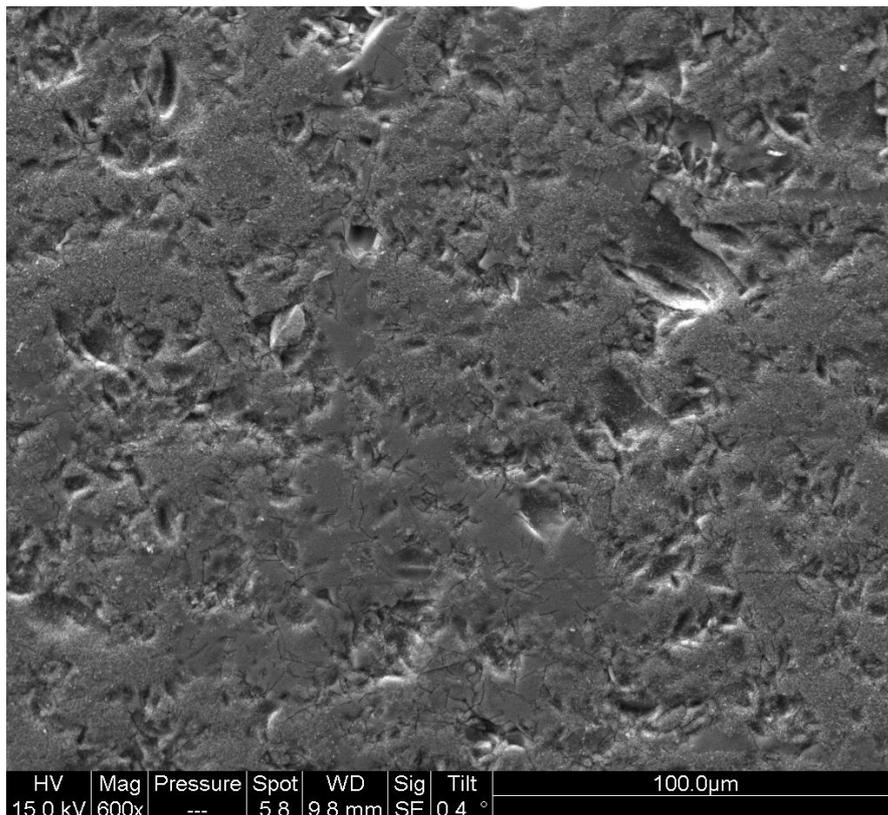


Figure 182 - Image aux électrons secondaires de la surface de la lame d'obsidienne PD-03, trouvée complètement sèche dans son réacteur à la sortie de l'étuve. La durée de l'altération est donc indéterminée. Des particules secondaires égales à celles déjà observées dans les autres lames de la série PD sont visibles. La lame présente des larges parties de la surface ayant un contour irrégulier où les particules sont absentes.

LAMES TRACHYANDÉSITIQUES VDB 09

Ces lames proviennent de l'échantillon **VDB 09**, constitué par la croûte vitreuse d'un dyke affleurant sur le volcan Etna. Les lames de cette série ont été altérées en eau ultra-pure à 90°C, avec un rapport S/V de 0,1 cm⁻¹. L'altération s'est déroulée selon trois échelons temporels ayant une durée de 102, 230 et 390 jours respectivement. Les lames sélectionnées pour l'analyse au MEB représentent toutes les étapes de l'altération expérimentale. Une lame non altérée de la même série sera d'abord analysée, afin de comparer les caractéristiques du verre intact aux effets de l'altération expérimentale.

• **LAME VDB 09 n° 18** - La **Figure 183** est une image en électrons secondaires de la surface de la lame VDB 09 n° 18, qui n'a pas été soumise à aucune altération expérimentale. La surface est constituée d'un verre volcanique intact et sans aucune trace d'altération. La composition chimique de la surface de la lame est très homogène, en effet les images en électrons rétrodiffusés n'ont pas mis en évidence un contraste imputable à une variation de composition chimique.

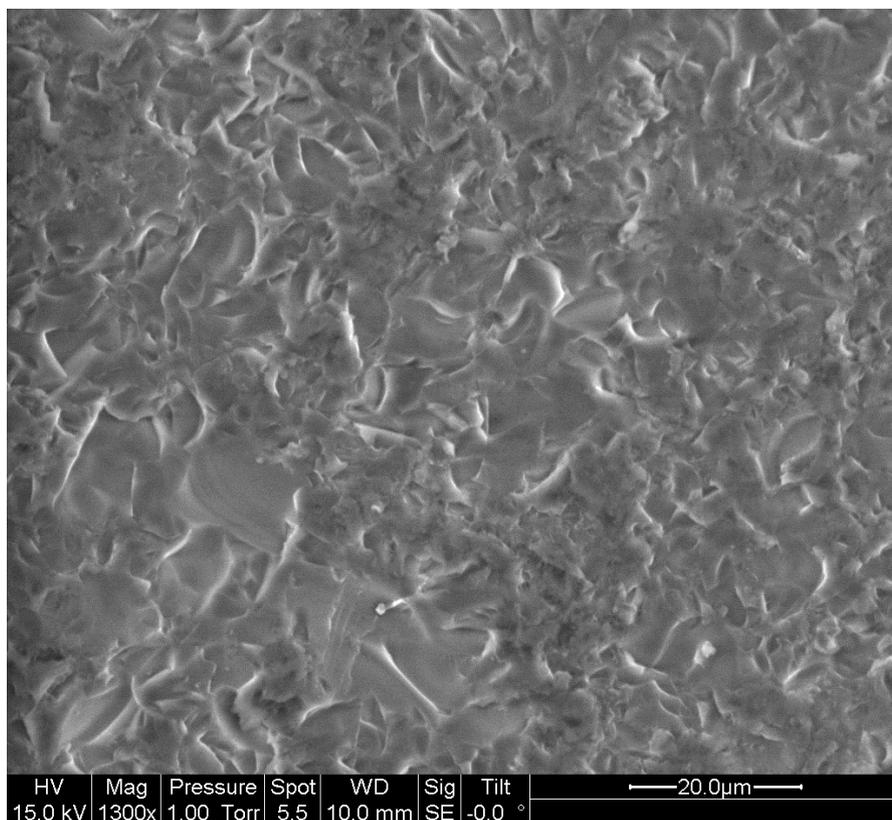


Figure 183 – Image aux électrons rétrodiffusés de la surface de la lame non altérée VDB 09 n° 18, agrandi 1300 fois. La surface est formée par du verre frais montrant les nombreuses traces des éclats arrachés pendant le polissage de la lame.

La lame a été polie avec de la poudre abrasive de carbure de silicium grain 600, en conséquence sa surface est recouverte par les cavités laissées par les éclats arrachés pendant le polissage.

La composition chimique globale de la surface de la lame a été analysée par EDS dans plusieurs points qui ont donné des résultats tout à fait équivalents. L'analyse chimique du verre non altéré du dyke, relevé sur une surface rectangulaire de $80 \times 50 \mu\text{m}$ environ, a fourni le spectre de la **Figure 184** et les teneurs indiquées dans le **Tableau 14**, exprimées sous forme de pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs.

L'élaboration des données chimiques obtenues par EDS a permis de classer la roche du dyke à travers le diagramme TAS (« *Total-Alkali versus Silica* ») pour la classification des roches volcaniques (Le Bas *et al.*, 1992). Il s'agit d'une benmoréite, c'est-à-dire du terme sodique des trachyandésites ($[\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}] [\% \text{ massique}] > 2,0$), membres intermédiaires de la série des roches volcaniques moyennement alcalines ou transitionnelles. Ce résultat, concernant la croûte vitreuse du dyke

VDB 09, est à comparer aux résultats des analyses chimiques ICP-MS référées à la roche microcristalline de la partie interne du dyke.

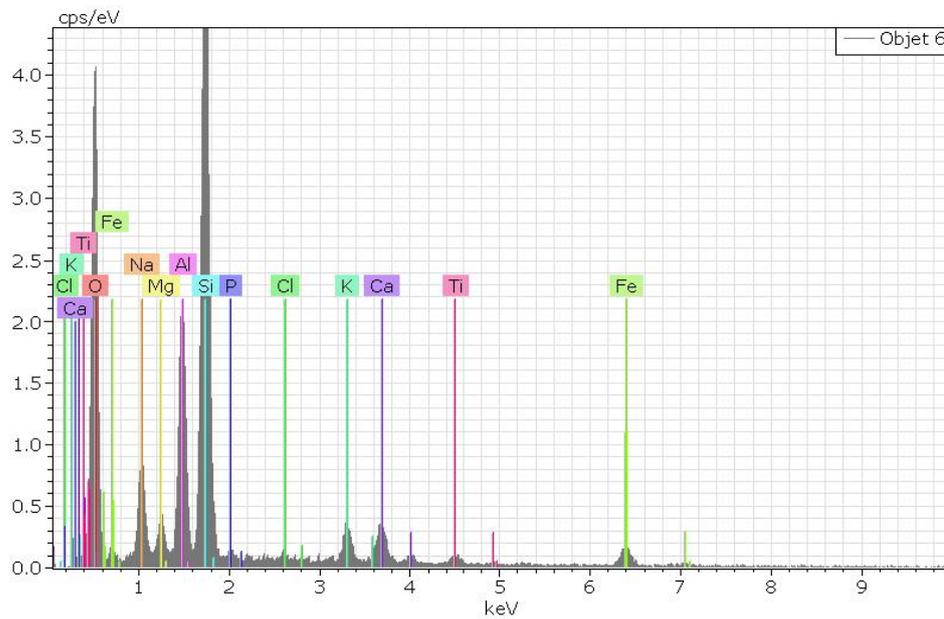


Figure 184 – Spectre EDS de la surface de la lame VDB 09 n° 18, constituée par du verre sain non altéré.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	TOTAL
% masse	53,51	2,04	16,77	9,25	2,00	5,87	6,27	3,36	0,38	0,56	100,01

Tableau 14 – Analyse chimique semi-quantitative de la surface de la lame VDB 09 n° 18 non altérée, exprimée en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs.

• **LAME VDB 09 n° 02** - La lame VDB 09 n° 02 a été soumise à une altération dans l'eau ultrapure à 90°C pendant 102 jours. L'analyse au MEB de la surface de la lame a mis en évidence une texture microlitique constituée par des microlites très allongés dispersés dans la pâte vitreuse. Ils ont des dimensions de l'ordre de 100 µm et montrent une orientation préférentielle qui témoigne de l'existence d'un flux dans le magma pendant l'intrusion du dyke. La plus part des microlites sont vraisemblablement de germes des phénocristaux de plagioclases « congelés » par l'augmentation de la viscosité à la suite du refroidissement du magma.

Une analyse chimique de la surface de la lame a été réalisée par EDS sur une surface de 3 mm² environ. Les résultats de l'analyse sont indiqués dans le spectre de la [Figure 185](#) et le [Tableau 15](#). Par rapport au verre sain, la surface de cette lame montre une diminution de la teneur de la silice, des alcalins et du calcium, ainsi qu'une augmentation de l'aluminium et du fer.

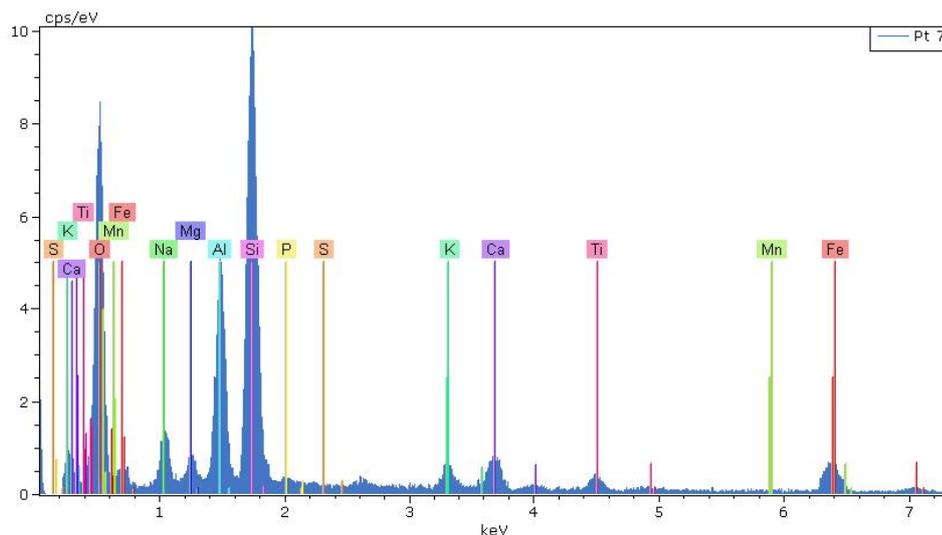


Figure 185 – Spectre EDS de la surface de la lame VDB 09 n° 02, altérée en eau ultra-pure à 90°C pendant 102 jours.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TOTAL
% masse	49,07	2,47	18,71	16,13	0,25	1,99	4,05	4,51	1,97	0,84	99,99

Tableau 15 – Analyse chimique semi-quantitative de la surface de la lame altérée VDB 09 n° 02, identifiée par EDS.

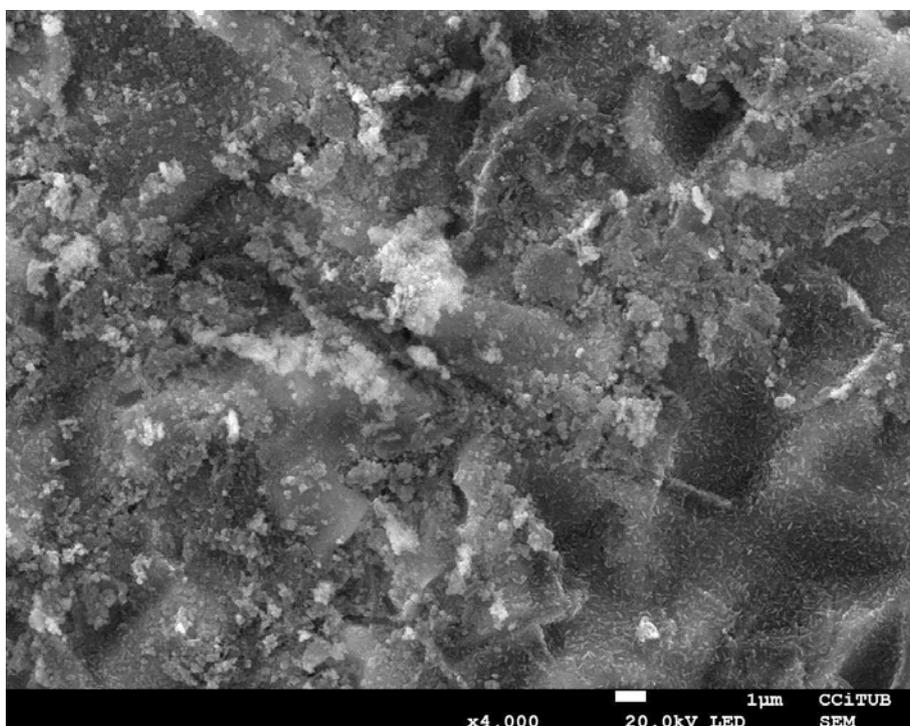


Figure 186 – Image en électrons secondaires de la surface de la lame VDB 09 n° 02 agrandie 4 000 fois.

La lame altérée VDB 09 n° 02 a été analysée à l’Université de Barcelone. L’examen des images en électrons secondaires de la surface de la lame ont mis en évidence la présence d’une quantité

importante de phases secondaires déposées à la surface de l'échantillon, ayant par contre une distribution non uniforme.

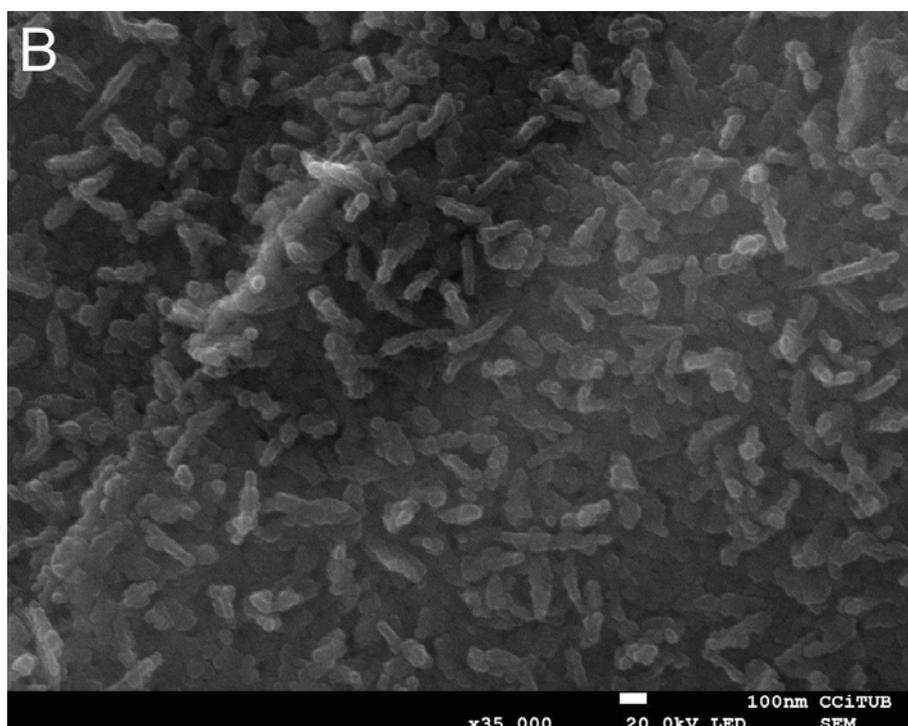
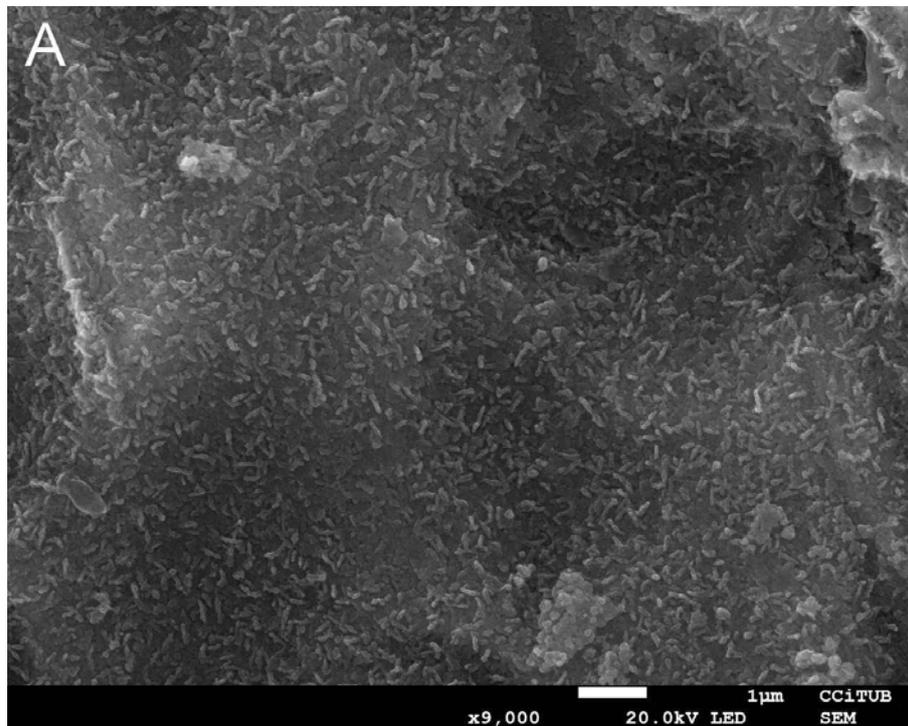


Figure 187 – Images aux électrons secondaires de la surface de la lame altérée VDB 09 n° 02 montrant la couverture homogène de minéraux secondaires. A) Agrandissement 9 000 fois. B) Agrandissement 35 000 fois.

La grande partie d'entre eux forme une couverture homogène de particules minuscules, mais une minéralisation sous forme d'incrustations plus claires, distribuées selon des tâches irrégulières de quelques microns de largeur, est aussi visible (Figure 186). Les particules ont la forme de petits

bâtons allongés ayant une longueur moyenne de 0,3 – 0,4 nm environ, disposés en manière chaotique. Elles forment une couverture homogène qui s'étend sur le relief et dans les cavités présentes à la surface de la lame, en cachant le verre (Figure 187 A). L'observation à fort agrandissement des bâtonnets met en évidence des structures plus ou moins arrondies. Aucun habitus cristallin qui puisse conduire à une identification des minéraux a été identifié (Figure 187 B).

- **LAME VDB 09 n° 04** - La lame n° 04 représente l'échelon temporel intermédiaire de l'altération expérimentale subie par les lames de l'échantillon VDB 09. Elle est restée 230 jours dans l'étuve. La surface de la lame a été analysée par EDS couplé au MEB de l'Université Lille 1. La Figure 188 représente le spectre réalisé à partir des données de l'analyse EDS tandis que les teneurs des éléments chimiques détectés à la surface de la lame sont indiqués dans le Tableau 16. La comparaison entre la composition chimique du verre de cette lame et celui de lame non altérée du départ (lame VDB 09 n° 18) confirme la tendance remarquée pour la lame n° 02 : les analyses mettent ainsi en évidence une perte généralisée du silicium et des alcalins contre une augmentation de l'aluminium, du titane et du fer.

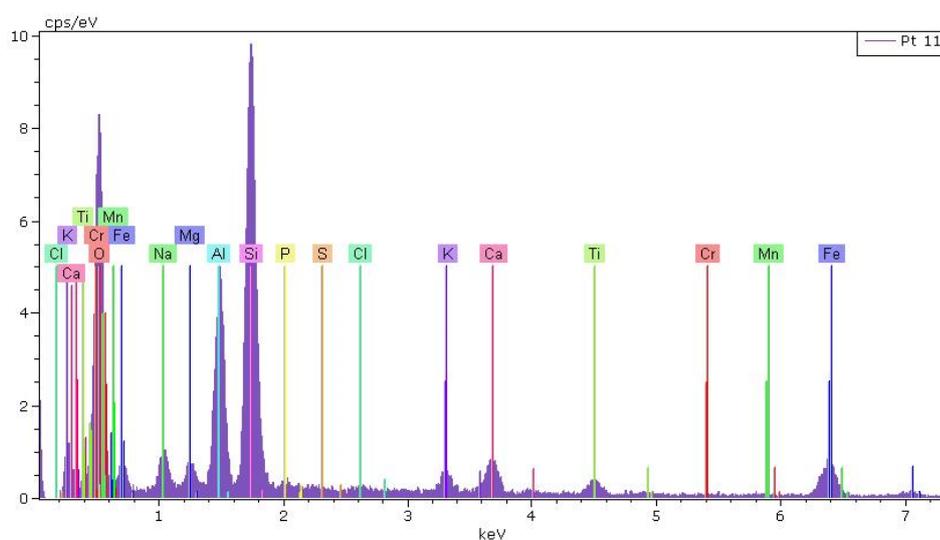


Figure 188 – Spectre EDS à la surface de la lame VDB 09 n° 04, altérée en eau ultra-pure à 90°C pendant 230 jours.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr	Cl	TOTAL
% masse	46,72	2,67	18,35	19,36	0,25	1,73	4,30	3,35	2,07	0,78	0,16	0,23	100,00

Tableau 16 – Analyse chimique semi-quantitative de la surface de la lame VDB 09 n° 04 effectuée sur une surface de 0,9 mm² environ.

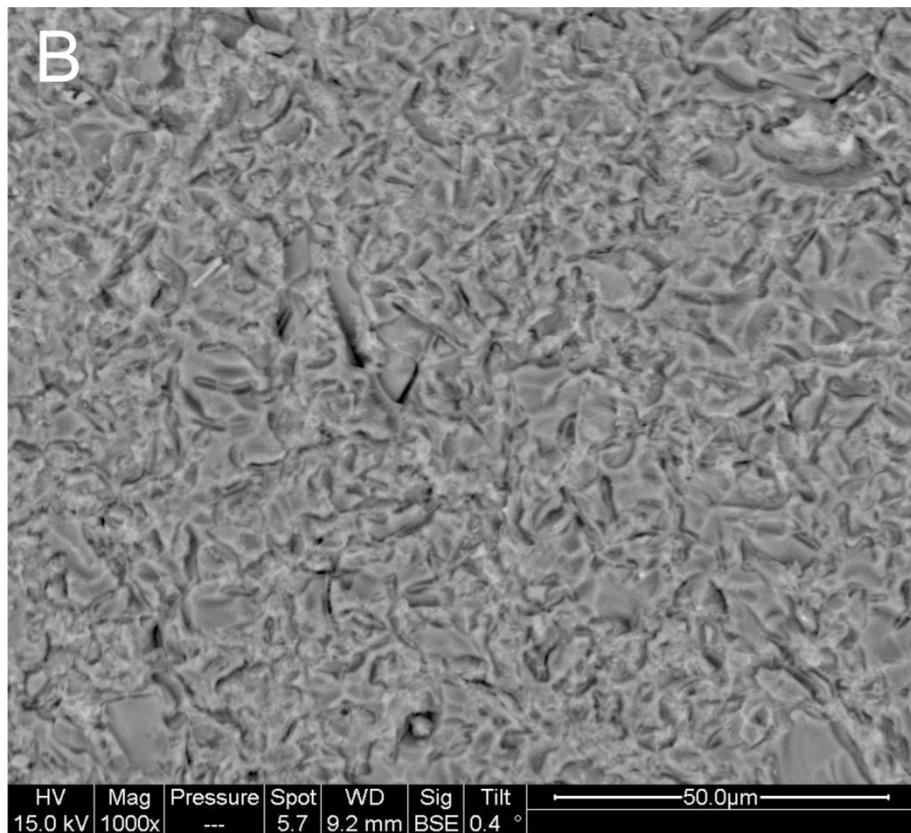
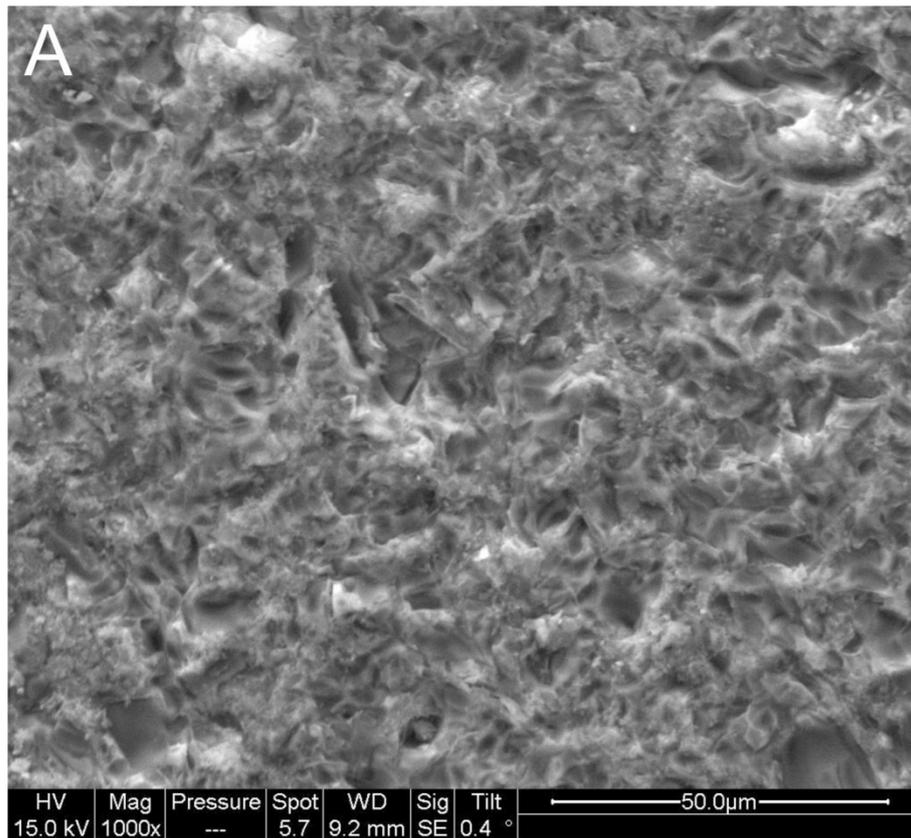


Figure 189 – Images au MEB de la surface de la lame VDB 09 n° 04. A) Image aux électrons secondaires. B) Image aux électrons rétrodiffusés.

Malgré une durée d'altération plus importante, la lame n° 04 montre des effets d'altération comparables à ceux observés sur la lame n° 02. Les images en électrons secondaires réalisées à un

grandissement de 1000 montrent la présence d'une quantité importante de petits grains déposés à la surface de la lame (Figure 189 A). La distribution des particules est plutôt irrégulière et apparemment concentrée sur les portions en relief. Des minéralisations ayant l'aspect de tâches plus claires et des dimensions de quelques microns sont aussi visibles. La même image réalisée en électrons rétrodiffusés (Figure 189 B) met en évidence une absence de contraste et donc une homogénéité presque complète de la surface de la lame au niveau de la composition chimique. Donc la couleur claire d'une partie des phases secondaires visible dans les images en électrons secondaires n'est pas liée à une différence de composition.

• **LAME VDB 09 n° 06** - La lame n° 06 représente l'échelon à plus long terme de la série de lames de verre tirées de l'échantillon VDB 09 et soumises à une altération expérimentale. Elle est restée dans l'étuve à une température de 90°C pendant 390 jours.

Une analyse a été réalisée sur la lame par EDS sur une surface de 100×80 µm. Elle a fourni le spectre présenté Figure 190. Les résultats de l'analyse chimique semi-quantitative sont présentés dans le Tableau 17. Les données sont exprimées en pourcentage pondéral d'oxydes des éléments majeurs.

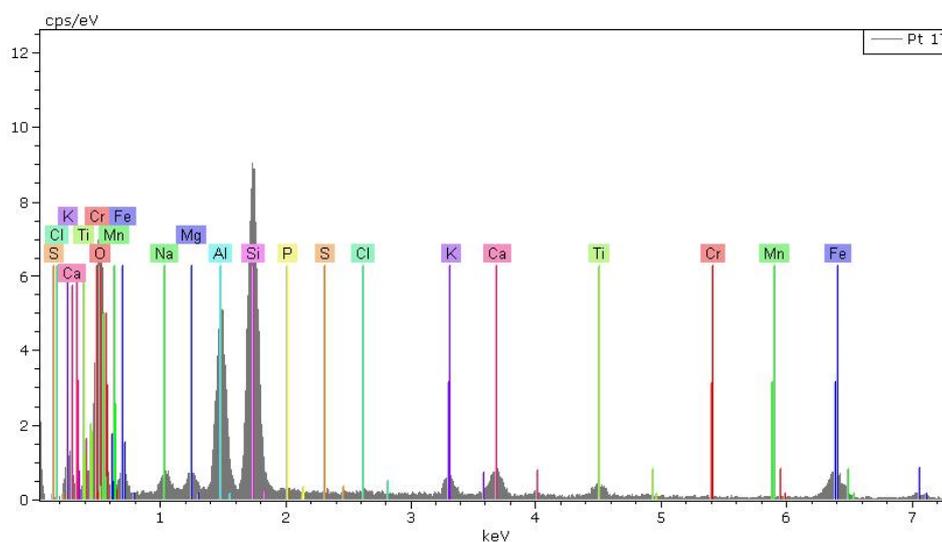


Figure 190 – Spectre EDS relevé à la surface de la lame VDB 09 n° 06, altérée en eau ultra-pure à 90°C pendant 390 jours.

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	TOTAL
% masse	47,06	3,38	21,10	16,40	0,13	2,06	3,98	2,58	1,97	0,90	0,11	0,34	100,00

Tableau 17 - Analyse chimique semi-quantitative de la surface de la lame VDB 09 n° 06 par le spectromètre EDS.

La lame montre des effets importants en conséquence de la durée d'altération. La quantité de la minéralisation secondaire est augmentée par rapport aux lames altérées pendant des périodes de temps plus courtes.

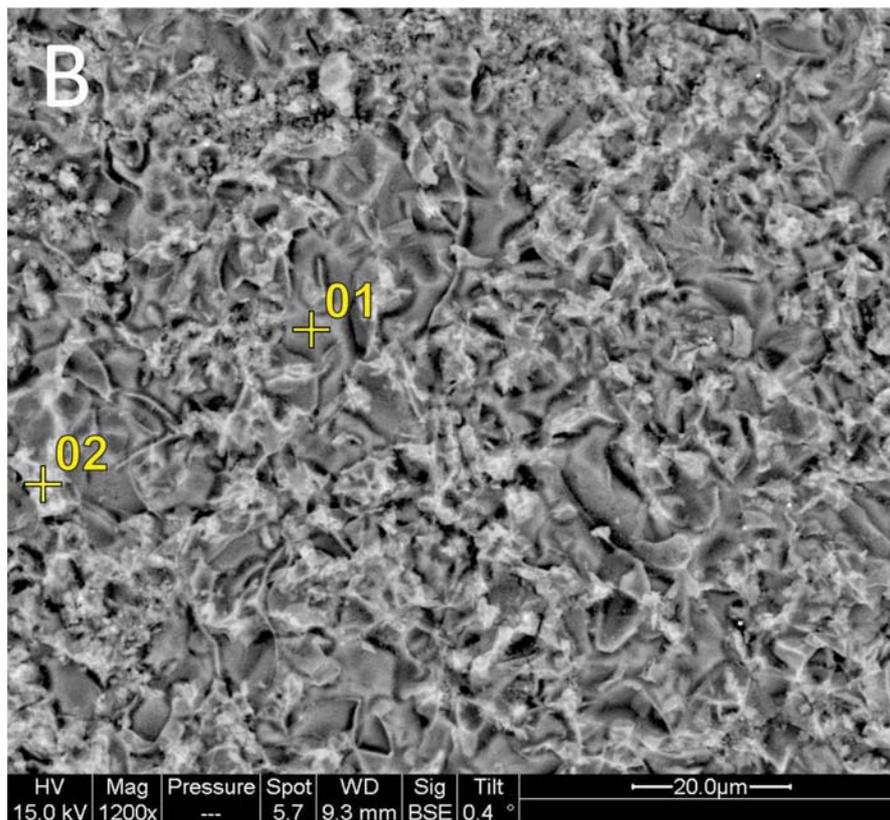
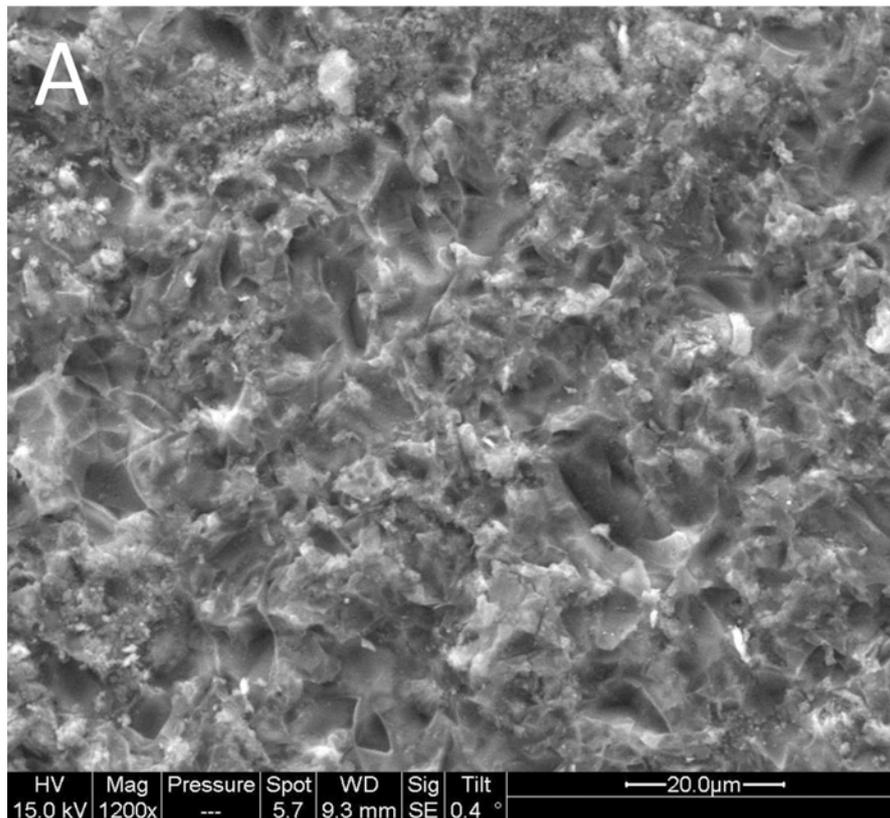


Figure 191 - Images au MEB de la surface de la lame VDB 09 n° 06, altérée en eau ultra-pure à 90°C pendant 390 jours. A) Image en électrons secondaires. B) Image en électrons rétrodiffusés. Des variations de contraste lumineux entre les différentes parties de la surface de l'échantillon sont visibles, signe d'une composition chimique différente. Les croix jaunes marquent les deux points faits objet de deux analyses par EDS.

Cependant, l'augmentation ne concerne pas la surface occupée, mais l'épaisseur et la composition de la couverture minéralisée. Dans cette lame, les effets de l'altération sont visibles soit dans les

images en électrons secondaires, soit dans les images en électrons rétrodiffusés, tandis que dans les cas précédents aucun contraste n'a été visible dans ce dernier type d'image (Figure 191 A-B, à comparer avec la Figure 189). Par conséquent, pour une échéance de 390 jours on peut déduire des phénomènes de précipitation chimique plus importants et/ou un changement dans la composition chimique du matériel déposé à la surface de la lame, par rapport aux échéances à 102 et 230 jours.

Deux analyses EDS ont été réalisées en correspondance des points 1 et 2 de la Figure 191 B, montrant une différence de contraste lumineux. Le point 1 est localisé dans une partie sombre de l'échantillon, en correspondance de la surface intacte du verre qui constitue la lame, tandis que le point 2 est localisé sur un des grains clairs d'origine apparemment secondaire ayant des dimensions de quelques microns. Les résultats de l'analyse sont restitués graphiquement dans les spectres de la Figure 192.

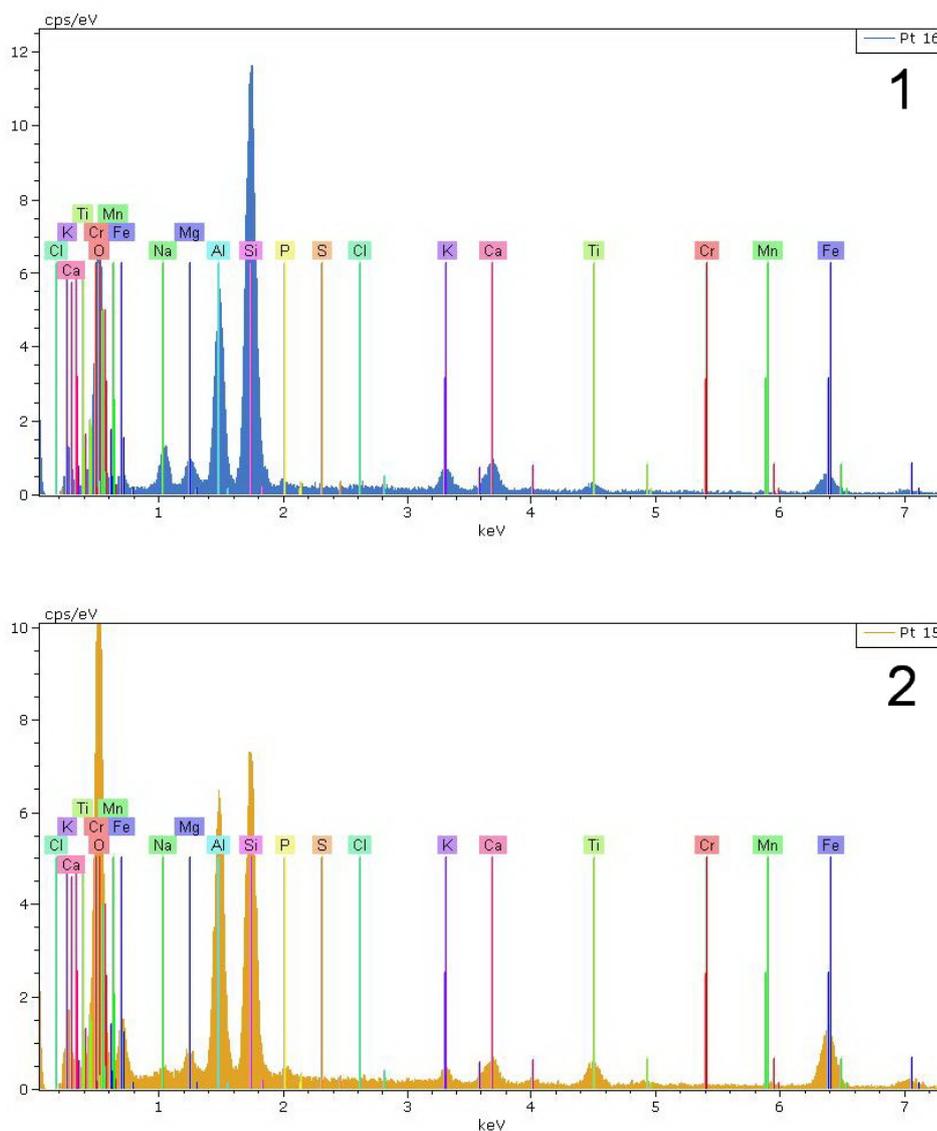


Figure 192 – Spectres EDS réalisés à la surface de la lame VDB 09 n° 06 en correspondance des points 1 et 2 indiqués dans la Figure 191 B.

La composition chimique des deux points de la **Figure 191 B** est indiquée dans le **Tableau 18**, qui met en évidence la différence de composition entre le verre et les minéralisations de couleur clair visibles dans les images en électrons secondaires. Par rapport au verre, cette phase secondaire montre une teneur inférieure en silicium, en calcium et en alcalins. Par contre on remarque des teneurs élevées en titane, aluminium ainsi qu'en fer.

La lame VDB 09 n° 06 a été analysée par le MEB du type « *Field Emission* » de l'Université de Barcelone. Cela a permis d'effectuer des observations de la surface de l'échantillon à des grossissements jusqu'à 80 000 fois, accompagnées par des analyses semi-quantitatives réalisées par EDS couplé au MEB.

Point	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr	Cl	TOTAL
1	52,45	1,89	18,59	12,18	0,12	2,19	5,04	3,91	2,82	0,50	<0,1	0,30	100,00
2	34,83	5,32	23,90	26,80	0,18	2,09	3,32	1,05	1,07	1,33	n.d.	0,11	100,00

Tableau 18 – Analyses chimiques semi-quantitatives réalisés par EDS à la surface de la lame VDB 09 n° 06, en correspondance des deux points indiqués dans la Figure 191 B ; n.d. = non détecté.

L'étude de cette lame a confirmé les observations effectuées sur les images précédentes et a permis une étude de l'échantillon beaucoup plus détaillée. La surface vitreuse de la lame présente une minéralisation secondaire abondante, constituée par des particules sphéroïdales ou globulaires, sans aucun habitus cristallin évident, ayant un diamètre variable entre 0,1 et 0,3 µm environ. La minéralisation secondaire forme une couverture irrégulière, avec des surfaces où elle est continue et homogène, alternées à d'autres où affleure le verre (**Figure 193**). La couverture n'est pas plate, mais suit les nombreux trous et reliefs présents à la surface de la lame. Les particules montrent une disposition très chaotique qui donne à la couverture une épaisseur variable à courte distance. Localement, à la surface de l'échantillon les particules forment des agrégats en relief ayant un diamètre de quelques microns au maximum. Dispersés à la surface de la lame sont présents aussi des agrégats cristallins ayant des formes très variées. Par exemple, ils sont formés par des amas de particules globulaires ou par des lamelles disposées selon une structure radiée, ayant généralement des couleurs plus claires par rapport à son environnement (**Figure 194**).

Toutes les particules décrites ont des dimensions trop limitées pour permettre une identification par EDS. Plusieurs spectres ont été réalisés à la surface de la lame, en correspondance de tous les types de particules présentes dans l'échantillon altéré. Tous les spectres montrent en général la même configuration, cela à cause de la résolution du spectromètre limitée par l'effet « *skirt* » (Danilatos, 1988) mais aussi à cause d'une composition généralement homogène de la couverture

de la minéralisation secondaire. Les spectres EDS concernant la couverture secondaire de la lame VDB 09 n° 06 sont tous compatibles avec la composition de la smectite.

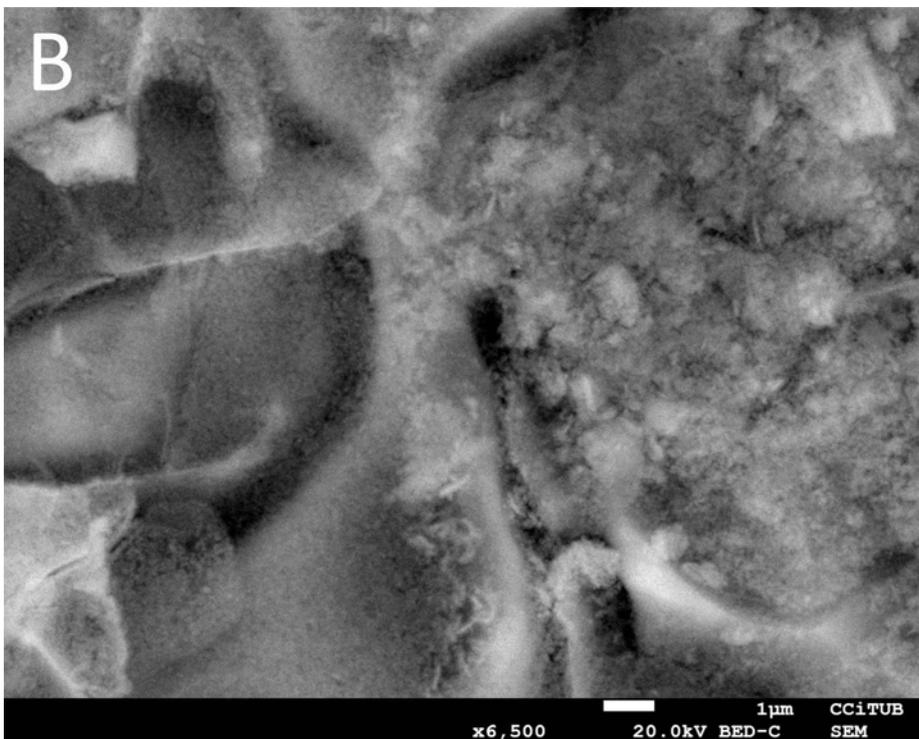
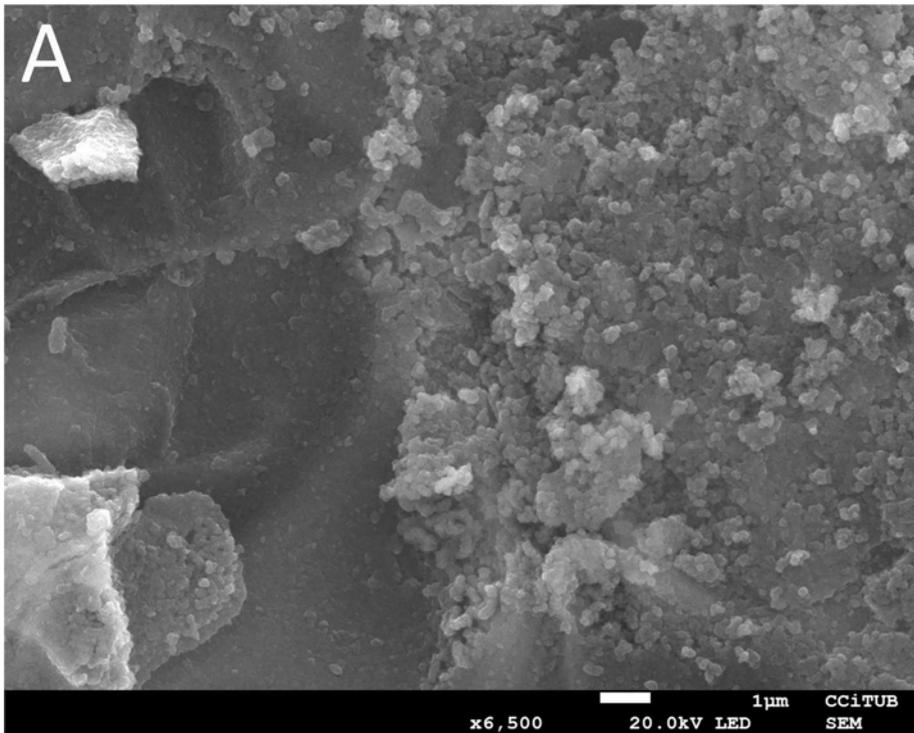


Figure 193 – Images prises au MEB dans la même partie de la surface de la lame altérée VDB 09 n° 06. La couverture formée par la minéralisation secondaire est visible dans la partie droite de l'image. A) Image en électrons secondaires ; B) Image en électrons rétrodiffusés.

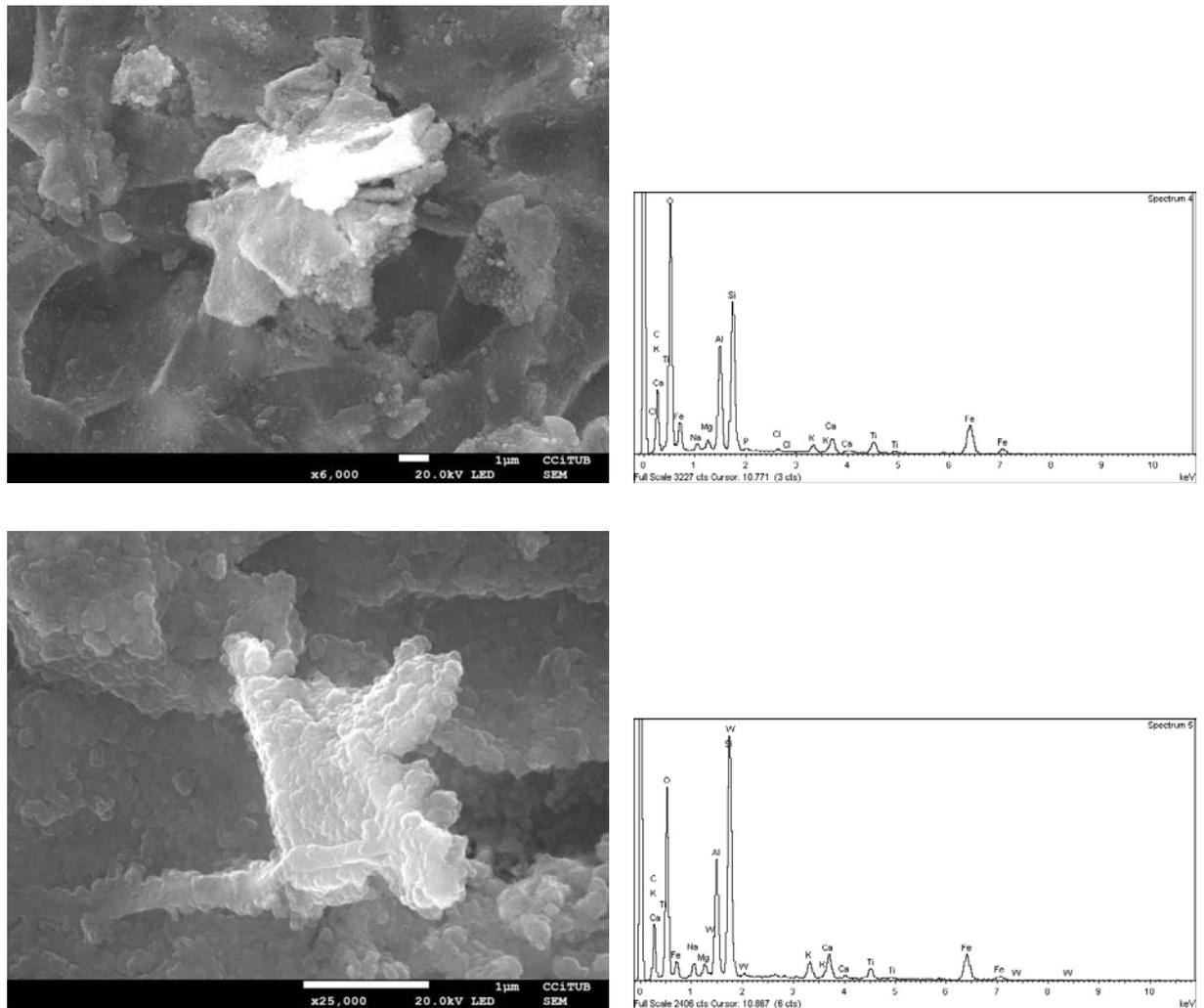


Figure 194 – Images aux électrons secondaires des agrégats cristallins dispersés à la surface de la lame altérée VDB 09 n° 06. Le spectre EDS correspondant est représenté à côté de chaque image.

La Figure 195 montre un détail des particules qui forment la grande partie de la minéralisation secondaire qui recouvre la lame VDB 09 n° 06. Les particules ont toutes une forme sphéroïdale ou globulaire irrégulière. Aucun habitus cristallin n'est reconnaissable. Elles forment un amas chaotique qui part de la surface du verre et se développe vers l'extérieur selon une structure tridimensionnelle complexe. Un spectre EDS a été réalisé en correspondance de ces particules, il est présenté dans la Figure 196. Il est compatible avec les spectres de la smectite observables dans la littérature géologique (Figure 201) (Severin, 2004). Le Tableau 19 représente l'analyse chimique semi-quantitative correspondante au spectre de la Figure 196.

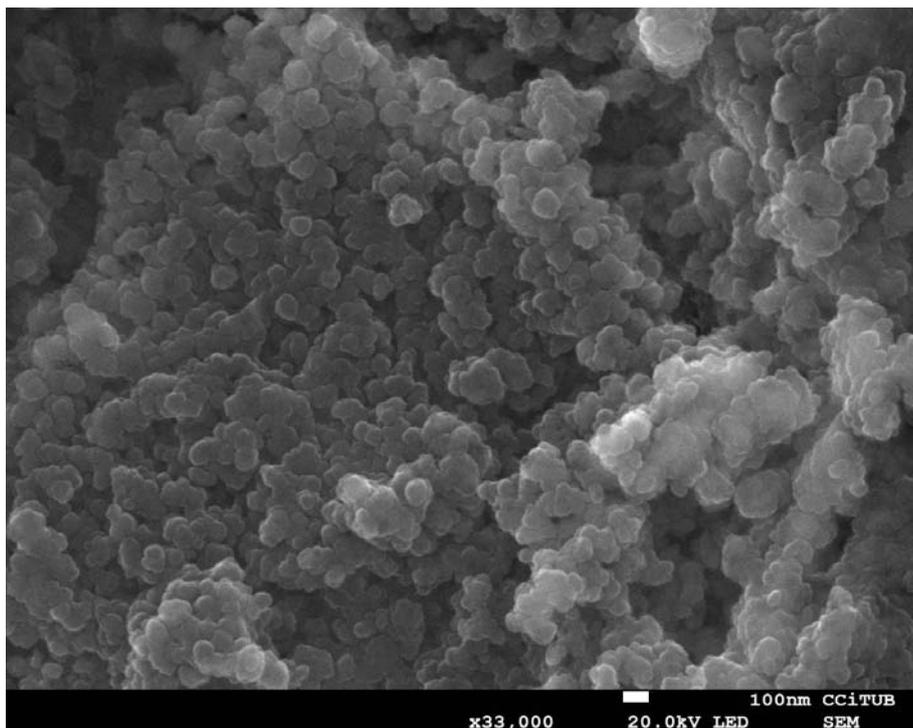


Figure 195 – Image de la surface de la lame altérée VDB 09 n° 06 agrandie 33 000 fois. La couverture de particules sphéroïdales d’origine secondaire est visible.

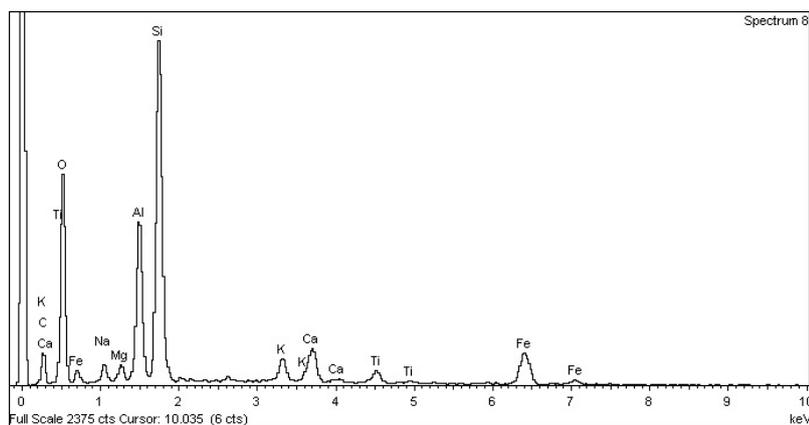


Figure 196 – Spectre EDS de la couverture de particules sphéroïdales qui recouvre la surface de la lame VDB 09 n° 06. Le spectre est compatible avec la composition de la smectite (comparer avec la Figure 201).

Oxyde	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TOTAL
% masse	56,25	1,77	22,83	7,00	n.d.	2,75	3,63	3,70	2,08	n.d.	100,00

Tableau 19 – Analyse chimique semi-quantitative de la minéralisation secondaire qui recouvre la surface de la lame altérée VDB 09 n° 06, correspondante au spectre EDS de la Figure 196. L’analyse est exprimée en pourcentage pondéral des oxydes des éléments majeurs, n.d. = non détecté.

8. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

8.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre une synthèse des résultats des analyses et des expériences effectuées au cours de cette thèse est présentée. Les résultats sont discutés et comparés à ceux présents dans la littérature scientifique, et une interprétation des phénomènes observés est fournie. Le choix d'un chapitre entier consacré à la discussion plutôt qu'une insertion dans chacun des précédents chapitres a été guidé par un souci de cohérence afin d'avoir tous les commentaires et les observations réunis dans un seul discours. Enfin, après une conclusion générale sur les apports de la recherche, les perspectives futures sur le développement de la recherche sont illustrées, sur la base des questions ouvertes auxquelles cette thèse n'a pas su répondre.

8.2. DISCUSSION DES RÉSULTATS ET SYNTHÈSE

8.2.1. LES MATÉRIAUX INITIAUX

Le travail de cette thèse a été basé sur l'étude de cinq échantillons de verres volcaniques naturels provenant de la Sicile orientale. Les caractéristiques principales des échantillons sont reportées dans le [Tableau 20](#).

- **CLASSIFICATION DES ÉCHANTILLONS.** Sur la base des analyses chimiques et du diagramme TAS ([Figure 107](#)) (Miyashiro, 1978 ; Le Maitre, 2002), les deux échantillons de Lipari ont été classifiés comme deux obsidiennes rhyolitiques. Un des échantillons de l'Etna (la croûte du dyke affleurant dans la Valle del Bove) a été classifié comme une benmoréite, c'est-à-dire le terme sodique des trachyandésites, membres intermédiaires de la série des roches magmatiques alcalines.

L'autre échantillon provenant des émissions basales de l'Etna, ainsi que celui des Monts Hybléens ont été classifiés comme des basaltes tholéïtiques subalcalins. Il s'agit dans les deux cas de la croûte vitreuse de laves en coussins.

Nom	Type	Composition	Âge (ans)
ROC 01	Obsidienne de l'île de Lipari	Rhyolite	800
POM 01	Obsidienne de l'île de Lipari	Rhyolite	8 600
VDB 09	Dyke de la Valle del Bove (Etna)	Benmoréite	10 000 - 79 000
TIM 39	Laves en coussins basales de l'Etna	Basalte tholéïtique	500 000
PAL 01	Laves en coussins des Monts Hybléens	Basalte tholéïtique	2 000 000

Tableau 20 – Résumé des caractéristiques principales des échantillons utilisés.

• **ANALYSES CHIMIQUES DES ÉCHANTILLONS.** Les analyses chimiques des échantillons ont été réalisées par l'Université Lille 1 sauf l'analyse de l'échantillon VDB 09 qui a été réalisée par l'Université de Barcelone (Espagne). Les résultats ont été comparés aux données existantes dans la littérature géologique, afin de trouver des anomalies éventuelles dans la composition chimique des matériaux utilisés dans ce travail. La comparaison des analyses a montré une très bonne correspondance des échantillons collectés pour cette thèse avec les données de la littérature scientifique. Les analyses chimiques des deux échantillons d'obsidienne de Lipari ont été comparés avec d'autres analyses des mêmes produits (Crisci *et al.*, 1991 ; Gioncada *et al.*, 2003). Les analyses sont comparables aux données de la littérature, sauf une teneur légèrement supérieure en sodium (5,4% contre une moyenne de 4,0% des valeurs publiés). L'analyse de la benmoréite (VDB 09) est dans la moyenne des analyses chimiques reportées dans la littérature pour ce type de produits de l'Etna (Corsaro & Pompilio, 2004). Par contre, l'analyse des laves en coussins de l'Etna (TIM 39) montre une teneur en MgO du 9% environ contre une concentration moyenne comprise entre 6% et 8,5% dans les données de la littérature. De plus, la teneur en Na₂O (0,1% environ) est considérablement plus faible que la valeur de 3,1-3,5% environ reportée en littérature (Corsaro & Pompilio, 2004). La comparaison entre les analyses de la lave en coussins des Monts Hybléens (PAL 01) et les autres laves de la formation Militello, équivalentes du point de vue stratigraphique et chimique (Schmincke *et al.*, 1997), met en évidence quelques différences remarquables. PAL 01 présente ainsi des concentrations en Fe total (8,8% environ) et Mg (5% environ) inférieures au reste des laves, qui ont une concentration en Fe qui ne descend jamais au-dessous de 10,6%, et une teneur en Mg comprise généralement entre 6,5 et 7,5%. La concentration en Na₂O est également inférieure à la moyenne : 1,1% contre des valeurs voisines de 2,7% environ.

• **ÂGE DES ÉCHANTILLONS.** L'âge des échantillons a été déduit de l'examen de la littérature géologique disponible. Les deux obsidiennes de Lipari, nommées **ROC 01** et **POM 01**, ont un âge respectif de 800 et 8 600 ans (Gioncada *et al.* 2003 ; Tanguy *et al.*, 2003). La croûte du dyke de la Valle del Bove (Etna), nommée **VDB 09**, a un âge comprise entre 10 000 et 79 000 ans, avec une incertitude liée à la mise en place du dyke (Branca *et al.*, 2011b ; Calvari *et al.*, 2004 ; De Beni *et al.*, 2011). Les laves en coussins basales de l'Etna, d'où provient l'échantillon **TIM 39**, ont un âge radiométrique de 500 000 ans (Branca *et al.* 2011b ; De Beni *et al.*, 2011) tandis que les laves en coussins des Monts Hybléens d'où provient l'échantillon **PAL 01** ont un âge de 2 000 000 d'années (Esperança *et al.*, 1995 ; Schmincke *et al.*, 1997).

• **ANALYSE DES LAMES MINCES AU MICROSCOPE POLARISANT.** L'analyse au microscope polarisant a permis de caractériser les échantillons d'un point de vue pétrographique. L'obsidienne de l'échantillon ROC 01 montre une structure hyaline, composée par une pâte vitreuse compacte et transparente, avec la présence de quelques vacuoles de dégazage piégées dans la masse vitreuse du fait du refroidissement du magma. L'obsidienne de l'échantillon POM 01 montre une structure perlitique formée par une pâte vitreuse et transparente traversée par un réseau serré de fractures courbes qui partagent la masse vitreuse en petites masses rondes ayant un diamètre qui dépasse rarement 1 ou 2 mm. Les deux échantillons d'obsidienne manquent de microlites ou phénocristaux. Cela peut être expliqué avec le processus proposé par Blundy & Cashman (1991), selon lequel la première phase à cristalliser, c'est-à-dire des microlites de quartz, peut être réabsorbée dans le cas où du magma sous-saturé en eau est sujet à une remontée en conditions de décompression isotherme, c'est-à-dire sans grande variation de la température. En effet, la sous-saturation en eau baisse la température du liquidus, qui peut descendre au-dessous de la température du magma et provoquer la fusion des phases cristallisées précédemment. La fusion des cristaux provoque la dilution du magma, qui éloigne encore plus le point de saturation d'eau. Au moment où la saturation d'eau arrive, la température du solidus monte rapidement vers des valeurs plus hautes, et le magma cristallise sans avoir le temps de former d'autres phases cristallines. Le résultat sera une obsidienne totalement vitreuse.

L'échantillon VDB 09 est constitué par la croûte vitreuse d'un dyke composé par un verre trachyandésitique transparente, d'une couleur brune, dite sidéromelane, ayant une épaisseur de l'ordre des 10 mm. Des microlites dispersés dans la masse donnent au sidéromelane une texture hyalopilitique fluidale. Plus loin du bord du dyke, grâce au nombre croissant des microlites, le sidéromelane se transforme dans une pâte microcristalline à texture intersertale, avec des cristaux automorphes de plagioclase qui donnent localement à la pâte un caractère fluidale. Des

phénocristaux de plagioclase, d'olivine et de clinopyroxène sont visibles. L'échantillon TIM 39 est une croûte vitreuse brune de lave en coussins, très fracturée et riche en vacuoles. De nombreux phénocristaux millimétriques de plagioclase, olivine et subordonnement de pyroxène sont visibles. L'échantillon PAL 01 est lui aussi formé par une croûte de lave en coussins. La partie vitreuse est transparente et d'une couleur brune. L'échantillon est riche de vacuoles de dégazage, et présente nombreux phénocristaux d'orthopyroxène à bords arrondis et entourés par un halo noir.

• **ANALYSES DES LAMES MINCES AU RAMAN ET AU MEB.** La caractérisation des échantillons a été intégrée avec des observations au Raman et au microscope électronique à balayage. La spectrométrie EDS couplée au MEB est un moyen analytique très utile car elle produit rapidement une analyse chimique semi-quantitative et des spectres qui permettent une première évaluation sur la composition et la provenance des phases analysées. Cependant, il faut tenir compte des limitations de l'instrumentation et de la méthode analytique. En accord avec Danilatos (1988), le spectromètre EDS est affecté par une perte de résolution importante quand il est utilisé sur des objets très petits car il est sujet au soit-dit effet « *skirt* ». Selon cet effet, le faisceau d'électrons dirigé contre la surface de l'échantillon subit un élargissement et une dispersion sur une surface plus large de la section initiale du faisceau. La quantité de cette dispersion, toujours présente, dépend de plusieurs facteurs, par exemple la composition du gaz traversé par le faisceau du laser (Figure 197) (Belkorissat *et al.*, 2004).

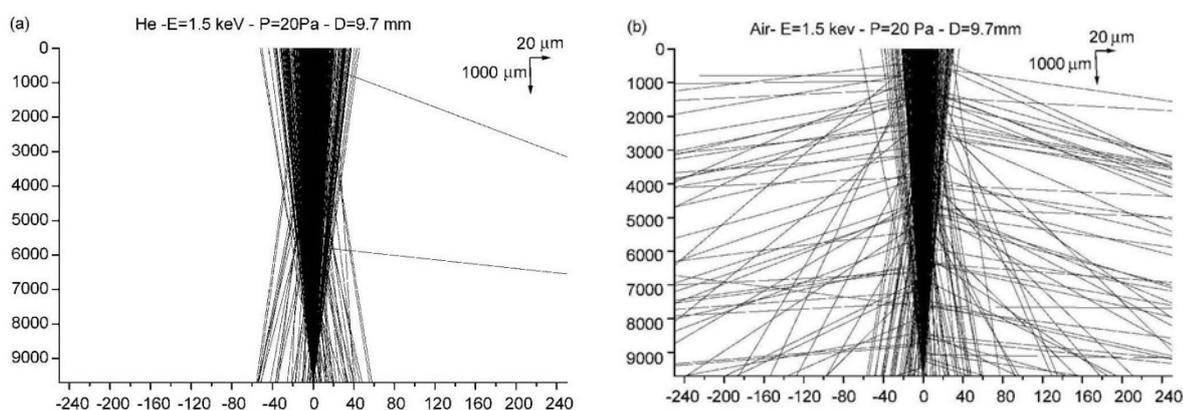


Figure 197 – Simulation de deux faisceaux d'électrons d'un MEB qui se propagent dans un gaz de He (à gauche) et dans l'air (à droite). La différence dans la dispersion des électrons du faisceau dans les deux cas est évidente (Belkorissat *et al.*, 2004).

En conséquence de l'effet « *skirt* », les électrons interagissent avec un volume de roches plus large que le diamètre du faisceau. Par conséquent, les photons X détectés par EDS proviennent d'une région qui dépasse de quelques ordres de grandeur l'ampleur du faisceau laser, nommée « volume d'interaction » (Danilatos, 1988 ; Zoukel *et al.*, 2013). Donc les électrons sont rétrodiffusés aussi

par les phases présentes à côté de l'objet ciblé. Le spectre résultant est donc composé par les pics de l'objet ciblé plus les pics des phases contenues dans le volume de roche concerné par les rebonds des électrons du faisceau. Dans un point de vue pratique, cela se traduit dans un manque de résolution du spectromètre dans le cas où il est utilisé sur des objets très petits. Pour un MEB de type ESEM (environnementale) l'effet « *skirt* » a une amplitude approximative estimée autour de 100 μm tandis que pour le MEB du type « *field emission* » l'amplitude estimée est de quelques micron seulement. Les observations effectuées dans les paragraphes suivant seront donc évaluées en tenant compte de ces limitations méthodologiques.

La texture de l'obsidienne **ROC 01** a été observée avec le MEB. Elle est composée d'une pâte vitreuse très homogène, dans laquelle sont dispersés des microlites à deux phases (**Figure 131**). Les phases ont été analysées par EDS couplée au MEB pour obtenir leur composition chimique. Une des phases montre une composition imputable à un minéral silicaté riche en fer et calcium, avec une quantité limitée de magnésium (analyse 1 du **Tableau 5**). La comparaison du spectre EDS de cette phase (spectre 1 de la **Figure 132**) avec les bases de données disponibles dans la littérature géologique (Severin, 2004) a permis d'associer ce minéral à l'amphibole actinolite $[\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH},\text{F})_2]$ (**Figure 198**). Le spectre montre aussi une très bonne correspondance avec ceux des clinopyroxènes tels que l'hedenbergite ou l'augite. Des études ultérieures seront nécessaires afin de confirmer une telle présence d'amphiboles dans cette obsidienne. La deuxième phase est très riche en fer, il s'agit vraisemblablement d'un oxyde de fer. Le spectre EDS de cette phase est presque identique à celui de l'hématite, avec l'ajout d'une quantité très limitée d'aluminium et de silicium. Le spectre EDS obtenu sur la pâte vitreuse de l'obsidienne montre la composition chimique typique des feldspaths alcalins, en effet le spectre EDS de l'obsidienne est identique à celui de l'anorthoclase (Severin, 2004).

La spectroscopie Raman a été utilisée pour mieux identifier les phases minérales visibles dans les lames minces. Les obsidiennes **ROC 01** et **POM 01** présentent des sphérolites de dévitrification formées par des cristaux fibreux de cristobalite et des feldspaths alcalins disposés selon une structure radiée. Au centre des sphérolites se trouvent des corpuscules qui ont fait fonction de nucleus de dévitrification autour duquel le sphérolite s'est développé. Gimeno (2003) a examiné au microscope électronique à balayage les sphérolites de la même coulée d'obsidienne de l'échantillon ROC 01, et il a remarqué que les sphérolites de dévitrification se développent autour de cristaux microscopiques de quartz idiomorphe, ayant des dimensions de l'ordre de quelques centaines de microns (**Figure 60**). Par contre, l'analyse au Raman réalisée pendant ce travail de thèse a mis en évidence deux types de sphérolites : ceux sans aucun nucleus de dévitrification évident, et ceux où

un nucleus de dévitrification est visible. Dans le deuxième cas il s'agit de petits cristaux cubiques, compacts ou peu allongés, ayant le même ordre de grandeur relevé par Gimeno (2003), toujours éteints au microscope polarisant. Ces corpuscules ont produit des spectres imputables aux oxydes de fer (**Figure 123**). Aucun cristal de quartz n'a été mis en évidence pendant ce travail de thèse au centre des sphérolites de l'obsidienne ROC 01.

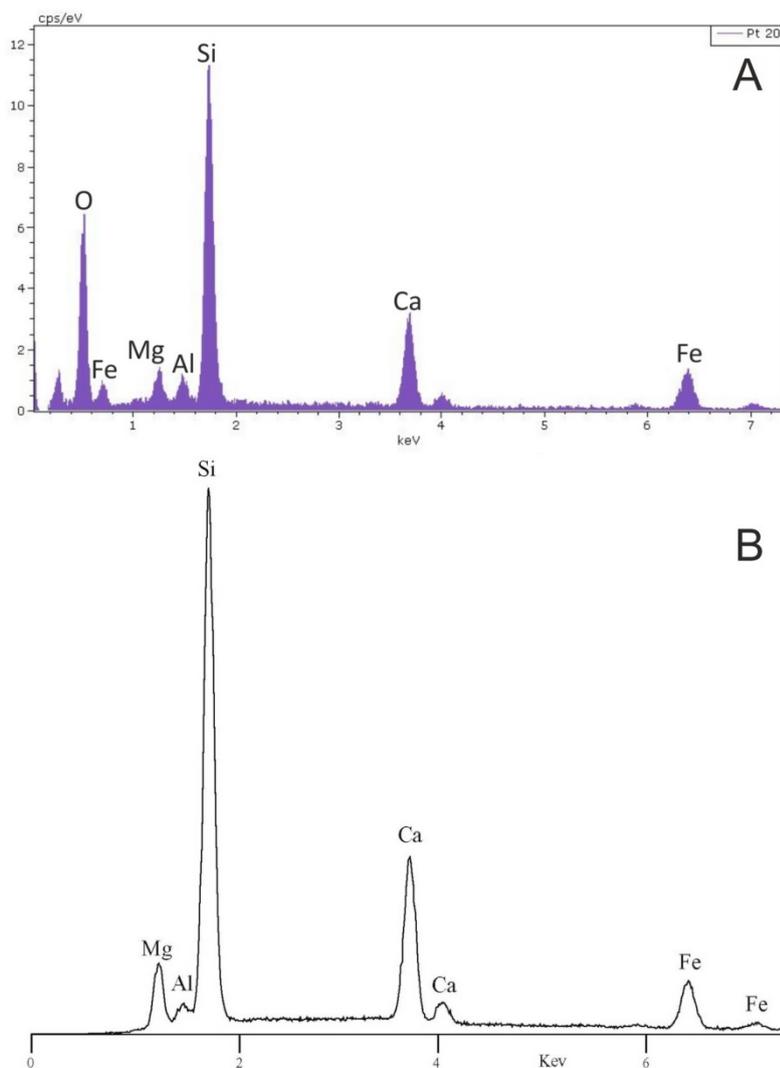


Figure 198 – A) Spectre d'une des deux phases qui forment les microlites dispersés dans la pâte de l'échantillon ROC 01. B) Spectre EDS d'un exemplaire de l'amphibole actinolite provenant de la littérature géologique (Severin, 2004).

Les sphéroïdes de dévitrification de l'obsidienne **POM 01** sont constitués par des cristaux radiés de feldspath alcalin. Elles sont souvent entourées par un halo brun transparent, qui a produit des spectres Raman identiques à ceux obtenus à l'intérieur des sphérolites. Il s'agit vraisemblablement de surfaces de début de la dévitrification. Les halos sont absents dans l'échantillon ROC 01 probablement à cause de son âge beaucoup plus récent.

L'échantillon **VDB 09** est constitué par la croûte vitreuse d'un dyke de l'Etna. Le dyke est constitué d'une roche filonienne holocristalline avec une granulométrie très fine, mais la croûte

externe est vitreuse à cause du refroidissement rapide au contact avec les roches encaissantes plus froides. La lame mince de l'échantillon permet d'observer le passage graduel entre la couche vitreuse extérieure et la roche microcristalline au-dessous d'elle, constituée en grande partie par des cristaux allongés de plagioclases ayant des dimensions de 50-100 μm environ. L'analyse combinée au Raman et au MEB a permis une interprétation de la structure de l'échantillon visible sur la lame mince VDB 09.

Les images prises par le MEB dans la partie moyenne de la lame, 20 mm environ au-dessous de la surface externe de l'échantillon, montrent une texture formée par des cristaux allongés entourés par une gaine plus claire (**Figure 126**). Une couleur plus claire dans les images aux électrons rétrodiffusés signifie un matériel ayant un poids atomique plus lourd, représenté souvent par le fer. En effet, l'analyse au Raman a permis d'identifier les cristaux allongés comme des plagioclases de la variété labradorite (rapport Ab/An compris entre 30/70 et 50/50) tandis que la gaine claire et fine a produit les spectres typiques des oxydes de fer, notamment de l'hématite (Fe_2O_3). Mais souvent l'hématite est un produit de transformation de la magnétite ($\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) sous l'effet du rayon laser du Raman, et le spectre correspondant est interprété comme de la « *heated magnetite* ». Donc dans cette portion de la lame mince les cristaux de labradorite sont entourés par une couche fine de magnétite. Cela est confirmé par les spectres pris sur les cristaux de plagioclases, qui montrent les pics de la labradorite plus le pic de la magnétite (660 cm^{-1} environ) en superposition. Dans le cas de la labradorite, le spectromètre Raman ne possède pas la résolution pour distinguer les deux phases, donc les pics apparaissent superposés sur le même spectre.

Dans la même région de la lame mince VDB 09 des analyses au MEB ont été réalisées. L'analyse par cartographie des éléments chimiques a confirmé l'hypothèse issue de l'analyse au Raman. Les éléments tels que l'Al et le Ca sont concentrés dans les plagioclases tandis que le Fe, le Mg et le K sont concentrés autour d'eux. La **Figure 199 A** représente une image aux électrons rétrodiffusés de la zone intéressée par l'analyse au MEB. Les cristaux de plagioclases entourés par une couche fine plus claire sont visibles. La **Figure 199 B** représente une analyse par cartographie des éléments chimiques de la même surface, sensible à la concentration du fer. Par rapport à l'image originale, faisant partie de la **Figure 134**, le contraste de l'image a été augmenté grâce à un logiciel de retouche des photographies pour mieux mettre en évidence la distribution du fer, peu visible dans l'image originale. La distribution du fer est plutôt chaotique à la surface de la lame, mais il est acquis que le fer est absent en correspondance des cristaux de plagioclase les plus importants (entourés en orange). Par contre, le fer est bien concentré autour d'eux.

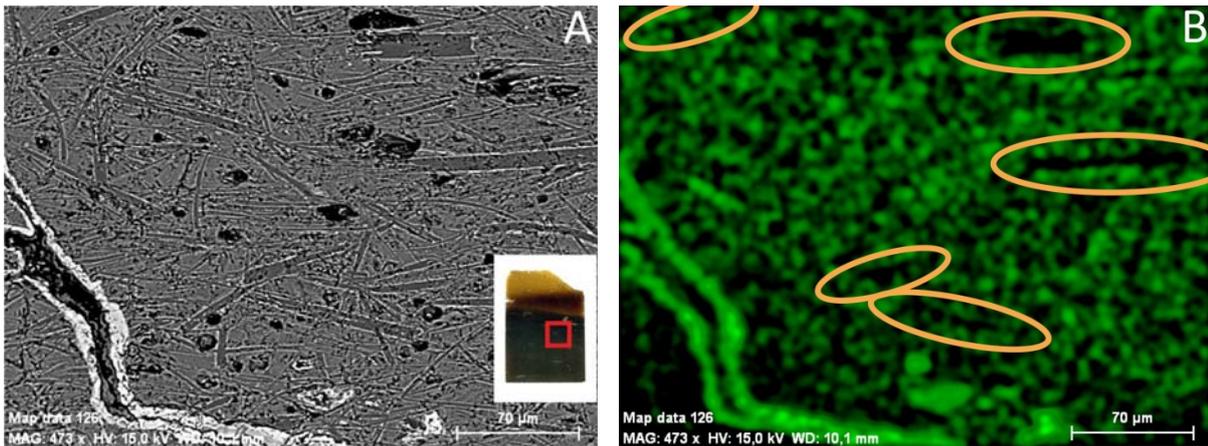


Figure 199 – Image réalisées au MEB de la lame mince VDB 09. A) Image aux électrons rétrodiffusés de la zone encadrée en rouge. Les cristaux de plagioclases entourés par une couche fine claire sont visibles. B) Analyse par cartographie des éléments chimiques de la même image A, sensible aux atomes de fer. Le fer est absent dans les cristaux de plagioclases (les plus importants sont entourés en orange), par contre il est accumulé à leurs marges.

Dans la même zone de la lame mince VDB 09 un profil de la composition chimique a été tracé. Il est visible dans la [Figure 135](#). L'analyse met en évidence qu'en correspondance des cristaux de plagioclase il y a une augmentation de la concentration en Si, Al et Na tandis que la gaine claire qui entoure les plagioclases est riche en Mg, Ca et Fe. Donc, en accord avec la structure intergranulaire de la pâte, l'espace entre les cristaux de plagioclase peut être occupé par des minéraux ferromagnésiens et des oxydes de fer. L'analyse confirme aussi l'accumulation du fer autour des plagioclases, rendant ainsi plausible l'hypothèse formulée grâce aux résultats de l'analyse effectuée par Raman, c'est-à-dire que les plagioclases sont entourés, au moins en partie, par de la magnétite.

Le phénomène des cristaux entourés par une couche de magnétite est assez commun. Par exemple, il a déjà été observé dans les cas des micrométéorites qui tombent sur la surface terrestre, sujettes à une fusion superficielle à cause de la friction avec l'atmosphère. Les micrométéorites ont une bande externe enrichie en métaux tels que Fe, Si et Mn, qui ont migré de l'intérieur vers la couche externe fondue. La bande externe est souvent totalement cristallisée, et formée par de l'olivine ou du pyroxène. Elle est riche en vacuoles, et le contenu en matériel amorphe est généralement très faible. La magnétite forme souvent la couche plus externe de cette bande, et entoure toute la micrométéorite (Genge, 2006). D'autres exemples ont été trouvés en correspondance de quelques dykes composés par des minerais de magnétite et chromite (FeCr_2O_4), associés à des affleurements de serpentinite. Dans ces dépôts, des nodules zonés de chromite sont entourés par une couche de magnétite, créée probablement par une transformation métasomatique de la chromite elle-même (Paraskevopoulos & Economou, 1981). Des grains de picotite, une variété de chromospinelle, récupérés lors d'un forage profond en Allemagne, montrent une bande externe zonée composée de magnétite. Les grains appartiennent à des veines

ultrabasiques de minerais de plusieurs types d'oxydes intercalées au socle cristallin métamorphique composé de gneiss métagabbro et amphibolites (Röhr *et al.*, 1990). Un autre exemple est constitué par les produits du volcan Pinatubo, déposés pendant l'activité du 1991, où des grains zonés d'ilménite (FeTiO_3), produits par un magma à composition andésitique, sont entourés par une couche de magnétite (Figure 200 A, B, C). La zone la plus externe de l'ilménite est appauvrie en fer. La formation de la couche de magnétite est interprétée comme une réponse au déséquilibre causé par un changement dans la composition chimique du magma, à cause d'un mélange entre magmas différents qui a précédé l'éruption (Pallister *et al.*, 1996).

Bien que les cas décrits ne concernent pas des plagioclases, les exemples fournis démontrent qu'une couche de magnétite qui entoure d'autres minéraux est un phénomène rare mais possible. La présence d'une couche fine d'oxydes de fer qui entoure les plagioclases de l'échantillon VDB 09 est un phénomène intéressant qui ne concerne directement le but de cette thèse, mais qui mériterait une poursuite des études afin de mieux comprendre le comportement du fer lors de la mise en place de ces formations.

L'image réalisée au MEB prise dans le point de la lame mince VDB 09 le plus éloigné de la surface de l'échantillon, c'est-à-dire à une profondeur de 30 mm environ de la surface, montre des changements importants dans la texture de la roche (Figure 127). Les cristaux de plagioclases sont de taille plus importante, ainsi que leur épaisseur, et la quantité de matériel intergranulaire a également augmenté. L'analyse Raman confirme la composition labradoritique des cristaux les plus importants. Le matériel intergranulaire produit des spectres composés par les pics superposés de la labradorite et de l'augite. Des oxydes de fer sont aussi présents. La pâte de l'échantillon dans cette région de la lame mince a acquis la texture définitive qu'elle maintient dans le reste du dyke, c'est-à-dire une texture intergranulaire formée par des cristaux de labradorite jointifs, où les espaces intergranulaires sont occupés par des minéraux ferromagnésiens (notamment par de l'augite) et des oxydes de fer.

À une profondeur de 20 mm environ au-dessous de la surface externe de l'échantillon VDB 09, les cristaux de plagioclases sont entourés par une couche fine de magnétite (Figure 200 D). L'interprétation fournie dans cette thèse est que cette texture représente une phase intermédiaire entre la couche vitreuse externe du dyke et la texture intergranulaire interne de l'échantillon VDB 09.

La couche a été identifiée grâce à la spectroscopie Raman, qui a donné deux types de spectres : 1) spectres de la « *heated magnetite* », équivalents à ceux de l'hématite ; 2) spectre composé par le pic de

la magnétite (660 cm^{-1} environ) superposé à ceux du plagioclase. En accord avec Chourpa *et al.* (2005), quand le rayon laser du spectromètre Raman est dirigé sur de la magnétite, la chaleur du rayon laser provoque une oxydation qui transforme rapidement la magnétite en hématite, en produisant le typique spectre à deux pics (212 et 280 cm^{-1} environ). En effet, le logiciel intégré dans le spectromètre Raman interprète ce spectre comme correspondant à la « *beated magnetite* ». Au contraire, quand le faisceau laser du spectromètre Raman est dirigé sur le plagioclase, le spectre présente les pics du plagioclase et celui de la magnétite à côté, qui n'est pas transformée en hématite car elle n'est pas frappée directement par le faisceau laser.

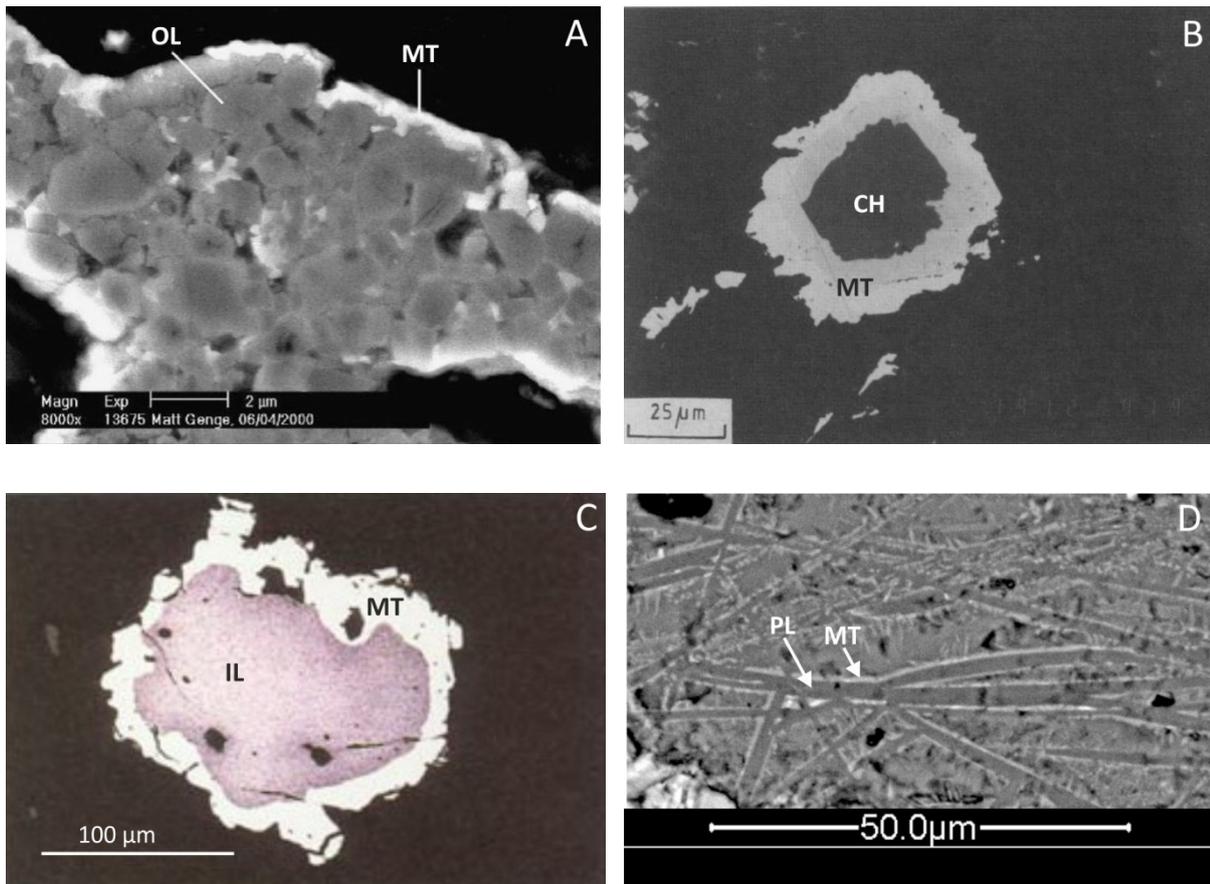


Figure 200 – Exemples de différents types de minéraux entourés par une couche de magnétite, comparés à la texture de l'échantillon VDB 09. A) Grains d'olivine formant la couche externe d'une micrométéorite (Genge, 2006) ; B) Grain de chromite associée à des roches métamorphiques (Röhr *et al.*, 1990) ; C) Grain d'ilménite émis en 1991 par le volcan Pinatubo (Pallister *et al.*, 1996) ; D) Image au MEB de l'échantillon VDB 09 montrant des cristaux de plagioclase entourés par une couche fine de magnétite (bandes claires). OL = olivine ; CH = chromite ; IL = ilménite ; PL = plagioclase ; MT = magnétite.

L'analyse par Raman et MEB de la lame mince de l'échantillon **TIM 39** n'a pas ajouté de nouveaux éléments à ceux déjà formulés suite à l'observation au microscope polarisant. L'échantillon **PAL 01** est un morceau de laves en coussins âgées de 2 000 000 d'années (Schmincke *et al.*, 1997), et il est le plus vieux parmi les cinq échantillons collectés. La lame mince est caractérisée par la présence de nombreux cristaux d'enstatite (orthopyroxène) ayant les bords

arrondis, entourés par un halo noir complètement opaque, toujours éteint au microscope polarisant. A proximité de l'interface roche/atmosphère, l'analyse du halo opaque avec le spectromètre Raman a fourni les spectres du sidéromélanite ou des orthopyroxènes (Figure 129). Donc la présence du halo noir n'apporte pas de modification à la structure du sidéromélanite, qui reste un matériel amorphe. Cela représente une différence importante avec les échantillons d'obsidienne POM 01 : le halo brun qui entoure les sphéroïdes de dévitrification dispersés dans l'obsidienne a fourni les spectres de l'orthoclase, donc le verre intéressé par le halo a subi un certain degré de dévitrification (Figure 124).

Dans les zones les plus éloignées de l'interface, le sidéromélanite laisse la place à une pâte ayant une composition complexe, presque totalement masquée par le halo opaque. La pâte des zones éloignées de l'interface a été analysée grâce à la spectrométrie Raman et au MEB. L'analyse Raman n'a pas réussi à identifier la minéralisation déposée à l'intérieur des vacuoles (point 1 de la Figure 130) car elle n'a produit que les spectres de la résine époxyde. Par contre, le Raman a permis d'identifier quelques-unes des phases qui composent la pâte de la lame mince. La pâte a produit des spectres combinés ayant les pics de la labradorite et de l'augite en superposition (points 2 et 4 de la Figure 130). Des oxydes de fer ont été aussi mis en évidence (point 3 de la Figure 130). Le point 5 de la Figure 130 a présenté les spectres de la résine époxyde, donc il s'agit vraisemblablement d'un trou dans la lame mince. Enfin, en correspondance du point 6 un spectre peu significatif à base de carbone a été obtenu. L'analyse de la même région effectuée par le MEB (Figure 138) a permis l'identification de quelques-unes des phases impossibles à reconnaître au Raman. Cela grâce à la comparaison des spectres EDS obtenus au MEB avec les bases des données disponibles dans la littérature géologique (Severin, 2004). Le spectre EDS de la bande minéralisée à l'intérieur de la bulle est compatible avec le spectre de la montmorillonite (point 1 de la Figure 138), mais cela sera décrit plus en détail dans la section dédiée à l'altération naturelle. Le point 5 de la Figure 138 a produit un spectre EDS égal à celui du point 1, c'est-à-dire le spectre de la montmorillonite. Donc, si le point 5 est en effet un trou, il a été sujet à la même minéralisation qui a enrobé la paroi de la bulle. L'analyse EDS a permis d'identifier la phase située en correspondance du point 6 de la Figure 138, laquelle a produit un spectre compatible avec la labradorite (pics prononcés du Na et du Ca, avec une concentration faible de Mg, Fe et Ti). L'interprétation des spectres EDS produits en correspondances des points 2 et 4 de la Figure 138, très similaires, a posé quelques problèmes car ils sont compatibles avec des amphiboles tels que la hornblende ou la kaersutite, mais cela crée un conflit avec l'analyse Raman des mêmes points, qui a produit des spectres composés par les pics superposés de la labradorite et de l'augite. D'autres études seront nécessaires afin de mieux comprendre la structure et la composition de l'échantillon PAL 01.

8.2.2. L'ALTÉRATION NATURELLE

Les cinq échantillons utilisés dans cette thèse montrent un degré différent d'altération d'origine naturelle, c'est-à-dire des modifications physico-chimiques créées par l'interaction entre la roche, l'atmosphère et les eaux circulantes dans le milieu où l'échantillon s'est trouvé. L'étude des échantillons a mis en évidence qu'en général l'intensité de l'altération naturelle qui affecte les échantillons est proportionnel à leur âge. L'obsidienne des Îles Éoliennes, mise en place depuis quelques siècles, ne montre que les effets du début de la dévitrification tandis que les laves en coussins des Monts Hybléens, âgées de deux millions d'années environ, montrent une altération beaucoup plus marquée et complexe.

• **LA SURFACE EXTÉRIEURE DES ÉCHANTILLONS.** L'analyse de l'altération naturelle des échantillons a débuté par un examen de leur surface extérieure, c'est-à-dire de la surface exposée à l'action directe des agents atmosphériques et des eaux circulantes. L'analyse a été effectuée au moyen du spectromètre Raman. La surface des échantillons a montré en général les mêmes phases détectées pendant l'analyse des lames minces avec le microscope polarisant, avec quelques exceptions. Le feldspath alcalin le plus commun à la surface de l'obsidienne de l'échantillon **ROC 01** est l'anorthoclase tandis que le feldspath alcalin le plus commun dans la lame mince est l'orthoclase. L'interprétation des pics des spectres a été réalisée au moyen d'une comparaison avec une base de données. Les spectres de l'orthoclase et de l'anorthoclase sont très similaires, mais évidemment dans le cas des spectres de la surface de l'échantillon les pics concordent mieux avec ceux du dernier. L'anorthoclase représente le terme des feldspaths alcalins ayant une teneur élevée en sodium. Par rapport aux spectres identifiés dans les lames minces cela peut suggérer l'idée d'une augmentation de la concentration du sodium à la surface de l'obsidienne, mais ce phénomène n'a pas une explication évidente car normalement le sodium est un des premiers éléments à être lixivié pendant le processus de l'altération (Crovisier *et al.*, 2003 ; Frugier *et al.*, 2008).

De la même façon, les lames minces des échantillons de l'Etna **VDB 09** et **TIM 39** ont montré presque uniquement la présence du terme intermédiaire de la série des plagioclases, c'est-à-dire de la labradorite. Par contre, plusieurs spectres de la bytownite ont été détectés à la surface des échantillons en plus de la labradorite. La bytownite étant un terme de la série des plagioclases plus riche en calcium par rapport à la labradorite, la conclusion est qu'à la surface des échantillons provenant de l'Etna il y a un certain enrichissement en calcium. Cette hypothèse est confirmée par la détection d'un spectre attribué à la monticellite parmi les spectres de l'olivine présents à la surface de l'échantillon TIM 39. La monticellite est un terme magnésique riche en calcium des

olivines. D'autres études seront nécessaires avant de confirmer une tendance effective à l'enrichissement en Na de la surface des obsidiennes et un enrichissement en Ca à la surface des échantillons collectés sur l'Etna.

Des bulles de dégazage présent à l'intérieur de l'échantillon **PAL 01** ont montré un remplissage constitué par deux types de minéralisations secondaires caractérisés par une teinte différente. Un matériel de remplissage bleuâtre est composé par des oxydes de titane, du rutile et du gypse tandis qu'un remplissage rougeâtre est composé par des oxydes et des carbonates de fer. La présence de phases hydratées et hydrosolubles démontre une origine liée à une précipitation à partir d'une solution circulant dans l'amas rocheux, alimentée par les eaux météoritiques et enrichies d'éléments grâce à l'altération des minéraux de la part des agents atmosphériques.

• **ANALYSE DES LAMES MINCES DES ÉCHANTILLONS.** Les lames minces des cinq échantillons utilisés pendant ce travail de thèse ont été analysées par spectroscopie Raman et MEB afin de mieux caractériser l'altération naturelle subie par les roches dans leurs affleurements respectifs.

L'échantillon **VDB 09** présente une altération naturelle avancée, représentée par des couches stratifiées de minéralisation secondaire ayant une épaisseur moyenne de 10 μm environ. Ce matériel est déposé sur les parois internes des fractures qui croisent l'interface roche/atmosphère et à l'intérieur des vacuoles de la roche. Les couches de la minéralisation secondaire ont été analysées au MEB. Dans le cas de la [Figure 149](#), les couches ont produit les analyses chimiques montrées dans le [Tableau 7](#). Elles ont aussi produits des spectres qui ont été comparés aux spectres des bases de données (Severin, 2004) pour essayer d'identifier les phases minérales présentes. Les spectres EDS des bandes de la minéralisation secondaire sont assimilables aux spectres des minéraux argileux du groupe des smectites ([Figure 201](#)).

Les spectres des bandes minéralisées montrent tous les pics de la montmorillonite, même s'ils présentent des intensités différentes. En outre aux pics du Si et de l'Al, les plus intenses, s'ajoutent les pics du Na, Mg Ca et K en ordre d'intensité décroissante. Des petits pics liés au Fe et au Ti sont aussi présents. Les spectres montrent aussi des pics appartenant au S et au Cl, en particulier le soufre montre une concentration autour du 2,4-2,9%. L'analyse du sidéromélané effectuée par EDS (point 3 de la [Figure 149](#)) montre une composition plutôt différente par rapport à celle des bandes de la minéralisation secondaire ([Tableau 7](#)). Le sidéromélané est beaucoup plus pauvre en silicium (58% contre 70%) par contre il est beaucoup plus riche en aluminium (17%

contre 8-9%). Il montre aussi une concentration en sodium presque double par rapport à celle des bandes minéralisées (6% contre 3% environ).

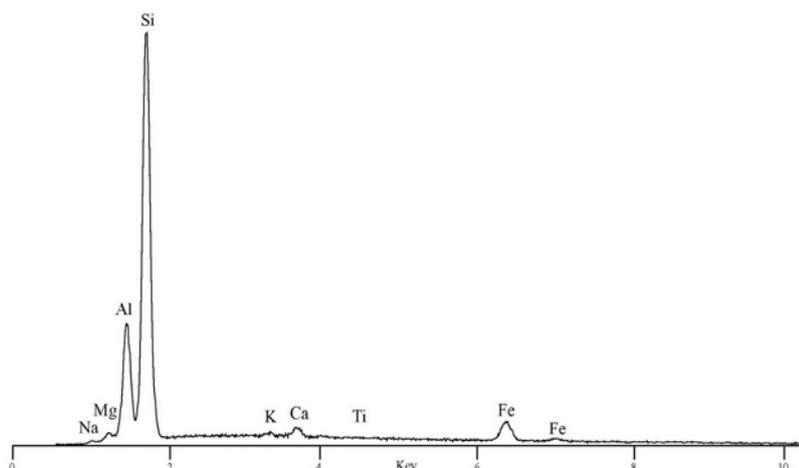


Figure 201 – Typique spectre EDS de la montmorillonite, minéral argileux du groupe des smectites (Severin, 2004).

Dans le cas de la **Figure 150**, trois analyses du matériel imputable à la minéralisation secondaire naturelle ont été réalisées sur la lame de l'échantillon VDB 09. La composition chimique de cette minéralisation, détectée par EDS, est présentée dans le **Tableau 8**. Les trois points analysés présentent une composition très homogène. Les bandes minéralisées sont constituées presque totalement par de la silice, ayant une teneur qui dépasse 90%. L'aluminium a une concentration du 2-3% environ tandis que le fer, le titane, le calcium et le sodium ont des concentrations plus faibles. Les spectres EDS (non montrés ici) présentent un pic net, centré à 2,3 keV environ, ayant une intensité comparable à celui de l'Al. Il s'agit en toute évidence de la raie du soufre. Une teneur aussi élevée en soufre peut être justifiée par une contamination de l'échantillon, cependant dans ce cas-là la quantité de soufre est plutôt élevée et homogène, et d'autres analyses seront nécessaires avant d'exclure la présence dans cette roche d'une phase porteuse de soufre dans la minéralisation secondaire d'origine naturelle.

Une analyse sous forme de cartographie des éléments chimiques (**Figure 151** et **Figure 152**) a été réalisée dans une région de la lame de l'échantillon VDB 09 proche de celle de la **Figure 150**. La région cartographiée contient la surface de la **Figure 149**. La cartographie est en accord avec les analyses ponctuelles réalisées par EDS. Les bandes minéralisées qui recouvrent les parois internes des fractures sont composées par le silicium, les alcalins et les alcalino-terreux. Le fer et le soufre sont aussi présents, ils montrent une distribution concentrée sous forme de points alignés le long des parois des fractures naturelles de l'échantillon ou à l'intérieur des vacuoles remplies par de la minéralisation secondaire.

Presque toutes les analyses au MEB réalisées sur la lame mince de l'échantillon VDB 09 ont montré des traces de chlore ou de soufre. La présence du soufre pourrait être expliquée par une contamination de l'échantillon en laboratoire. Cependant, la distribution du Fe et du S (et partiellement du Na) montrée par la **Figure 151** mérite quelques réflexions ultérieures. Le Fe et le S sont concentrés presque dans les mêmes points, localisés à l'intérieur des fractures naturelles et des vacuoles. Au contraire, ils sont totalement absents à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire à l'interface roche/atmosphère du dyke. Le Fe et le S sont localisés dans des points très nets caractérisés par un contraste d'image très élevé. Sur la base de ces considérations, la précipitation post-magmatique d'une phase secondaire porteuse de soufre à partir d'une phase fluide ou gazeuse n'est pas à exclure. En effet, le soufre est un produit commun des phases gazeuses émises en milieu volcanique. Ultérieures analyses seront nécessaires afin de mettre en clair l'origine de la présence du soufre dans les fractures naturelles du dyke de l'échantillon VDB 09.

L'échantillon **PAL 01** montre l'altération naturelle la plus intéressante, soit d'un point de vue de la quantité soit du point de vue de la diversification des formes de minéralisation. Une minéralisation secondaire complexe sous forme de couches fines superposées est déposée à la surface de l'échantillon et au fond des vacuoles ouvertes vers l'extérieur. L'analyse par spectroscopie Raman a permis de caractériser cette minéralisation, décrite en détail dans le chapitre dédié à l'altération naturelle des échantillons. Il s'agit d'une séquence de couches fines ayant une épaisseur de quelques dizaines de microns au maximum, composés par des oxydes de fer, des zéolites et de l'oxyde de titane (**Figure 146** et **Figure 147**). L'analyse de la même région par le MEB a confirmé les résultats de la spectroscopie Raman et en plus a fourni la composition élémentaire des couches impossibles à identifier à cause notamment de la fluorescence (**Figure 148**).

Les bulles éloignées de la surface de l'échantillon PAL 01 montrent une couche minéralisée déposée sous forme de revêtement de leurs parois internes (voir par exemple la **Figure 122**). Une de ces couches a été analysée par EDS couplé au MEB, qui a produit trois analyses chimiques et trois spectres en correspondance de trois points situés le long de l'épaisseur de la bande minéralisée (**Figure 155**). Une quatrième analyse a été réalisée sur la pâte à côté de la bulle afin de comparer les résultats. Une bande minéralisée déposée à l'intérieur d'une bulle, analysée précédemment, a montré une composition apparemment argileuse car elle a produit un spectre EDS similaire à celui de la montmorillonite (**Figure 138**). Dans le cas de la **Figure 155**, la correspondance avec le spectre de la montmorillonite est moins nette : le spectre du point 1, le plus proche à la surface de la bande minéralisée, montre un contenu de Mg beaucoup plus important par rapport à la montmorillonite. En proximité de la base de la bande minéralisée, en correspondance du point 3, le contenu en Mg

diminue tandis que la concentration en K augmente jusqu'à dépasser le pic du Ca. Le spectre est très similaire à celui d'un minéral argileux tel que la vermiculite (Severin, 2004), mais la vermiculite a une concentration trop élevée en Mg pour être associée à cette minéralisation. Le spectre du point 3 est très similaire à celui du mica glauconite. En conclusion, les spectres de la bande minéralisée sont assimilables à ceux des phyllosilicates argileux car ils présentent tous les pics des spectres typiques des smectites (Figure 201), même s'il demeure des variations importantes dans la concentration de quelques éléments (voir le Tableau 9). En particulier, la silice, le fer et le magnésium montrent des variations très importantes dans leur concentration le long de l'épaisseur de la bande minéralisée.

La montmorillonite est un minéral argileux du groupe des smectites, et la smectite est un composant très commun de la palagonite, qui représente le produit typique de l'altération du sidéromélan (Zhou & Fyfe, 1989). D'autres auteurs ont identifié des roches volcaniques dont les pores sont enrobés intérieurement par une couche de minéraux argileux. Drief & Schiffman (2004) ont identifié du matériel semblable à la smectite déposée sur les parois internes des vacuoles d'une hyaloclastite des îles Hawaïi. La smectite forme des couches uniformes ayant une épaisseur de quelques dizaines de microns (Figure 202).

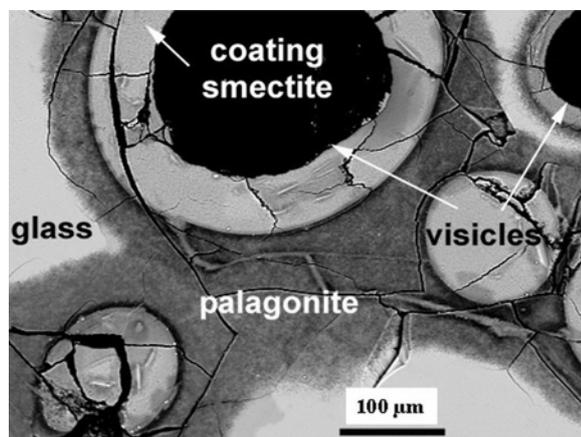


Figure 202 – Couche de smectite déposée sur la paroi interne d'une vacuole appartenant à une hyaloclastite des îles Hawaïi (modifié d'après Drief & Schiffman, 2004).

La smectite de Drief & Schiffman montre des différences importantes au niveau de la composition chimique par rapport à la couche présente sur l'échantillon PAL 01. En accord avec les résultats de cette thèse, la smectite hawaïenne analysée par la microsonde montre une concentration très variable en fer, par contre la teneur en silice est contenue entre 43 et 50%. Les cations les plus abondants sont le Ca et le Mg, mais aussi le Na et le K sont bien présents. Les teneurs sont comparables à celles de l'échantillon PAL 01, sauf qu'ici le contenu en Si et Mg sont beaucoup plus variables (Tableau 9).

8.2.3. L'ALTÉRATION EXPÉRIMENTALE

• **VARIATION DU pH DES SOLUTIONS.** Grâce à l'analyse des solutions sorties de réacteurs à la fin des expériences, des diagrammes des variations du pH pendant le cours de l'altération expérimentale ont été réalisés. Les poudres d'obsidienne **ROC 01** et **POM 01** ont été altérées en eau ultra-pure et en solution basique de KOH 10^{-4} M. Les diagrammes de variation du pH montrent qu'au cours des expériences aucune stabilisation de la valeur du pH n'a été obtenue. En effet, après 405 jours d'altération, le pH semble s'arrêter autour de 7,0-7,5 environ. À partir de ce moment il y a une apparente reprise de l'activité à l'intérieur des réacteurs, et le pH montre une élévation jusqu'à des valeurs autour de 7,5-8,0 environ dans les phases finales des expériences (**Figure 157**). Cette élévation du pH dans les phases finales de l'altération peut être expliquée par la diffusion des alcalins et alcalino-terreux du verre vers la solution.

Le comportement du pH des solutions sorties de l'altération des lames du dyke de l'Etna est beaucoup plus régulier (**Figure 158**). Les points du diagramme sont disposés selon une courbe, convexe vers le haut, qui montre une réaction initiale qui rejoint l'équilibre après 230 jours d'expérience, marquée par des valeurs du pH de 8,6-8,7.

• **OBSERVATION EN LUMIÈRE RÉFLÉCHIE DES LAMES ALTÉRÉES.** La surface des lames altérées a été observée au microscope optique sous de la lumière réfléchie. Une comparaison avec des lames du même matériel qui n'ont subi aucune altération, a mis en évidence des changements importants dans la structure superficielle des lames altérées. Les effets de l'altération consistent en une couverture discontinue de la lame par une sorte de minéralisation secondaire mise en évidence par un changement de reflet, luminosité et couleur (**Figure 159** et **Figure 160**). L'extension discontinue de la minéralisation secondaire est particulièrement évidente sur les lames de l'obsidienne de Lipari ROC 01, altérées pendant 1022 jours en eau ultra-pure à 90°C. Ces lames montrent que l'apparente précipitation des minéraux secondaires n'a pas eu lieu en manière uniforme, mais seulement dans quelques parties de la surface. En conséquence, des zones recouvertes par de la minéralisation secondaire se sont développées à côté d'autres zones où le verre sain est encore visible (**Figure 159**). Sur les lames du dyke de l'Etna, altérées pendant 390 jours en eau ultra-pure à 90°C, la couche de la minéralisation secondaire montre une couverture apparemment uniforme. Cependant, la non-homogénéité de la couche est révélée par la présence de quelques cristaux dispersés dans le sidéromelane, qui restent bien visibles malgré la présence de la minéralisation secondaire. Evidemment, les minéraux secondaires n'ont pas précipité au-dessus des cristaux. Le développement discontinu de la couche de minéralisation secondaire superficielle sera confirmé par l'analyse au MEB.

• **ANALYSES AU RAMAN DES GRAINS ALTÉRÉS.** Les grains des poudres d'obsidienne **ROC 01** et **POM 01** provenant de Lipari ont été analysés par Raman pour essayer de détecter les effets de l'altération expérimentale. Ce type d'analyse n'a produit que des spectres Raman correspondants à ceux de la silice amorphe, et n'a pas mis en évidence une trace d'altération remarquable. De meilleurs résultats ont été obtenus en examinant des lames épaisses au lieu des grains des poudres.

• **ANALYSES AU RAMAN DES LAMES ALTÉRÉES.** La surface des lames altérées des échantillons ROC 01 et VDB 09 a été analysée par spectroscopie Raman afin d'identifier la minéralisation secondaire déposée ensuite à l'altération. Seulement les résultats concernant les lames d'obsidienne de l'échantillon ROC 01 seront commentés dans ce paragraphe, car les lames du dyke VDB 09 ont produit une minéralisation superficielle secondaire extrêmement limitée et peu significative, déjà décrite dans le chapitre des résultats de l'altération expérimentale.

Les lames d'obsidienne de Lipari (**ROC 01**) ont été altérées en eau ultra-pure à 90°C pendant 1022 jours. À la surface de ces lames plusieurs phases sous forme de microcristaux de l'ordre des microns ou des dizaines de microns, isolés ou regroupés, ont été identifiées (**Figure 164**). Il s'agit soit de phases composant la rhyolite originale, soit de phases de néoformation imputables à une précipitation dans l'étuve à partir de la solution d'altération. Une liste des phases identifiées est présentée dans le **Tableau 21**. Les phases identifiées ont été partagées en trois groupes selon la condition de la lame à l'ouverture des réacteurs par rapport à la quantité de solution présente (lames sèches, lames hors de la solution, lames submergées dans la solution). Les phases qui ont été identifiées au moins trois fois ont été soulignées.

LAMES	CONDITION	PHASES IDENTIFIÉES
PD-03 PD-06	Sèches	Silice amorphe, orthoclase, anorthoclase, labradorite, kanoïte, biotite, hématite, ilménite, <u>anatase</u> , <u>phillipsite</u> , <u>chabazite-Ca</u> , clinoptilolite, offretite, <u>calcite</u> , <u>aragonite</u>
PD-01 PD-04 PD-08	Hors de l'eau	Silice amorphe, anorthoclase, pyroxmangite, hématite, <u>magnésioferrite</u> , anatase, <u>calcite</u> , <u>aragonite</u>
PD-02 PD-07	Dans l'eau	Silice amorphe, quartz, cristobalite, stishovite, orthoclase, <u>anorthoclase</u> , hedenbergite, <u>hématite</u> , goethite, <u>anatase</u> , gmelinite-Ca, calcite, <u>aragonite</u> , <u>dolomite</u>

Tableau 21 – Tableau de synthèse de principales phases minérales détectées à la surface des lames altérées d'obsidienne ROC 01 série PD. Les phases identifiées au moins trois fois ont été soulignées.

La silice amorphe est la composante principale de la pâte rhyolitique des lames d'obsidienne ROC 01. La stishovite est une phase du quartz stable à des températures et des pressions très élevées, métastable aux conditions ordinaires. Elle a été identifiée dans un cristal de la lame PD-02,

mais il s'agit probablement d'une contamination provenant du laboratoire. L'orthoclase, l'anorthoclase et la labradorite sont des feldspaths qui font partie vraisemblablement de la paragenèse de départ de la rhyolite. La kanoïte $[(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ est un clinopyroxène plutôt rare qui se trouve normalement dans des minerais riches en manganèse associés à des roches métamorphiques, ou dans des roches sédimentaires et métamorphiques associés à des complexes ophiolitiques (Gnos et al., 1996). La pyroxmangite $[\text{MnSiO}_3]$ est un pyroxénoïde qui se trouve lui aussi associé souvent à des roches métamorphiques riches en manganèse ; elle représente une phase polymorphe de haute pression et basse température de la rhodonite (Pinckney & Burnham, 1988). Evidemment ses deux inosilicates représentent les phases de la rhyolite où va se concentrer le manganèse. En effet, sur la base de l'observation au microscope confocal du Raman, la kanoïte semble faire partie des microlites dispersés dans la pâte de l'obsidienne, préexistante à l'altération expérimentale de la lame. Donc elle ne représenterait pas une phase précipitée à la surface de la lame pendant l'expérience dans l'étuve.

La phase identifiée comme de la kanoïte par Raman correspond en effet à une des composantes qui constituent les microlites à deux phases dispersés dans la pâte de l'obsidienne, déjà décrite dans le chapitre dédié aux matériaux initiaux. Ensuite à la comparaison des photos effectuées à la surface des lames, la kanoïte correspondrait donc à la plus sombre des deux phases (point 1, [Figure 131](#)). Sur la base de la composition chimique, la spectroscopie EDS avait déjà permis d'identifier cette phase comme appartenant au groupe des amphiboles (actinolite) ou des pyroxènes. Mais le croisement des analyses Raman et EDS permet d'identifier comme un pyroxène la phase sombre des microlites à deux phases de l'obsidienne ROC 01. L'hypothèse de l'actinolite, soutenue exclusivement par l'analyse EDS, est donc retenue très peu probable. Par contre, l'analyse chimique semi-quantitative effectuée par EDS montre une teneur en MnO égale à 1,5% en pourcentage pondéral. Cette concentration du manganèse est plutôt élevée par rapport à la teneur en manganèse typique des rhyolites éoliennes, comprise normalement entre 0,08% et 0,11% (Gioncada *et al.*, 2003 ; Lanzo *et al.*, 2010). Par contre elle reste énormément inférieure à la teneur en MnO propre de la kanoïte, évaluée autour du 27% (Gnos *et al.*, 1996). Pour conclure, les analyses effectuées avec le Raman et le MEB sont en accord dans la description d'une phase silicatée du groupe des pyroxènes ayant une concentration élevée en manganèse, par contre la phase ne peut pas être identifiée avec certitude comme de la kanoïte.

Plusieurs types d'oxydes de fer ont été identifiés à la surface des lames altérées d'obsidienne : hématite $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, goethite $[\text{Fe}^{+3}\text{O}\cdot\text{OH}]$, magnésioferrite $[\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3]$, ilménite $[\text{FeTiO}_3]$. La magnésioferrite appartient avec la magnétite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ à un groupe d'oxydes de fer ayant la structure

cristalline des spinelles (Righter & Downs, 2001). L'ilménite se trouve souvent associée à l'hématite (avec laquelle forme une solution solide) et à la magnétite (Brown *et al.*, 1993). L'absence de magnétite à la surface des lames analysées peut être expliquée avec son transformation en hématite, identifiée plusieurs fois. En effet, sous l'action du faisceau laser du spectroscope Raman, la magnétite se réchauffe et subit un procès d'oxydation qui la transforme en hématite (Chourpa *et al.*, 2005).

Le TiO_2 est le seul oxyde de titane existant naturellement à la pression atmosphérique. Il est présent sous forme de trois phases polymorphes : rutile, anatase et brookite. Le rutile est la seule phase stable, en particulier à des températures supérieures à 600°C environ l'anatase se transforme en rutile (Hanaor & Sorrell, 2011). L'anatase est un minéral typiquement secondaire, son occurrence est interprétée comme une cristallisation métastable à basse température.

La grande partie de la littérature géologique reporte les zéolites comme du matériel de remplissage des cavités des roches magmatiques. La précipitation des zéolites est vue comme une conséquence du changement de composition de la solution circulante ou du changement des conditions de pression et température successif à la mise en place et au refroidissement des roches volcaniques. Ce changement peut être causé par une nouvelle intrusion de magma ou par une remontée de gaz volcanique et/ou de solutions aqueuses. Tout cela est démontré par le fait qu'en effet les zéolites sont très rares dans les cavités des laves de très nouvelle formation (Coombs *et al.*, 1959).

Les zéolites riches en Ca et Na telles que la clinoptilolite $[(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_5(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ et la mordenite (structuralement identique à la clinoptilolite), se trouvent souvent à l'intérieur des vésicules des laves acides telles que les rhyolites, souvent dans des zones volcaniques soumises à altération hydrothermale. Les zéolites plus riches en Ca et plus pauvres en Si telles que la phillipsite $[(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ et la chabazite $[(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ sont associées normalement aux roches basiques sous saturées en silice, par exemple aux basaltes à olivines (Walker, 1951). Ce type de zéolites se retrouve souvent dans les cavités des roches affleurant dans des zones intéressées par des sources d'eau chaude et des fumerolles. Les autres zéolites identifiées sur les lames d'obsidienne, c'est-à-dire la gmelinite et l'offretite, sont très affines à la chabazite (Lillerud & Raeder, 1986). Il y a quand même des exceptions à ces associations typiques : par exemple, la présence de chabazite associé à du quartz (bien que dans une situation de non-équilibre) a été signalée (Coombs *et al.*, 1959).

L'analyse de la surface des lames d'obsidienne rhyolitique a mis en évidence la présence de plusieurs espèces de zéolites riches en Ca et relativement pauvres en Si telles que la phillipsite et la

chabazite. Ces phases se trouvent normalement dans des roches basiques sous-saturées en silice tandis que les rhyolites sont normalement associées à des zéolites ayant une teneur plus élevée en Na et Si telle que la clinoptilolite. Mais cette ultime a été retrouvée en quantité très réduite. L'assemblage de zéolites repérées à la surface des lames d'obsidienne ROC 01 est donc plutôt atypique, et doit être interprétée comme l'effet d'une précipitation dans des conditions hors de l'équilibre, probablement à partir d'une solution riche en Ca. La chabazite et la phillipsite ont été identifiées surtout dans les lames PD-03 et PD-06, c'est-à-dire dans les lames sorties de l'étuve complètement sèches à cause de l'évaporation complète de la solution. Une concentration élevée de certains éléments tels que le Ca pourrait donc être liée aux dernières phases de l'altération en milieu aqueux, juste avant la disparition complète de la solution.

En conclusion, l'altération des lames d'obsidienne a produit une variété de minéraux secondaires précipités pendant la permanence dans le four. Les minéraux secondaires les plus répandus sont l'anatase, les zéolites riches en Ca et les carbonates de Ca et Mg tels que la calcite, l'aragonite et la dolomite. Sur la base de la nature des minéraux secondaires une mobilisation importante de Ti et Ca pendant l'altération est à envisager.

• **ANALYSE AU MEB DES GRAINS ALTÉRÉS.** L'analyse au MEB des grains d'obsidienne après la sortie de l'étuve a permis de détecter les effets de l'altération expérimentale auxquels ont été soumis. De nombreuses structures imputables à l'action de l'altération expérimentale ont été identifiées. Il s'agit surtout de cinq types de structures :

1. Fissures ayant une largeur constante, qui partent du bord du grain pour se diriger vers sa partie interne selon une trajectoire faiblement ondulée (Figure 167 B) ;
2. Cavités formées par une succession de trous sphéroïdaux ou allongés coalescents, ayant une profondeur variable, disposés selon une ligne courbe et distribués en petits groupes de cavités ayant la même orientation (Figure 167 C-D) où une orientation concentrique (Figure 169 B) ;
3. Particules hémisphériques ayant un diamètre inférieur à 0,1 μm , déposées à la surface des grains (Figure 166 B et Figure 169 C) ;
4. Particules sphéroïdales ou allongées ayant un diamètre de 0,3-0,4 μm , déposées à la surface des grains (Figure 166 B et Figure 167 F) ;
5. Lamelles allongées ayant une longueur de quelques microns, déposées à la surface des grains, disposées en manière chaotique ou regroupées selon des structures radiées (Figure 169 C-F).

Pour mieux interpréter la signification de ces structures, leur distribution à la surface des différents types de grains d'obsidienne a été reportée dans le **Tableau 22**.

	Grains non altérés	Grains altérés en H ₂ O	Grains altérés en KOH
1) Fissures	-	-	X
2) Trous coalescents	-	X	X
3) Particules $\varnothing < 0,1 \mu\text{m}$	-	X	X
4) Particules $\varnothing = 0,3-0,4 \mu\text{m}$	-	-	X
5) Lamelles	-	X	-

Tableau 22 – Occurrence des structures imputables à l'altération expérimentale à la surface des grains d'obsidienne altérés en eau ultra-pure et en milieu basique. Les structures sont absentes sur les grains non altérés.

Ce tableau permet d'effectuer différentes observations. En premier lieu, toutes les structures sont absentes sur les grains d'obsidienne non altérés. Cela démontre que leur origine est liée aux effets de l'altération expérimentale. Les trous coalescents sont présents dans les deux types de grains tandis que les fissures se sont développées seulement sur les grains altérés en milieu basique. Les dimensions des particules déposées à la surface des grains montrent une distribution bimodale. Les particules hémisphériques ayant un diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$ sont présentes aussi bien sur les grains altérés en eau ultra-pure que sur les grains altérés en milieu basique. Par contre, les particules ayant des dimensions autour du demi-micron sont présentes seulement sur les grains altérés en eau ultra-pure. Les lamelles ne se sont développées que sur les grains altérés en eau ultra-pure.

- **Fissures et trous coalescents à la surface des grains d'obsidienne.** Par rapport aux fissures et aux trous coalescents présents à la surface des grains, différentes hypothèses peuvent expliquer leur présence. En premier lieu elles peuvent être attribuées à l'activité biologique des bactéries qui se sont développés sur l'obsidienne avant ou pendant l'altération expérimentale. Dans ce cas-là il s'agirait de canaux et de tubules excavés par les microorganismes à l'intérieur de l'obsidienne. En deuxième lieu, elles peuvent être interprétées comme de fractures et/ou de vacuoles de la roche volcanique, mises en évidence par des phénomènes liées à l'action de la solution dans l'étuve, tels que la dissolution du verre.

L'idée soutenue dans cette thèse est que les cavités et les fissures repérés à la surface des grains altérés d'obsidienne n'ont pas une origine liée à l'activité des microorganismes. En première lieu, la morphologie des structures repérés sur les grains altérés est complètement différent par rapport à ceux attribués normalement à l'activité biologique des bactéries. Les structures créées par les

microorganismes ont été décrites dans le Chapitre 3. Elles sont constituées par des faisceaux de tubules qui partent en direction perpendiculaire aux parois des fractures pour se diriger vers l'intérieur du verre basaltique. Les tubules se regroupent autour des fractures en formant des assemblages chaotiques, autrement ils forment des faisceaux parallèles qui se dirigent vers des cristaux dispersés dans la masse vitreuse. Deuxièmement, l'obsidienne de Lipari a un âge trop récent pour pouvoir développer des colonies de bactéries. En effet, des structures imputables à l'activité des microorganismes ont été trouvés seulement dans des roches ayant un âge supérieur à un millier d'années (Smits, 2006 ; Staudigel *et al.*, 2008). La coulée des Rocche Rosse (Lipari) d'où provient l'obsidienne de l'échantillon ROC 01 a un âge de 800 ans (Tanguy *et al.*, 2003), donc insuffisant au développement d'un réseau de tubules de la part des microorganismes. Cela peut expliquer pourquoi la formation des tubules n'a jamais été reproduite avec succès en laboratoire (Staudigel *et al.*, 2008). Un autre élément contre une origine biologique des cavités et des tubules de l'obsidienne de Lipari est représentée par la température d'altération utilisée, égal à 90°C. Des recherches expérimentales ont vérifié que la température idéale pour le développement des microorganismes est de 15°C environ, et que l'activité biologique tends à se réduire fortement au-delà des 80°C (Figure 203) (Walton & Schiffman, 2003 ; Staudigel *et al.*, 2008).

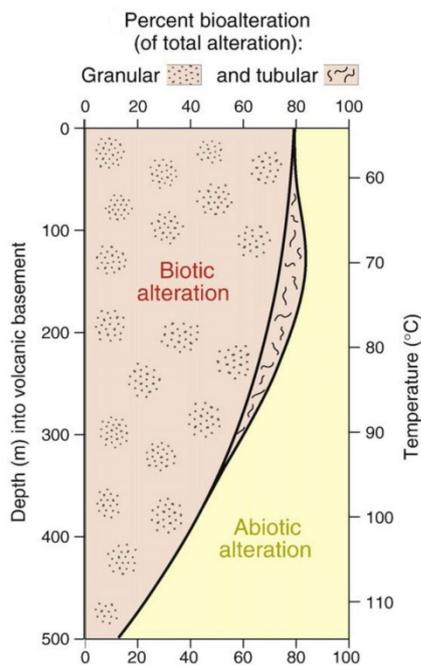


Figure 203 – Fraction biotique et abiotique de l'altération du verre basaltique dans la croûte océanique. La formation des tubules de la part des microorganismes reste une fraction minoritaire de toute l'altération biotique ; à une température de 90°C elle est réduite à un phénomène très marginal (modifié d'après Staudigel *et al.*, 2008).

Sur la base de tous ces arguments, il est donc fortement improbable qu'une colonie de bactéries puisse être à l'origine des cavités présentes à la surface des grains altérés de l'obsidienne ROC 01. Vraisemblablement, leur origine est due aux effets de l'interaction verre/solution sur des caractéristiques structurales propres du verre rhyolitique, préexistant à l'expérience.

Dans un travail très récent, Fisk *et al.* (2013) soumettent des échantillons de verre volcanique et artificiel à une attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique (HF) afin de déclencher des réactions abiotiques accélérées entre verre et solution. En particulier, deux basaltes du fond océanique (une hyaloclastite et une coulée de lave), un verre rhyolitique de l'île de Lipari et un verre silicique artificiel de l'époque gallo-romaine sont altérés dans une solution 1% d'HF pendant 60 secondes à température ambiante.

Les expériences de Fisk et ses collègues ont mis en évidence la formation de deux types de cavités à la surface des deux basaltes du fond océanique, très semblables à celles identifiées à la surface des grains des poudres rhyolitiques altérées pendant ce travail de thèse. La **Figure 204** montre des petits trous sphéroïdaux ou faiblement éloignés, apparus après l'attaque chimique de l'HF sur un échantillon de hyaloclastite basaltique du fond océanique (Fisk *et al.* (2013)).

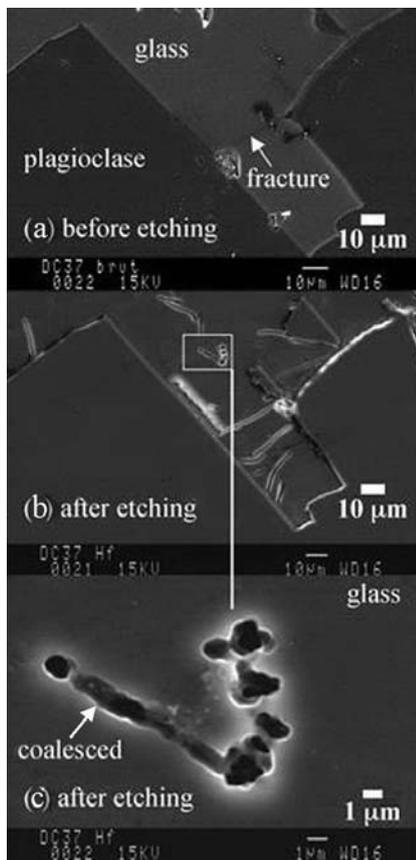


Figure 204 – Images au MEB d'un échantillon de basalte du fond océanique composé par du verre et des cristaux de plagioclase, soumis à l'action d'une solution d'acide fluorhydrique 1% pendant 60 secondes à température ambiante. a) image de la surface polie de l'échantillon avant l'attaque chimique ; b) image de la même surface après l'attaque chimique ; c) agrandissement d'une partie de l'image b). Les explications des images sont dans le texte (modifiés d'après Fisk *et al.*, 2013).

Les trous ont un diamètre d'un micron environ, ils peuvent être isolés ou coalescents jusqu'à former des petits regroupements globulaires ou des alignements droits ayant une longueur de quelques dizaines de microns. Les trous sont disposés selon une ligne droite qui se développe à la surface du verre sain, sans aucune correspondance avec les fractures présentes sur l'échantillon. Ce type de cavité est très similaire à celles observées à la surface des grains de l'obsidienne ROC 01

altérés dans ce travail de thèse, aussi bien dans un milieu basique que dans l'eau ultra-pure (comparer avec la [Figure 167 C-D](#) et la [Figure 169 B](#)). Mais ces cavités sont formées par la coalescence de petits trous sphéroïdaux ou éloignés, ayant un diamètre d'un micron environ. Les trous coalescents peuvent être disposés selon une ligne droite, mais dans la majeure partie des cas, il suivent une trace courbe. Ces cavités courbes sont réunies à la surface des grains en groupes où elles présentent la même orientation ([Figure 205](#)), parfois regroupées de façon circulaire et concentrique ([Figure 169 B](#)). De plus, la distribution des cavités n'est pas uniforme : elles sont très nombreuses sur certains grains et totalement absentes sur d'autres.

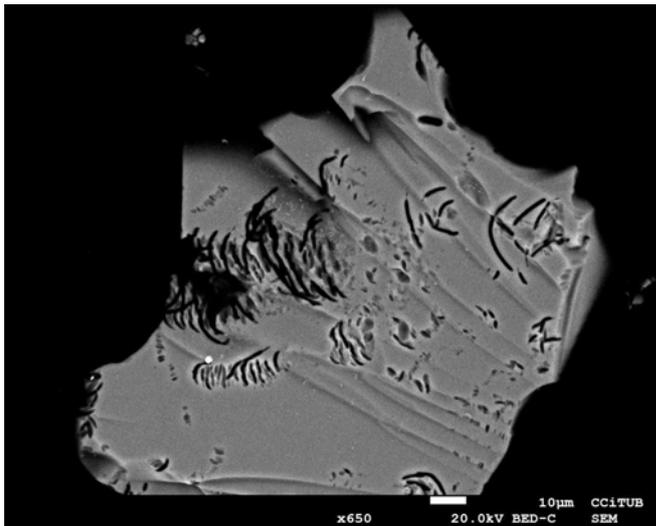


Figure 205 – Grain d'obsidienne de l'échantillon ROC 01 altéré pendant 190 jours en KOH à 90°C. Des cavités courbes regroupées à la surface du grain sont visibles.

La [Figure 206](#) montre un autre échantillon de verre basaltique, provenant d'une coulée de lave du fond océanique, altéré par Fisk *et al.* (2013) avec de l'acide fluorhydrique dans des conditions identiques au précédent. Des fissures surtout planes, mais aussi courbes, sont visibles à la surface de l'échantillon. Ils défont d'une fracture principale ou du bord d'un des cristaux de plagioclase, pour se diriger vers l'intérieur de la masse du verre basaltique. Selon les auteurs, les fissures sont apparues à la surface de l'échantillon après l'attaque de l'HF, à la suite de l'élargissement de fractures préexistantes dans la masse vitreuse. Ces fissures sont presque identiques à celles identifiées à la surface des grains d'obsidienne de l'échantillon ROC 01, altérés en milieu basique (KOH) pendant 622 jours à 90°C (comparer avec la [Figure 167 B](#)).

Fisk et ses collègues ont aussi soumis à un attaque chimique avec de l'HF des morceaux de verres siliciques tels que des verres artificiels et des rhyolites provenant de Lipari. Ils ont remarqué une dissolution uniforme à la surface du verre qui a éliminé les imperfections superficielles du verre, mais ni de cavités coalescentes ni des fissures planes n'ont été détectées à la surface du verre altéré.

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'ajouter des éléments importants aux hypothèses formulées par Fisk et al pour expliquer la formation des structures observées. En premier lieu, les auteurs remarquent que les fissures planes ou courbes qui se développent à la surface de l'échantillon de verre basaltique du fond océanique sont localisées de préférence en proximité des cristaux de plagioclases dispersés dans la masse vitreuse.

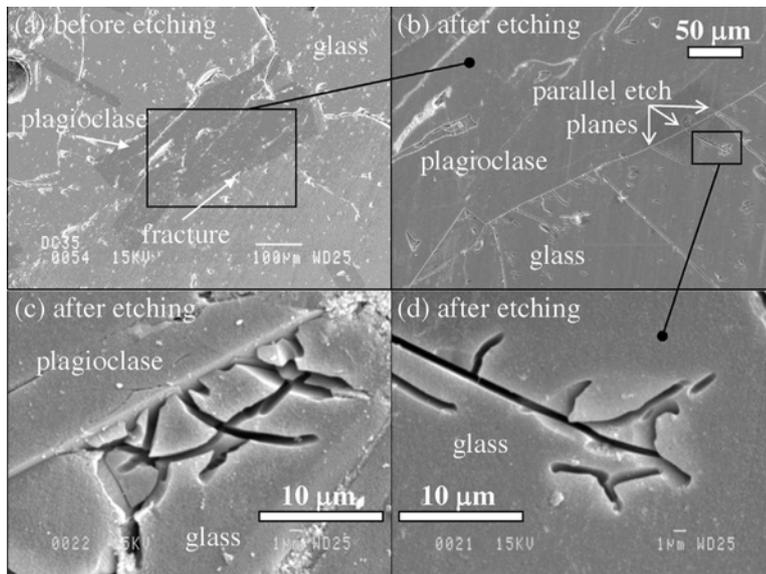


Figure 206 – Images au MEB d'un échantillon de basalte du fond océanique composé par du verre et des cristaux de plagioclase, soumis à l'action d'une solution d'acide fluorhydrique 1% pendant 60 secondes à température ambiante. a) image de la surface polie de l'échantillon avant l'attaque chimique ; b) agrandissement d'une partie de l'image a) après l'attaque chimique ; c) et d) agrandissement des fissures visibles à la surface de l'échantillon après l'attaque chimique. L'image d) est un agrandissement d'une partie de l'image b). Les explications des images sont dans le texte. (Fisk *et al.*, 2013).

Les fissures ont une disposition parallèle l'une à l'autre et sont disposées en manière d'intercepter les cristaux de plagioclase (Figure 206). Selon eux, la formation des fractures serait due au stress généré par la différence des coefficients d'expansion thermique du verre et du cristal. Donc la contraction différentielle des deux matériaux pendant le refroidissement du magma aurait généré la tension qui a créé les fractures dans le verre à côté des plagioclases ; ensuite ces fractures se sont élargies sous l'attaque de l'acide fluorhydrique pour se transformer dans les fissures visibles dans la Figure 206 C-D (Fisk *et al.*, 2013). Des fissures presque identiques à celles décrites par Fisk et ses collègues ont été identifiées à la surface des grains de l'obsidienne ROC 01 altérée en KOH pendant ce travail de thèse (Figure 167 B). Dans ce cas-là, l'hypothèse de Fisk et ses collègues est inapplicable parce que l'obsidienne de Lipari ne contient aucun cristal dispersé dans le verre. Deux différentes explications sont alors possibles : 1) la formation des fissures dans l'obsidienne n'est pas du tout liée à la présence de fractures préexistantes ; 2) les fissures dans l'obsidienne se sont développées en correspondance de quelques fractures casuelles créées sur les grains pendant le broyage de l'échantillon. La seconde explication est préférable parce qu'elle permet d'éviter la modélisation d'un mécanisme complètement nouveau pour justifier la présence des fissures sur les grains altérés de l'obsidienne ROC 01. Mais dans ce cas-là, des hypothèses peuvent être émises : 1) Les fractures dues au broyage devraient être très nombreuses et distribuées sur tous les grains.

Par contre, très peu de fissures ont été détectées ; 2) Les rares fractures détectées sur l'obsidienne sont typiquement conchoïdales. Par contre, les fissures générées par l'altération sont planes ou segmentées, et parfois sont parallèles entre eux (**Figure 167 B**) ; 3) Les fissures dues à l'altération expérimentale n'ont été détectées que sur les grains d'obsidienne altérés en KOH tandis qu'aucune fissure n'a été détectée sur les grains altérés en eau ultra-pure. Des études ultérieures seront nécessaires pour répondre aux questions soulevées par ces observations.

Deuxièmement, Fisk et ses collègues remarquent que les deux basaltes du fond océanique qu'ils ont altérés avec l'HF présentent deux types de cavités superficielles complètement différentes (**Figure 204** et **Figure 206**). Les deux basaltes sont très similaires pour ce qui concerne la composition chimique et l'homogénéité, et ils ont été altérés dans les mêmes conditions. Les seules différences entre eux sont représentées par l'âge et le mécanisme de mise en place. Pour les auteurs, la différence de comportement des deux échantillons est liée au mécanisme de mise en place qui a provoqué une différente réponse au niveau du relâche des tensions thermiques internes qui s'accumulent pendant la solidification du magma. Sous ce point de vue, l'âge des échantillons devient négligeable. Les petits trous coalescents se sont formés sur une hyaloclastite formée par un amas de petits fragments vitreux, donc capable de dissiper facilement les tensions thermiques pendant sa mise en place. Par contre, selon les auteurs, dans le verre compact la dissipation des tensions est beaucoup moins efficace : les tensions non relâchées ont généré les fractures qui après se sont transformées en fissures à la suite de l'attaque avec l'HF. Cependant, cette explication est difficilement applicable aux résultats de ce travail de thèse, à cause des observations suivantes : 1) Les mêmes cavités (trous coalescents et fissures) que Fisk et ses collègues ont observé sur deux types de basaltes différents, pendant le cours de cette thèse ont été observées sur le même échantillon, notamment sur des grains d'obsidienne de Lipari altérés en KOH à 90°C pendant 622 jours (**Figure 167**) ; 2) Les séries de trous coalescents que Fisk et ses collègues ont trouvé sur la hyaloclastite basaltique altérée, pendant le cours de cette thèse ont été observés sur les grains altérés d'une coulée d'obsidienne rhyolitique homogène et compacte, provenant de Lipari. Comme il a été dit précédemment, la présence des fissures sur l'obsidienne peut être expliquée par l'existence d'un certain nombre de fractures imputables au broyage de l'échantillon, qui se sont élargies pendant l'altération expérimentale. Par contre, la présence des cavités formées par des trous coalescents à la surface des grains d'obsidienne montre que ces structures peuvent se produire aussi bien dans les matériaux visqueux, où la relaxation des tensions thermiques n'est pas si évident. En conclusion, selon les résultats de ce travail de thèse, le mécanisme de mise en place ne semble pas contrôler le type de cavité qui se forme à la surface des matériaux altérés.

En troisième lieu, Fisk et ses collègues remarquent que les cavités se forment seulement à la surface des échantillons basaltiques et non à la surface des verres siliceux. Les auteurs imputent cette absence à deux raisons possibles : 1) la différence entre la composition chimique du verre siliceux et celle du verre basaltique ; 2) l'histoire thermique différente des deux types de produits. Fisk et ses collègues sont plutôt orientés vers la seconde hypothèse (Fisk *et al.*, 2013) : la formation des cavités dépend de l'histoire thermique subi par le verre. Selon les auteurs, le manque de cavités dans leurs échantillons de verre siliciques est donc imputable au manque de tensions internes au verre, à son homogénéité et à l'absence de cristaux ayant des coefficients de dilatation thermiques différents par rapport au verre. Les expériences conduites pendant ce travail de thèse ont démontré que ni la composition chimique, ni l'absence de cristaux dans le verre ne peuvent être considérées des éléments discriminants pour la formation des cavités à la surface des échantillons altérés : en effet, les deux types de cavités ont été détectés sur les grains altérés de l'obsidienne ROC 01, très siliceuses et sans cristaux dispersés. Par contre, l'histoire thermique, le désordre interne au verre, la présence de gaz potentiellement dissous et les différences dans l'homogénéité de la masse vitreuse peuvent être considérés des facteurs qui contrôlent la formation de cavités à la surface du verre soumis à une altération expérimentale, bien que leur présence et intensité restent difficiles à évaluer.

La raison de la forme et de la distribution des trous coalescents à la surface des grains de l'obsidienne ROC 01 n'est pas bien comprise. Probablement ceci est lié à l'existence de quelques faiblesses structurales invisibles localisées dans l'obsidienne, créées par le stress thermique et les tensions différentielles internes au magma en cours de refroidissement rapide. En effet, pendant la mise en place de la coulée de lave, des différences de vitesse d'écoulement à la courte distance ou des différences de densité dans la masse du magma peuvent se créer, favorisées par la viscosité élevée du fluide à composition rhyolitique. Ces non-homogénéités peuvent rester « congelées » sous forme de tensions internes au verre solidifié, donnant lieu à des faiblesses structurales, invisibles dans le verre sain. Ces faiblesses seraient les lieux où l'altération expérimentale ira produire les effets les plus importants sous forme des cavités qu'on vient de décrire. Ultérieures analyses seront nécessaires avant de confirmer cette hypothèse et de mieux comprendre la présence des cavités formés par des trous coalescents à la surface des grains de l'obsidienne ROC 01 altérés pendant ce travail de thèse.

Un autre facteur qui peut influencer fortement le développement de cavités à la surface des matériaux altérés, est représenté par la durée de l'altération. Fisk et ses collègues ont altéré ses échantillons en HF pendant 60 secondes, pour accélérer au maximum les effets de l'attaque

chimique (Fisk *et al.*, 2013), tandis que dans ce travail de thèse les échantillons ont été altérés dans des milieux beaucoup moins agressifs pendant des périodes de temps jusqu'à 622 jours. L'altération rapide en acide fluorhydrique mise en œuvre par Fisk et ses collègues les a empêchés d'évaluer les effets de l'altération expérimentale dans le long terme. Donc la durée de l'altération pourrait être un des facteurs discriminants qui ont permis le développement sur les grains d'obsidienne des deux types de cavités obtenues par Fisk sur deux échantillons basaltiques différents, altérés dans les mêmes conditions.

Les hypothèses exprimées dans les paragraphes précédents peuvent être résumés par les observations suivantes.

- ❖ La formation des cavités à la surface des matériaux altérés n'est pas contrôlée par la composition chimique du verre : les mêmes structures se forment aussi bien dans les verres basaltiques (Fisk *et al.*, 2013) que dans les verres rhyolitiques (cette thèse).
- ❖ Les cavités formées par des trous coalescents ont été détectées sur les grains d'obsidienne altérés aussi bien en eau ultra-pure qu'en milieu basique. Leur formation est donc indépendante du milieu chimique de l'altération.
- ❖ Les cavités en forme de fissures n'ont été détectées que sur les grains d'obsidienne altérés en milieu basique tandis qu'aucune fissure n'a été détectée sur les grains altérés en eau ultra-pure. Mais pour confirmer ce résultat il faudrait effectuer une recherche systématique des fissures sur les grains altérés en eau ultra-pure.
- ❖ La structure de l'échantillon ne semble pas contrôler la formation des cavités superficielles : des fissures se forment sur le verre compact tandis que des trous coalescents se forment sur des hyaloclastites (Fisk *et al.*, 2013), par contre les deux types de cavités se forment à la surface des grains d'obsidienne compacte (cette thèse).
- ❖ L'origine des fissures relevées à la surface des matériaux altérés n'est pas forcément liée à la présence de fractures préexistantes : en effet, les fissures se sont produites sur des grains provenant d'une obsidienne très compacte, homogène et sans cristaux dispersés.
- ❖ La seule fracturation envisageable pour la formation des fissures sur les grains d'obsidienne est constituée par les rares fractures conchoïdales créées par le broyage de l'échantillon. Mais les fissures formées par l'altération expérimentale ont une forme peu compatible avec l'élargissement des fractures conchoïdales.

- ❖ La présence de tensions internes au verre résultant de son histoire thermique, qui se manifestent sous forme de points de faiblesse structurale invisibles au MEB, peut représenter un des facteurs discriminants pour la formation des cavités superficielles pendant l'altération expérimentale.
- ❖ Un autre facteur très important afin de la formation de cavités à la surface des matériaux altérés est constitué par la durée de l'altération expérimentale. C'est probable que si les échantillons sont soumis à une altération ayant une durée suffisante, des cavités vont se former indépendamment de la composition chimique du verre et de la solution.

L'idée soutenue dans cette thèse est que la formation des cavités à la surface des grains altérés de l'obsidienne ROC 01 du fait de l'action biologique des microorganismes est peu probable. Par contre, une origine liée à l'interaction abiotique entre verre et solution est à envisager. Dans le cadre de cette hypothèse, la poudre d'obsidienne soumise à une altération expérimentale a subi une dissolution qui a provoqué la formation de deux types de cavités superficielles : des séquences de trous coalescents disposés selon un alignement courbe se sont formées, probablement en correspondance de points de faiblesse structurale du verre invisibles au MEB. Des fissures se sont aussi formées en milieu basique, probablement ensuite à l'élargissement de fractures préexistantes provoquées par le broyage de l'échantillon. Des études supplémentaires seront nécessaires afin de confirmer ces hypothèses.

• **Particules déposées à la surface des grains d'obsidienne.** Trois types de particules ont été trouvés sur les grains d'obsidienne altérés ([Tableau 22](#)) :

- Particules hémisphériques ayant un diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, présentes aussi bien dans les grains altérés en milieu acide qu'en milieu basique ;
- Particules sphéroïdales ou allongées de $0,3-0,4 \mu\text{m}$, détectées seulement sur les grains altérés en milieu basique ;
- Lamelles longues jusqu'à $4 \mu\text{m}$ environ, retrouvées à la surface des grains altérés en eau ultra-pure.

Par rapport aux particules, deux questions se posent : 1) Les particules hémisphériques plus petites de $0,1 \mu\text{m}$ présentes sur les deux types de grains représentent-elles le même minéral ou il s'agit de deux minéraux différents ? ; 2) Les particules d'un demi-micron et les lamelles représentent-elles le même minéral à une différente étape de croissance ou il s'agit de deux minéraux différents ? Dit avec d'autres mots, avec des temps d'altération plus longs, est-ce que les particules d'un demi-

micron se seraient accrues jusqu'à devenir des lamelles ? Malheureusement, la spectrométrie EDS couplée au MEB ne permet pas d'arriver à une réponse définitive car les particules sont trop petites pour être analysées avec un degré acceptable de certitude. Le spectromètre EDS a quand même fourni des spectres des corpuscules individuées à la surface des grains (**Figure 170**). Les spectres de la surface des grains recouverte par les particules inférieures à 1 μm sont identiques à ceux de l'obsidienne : cela démontre que les particules sont trop petites pour être identifiées par le spectromètre. Par contre, les lamelles représentent les particules ayant les plus grandes dimensions, et dans quelques cas elles arrivent à former une couverture presque continue à la surface des grains. En effet, les lamelles fournissent des spectres légèrement différents de ceux de l'obsidienne, et la différence entre les spectres peut être imputée à la composition des lamelles. Notamment, les différences visibles entre les deux spectres concernent le contenu en Al et en Fe légèrement plus élevé dans les lamelles que dans le verre (**Figure 170 A-B**).

D'autres auteurs ont soumis des verres siliciques à une altération expérimentale. De La Fuente *et al.* (2000) ont soumis des tufs rhyolitiques à une altération dans de l'eau déionisée et des solutions contenant différentes concentrations de NaCl et KCl, exposés à des températures comprises entre 60°C et 160°C, pendant des périodes comprises entre deux mois et un an. Dans toutes les conditions expérimentales, les auteurs ont observé la même séquence d'altération qui comprenait la formation de particules hémisphériques et de lamelles à la surface du verre après l'altération. Les particules ont un diamètre de 3 ou 4 μm environ, et une composition compatible avec la smectite (**Figure 207 B**). Selon De La Fuente et ses collègues, elles représentent les restes de l'altération incomplète du verre rhyolitique, c'est-à-dire une phase intermédiaire du processus de formation des minéraux argileux directement à la surface du verre. Bien que beaucoup plus grandes, ces particules sont très similaires à celles ayant un diamètre inférieur à 0,1 μm identifiées à la surface des grains d'obsidienne altérés pendant ce travail de thèse (**Figure 207 A**). Bien qu'il s'agisse de deux échantillons d'origine et d'histoire différentes, le spectre EDS des particules détectées par De La Fuente et ses collègues est presque identique à celui des particules hémisphériques déposées à la surface des grains d'obsidienne altérés dans ce travail de thèse (**Figure 208**). La seule différence consiste dans une certaine quantité de Mg présente dans les particules du tuf espagnol et absente dans l'obsidienne sicilienne.

En accord avec De La Fuente et ses collègues (2000), les particules hémisphériques de smectite présentes à la surface des grains d'obsidienne ROC 01 représentent les restes d'une dissolution incongruente du verre rhyolitique sous l'action des solutions altérantes. Il s'agit donc des précurseurs de la formation d'argile à la surface du verre altéré. Selon cette hypothèse, la smectite

se forme directement à la surface du verre, sans précipitation à partir de la solution. Cela explique pourquoi les particules hémisphériques sont particulièrement abondantes à l'intérieur des trous coalescents localisés à la surface des grains (**Figure 167 F**).

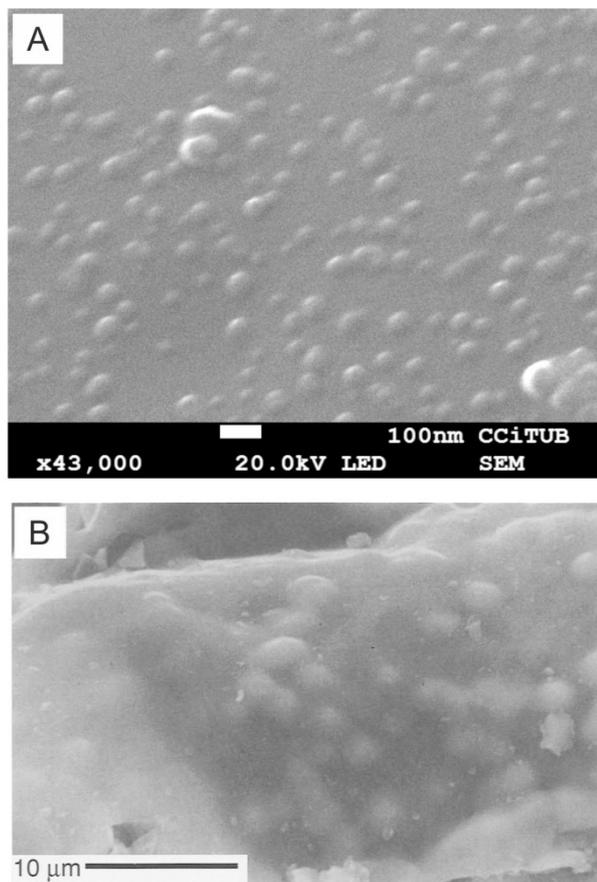


Figure 207 – A) Particules hémisphériques formées à la surface des grains d’obsidienne ROC 01 après 622 jours d’altération en KOH ; B) particules hémisphériques formées à la surface d’un fragment de verre appartenant à un tuf rhyolitique de l’Espagne, soumis à une altération expérimentale (De La Fuente et al., 2000).

De La Fuente et ses collègues ont mis en évidence un second mécanisme de formation de produits d’altération, consistant en une dissolution du verre suivie par une précipitation de particules à la surface du verre à partir de la solution. Les particules ont la forme de petits flocons ou de lamelles (**Figure 209 A**) qui ont produit des spectres EDS identiques à ceux produits par les particules hémisphériques. Leur composition, compatible avec la smectite, a été déterminée grâce à l’analyse TEM-AEM (*Transmission Electron Microscopy – Analytical Electron Microscopy*) sur des particules équivalentes (De La Fuente *et al.*, 2000). Avec la poursuite de la précipitation, les flocons tendent à se rassembler sous forme de petites sphères ou à former une couche uniforme qui recouvre la surface de l’échantillon (**Figure 209 B**). Ces flocons semblent très similaires aux lamelles déposées à la surface des grains d’obsidienne ROC 01 altérés en eau ultra-pure dans ce travail de thèse (**Figure 209 C**). Elles sont trop petites pour être identifiées avec certitudes par la spectrométrie EDS, cependant une composition du type smectite peut être envisagée.

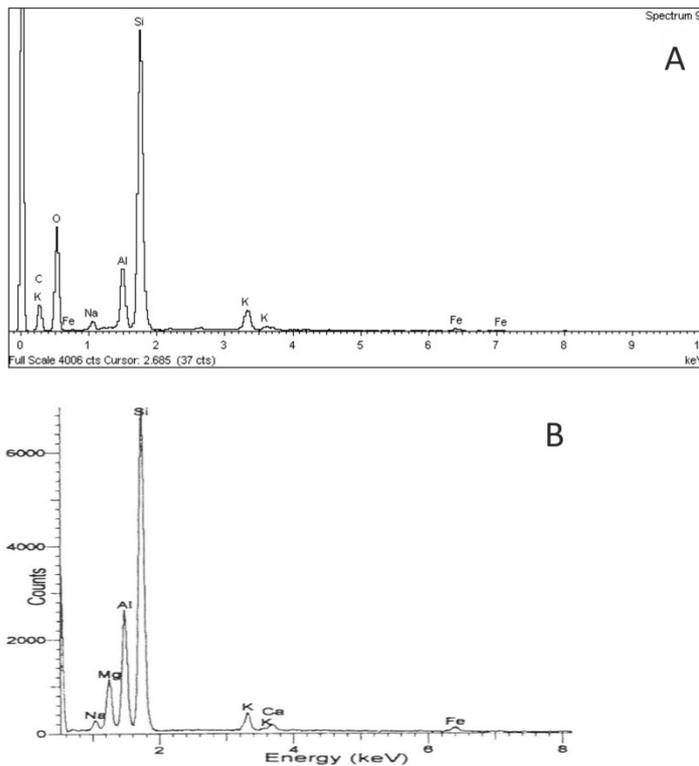


Figure 208 – A) Spectre EDS des particules hémisphériques déposées à la surface des grains altérés de l'obsidienne ROC 01 ; B) Spectre des particules déposées sur le verre rhyolitique altéré par De La Fuente *et al.*, 2000.

Fiore *et al.* (2001) ont altéré des poudres d'obsidienne rhyolitique provenant de la même coulée de l'échantillon ROC 01 altéré dans ce travail de thèse. La solution d'altération a été composée par de l'eau pure ou par des solutions tamponnées ayant une concentration variable jusqu'à 0,03 M de $MgCl_2$ (l'ajoute de Mg à la solution favorise la cristallisation de la smectite). La température d'altération était comprise entre 100°C et 200°C tandis que la durée de l'altération était comprise entre 30 et 90 jours. Les grains altérés ont montré plusieurs effets dus à l'interaction verre/solution. Les échantillons altérés en eau pure ont montré une dissolution généralisée du verre qui a lissé les aspérités des grains. À la surface des grains plusieurs types de particules ont été retrouvés : des particules minuscules riches en silice et sans une forme définie ; des lamelles courbes ayant une longueur généralement inférieure à 1 μm , isolées ou regroupées en guise de flocons ; des particules hémisphériques ayant un diamètre de 20 nm environ. Les lamelles étaient trop petites pour être analysées par le spectroscope EDS. Cependant, la comparaison entre les spectres EDS de la surface du verre nu et du verre recouvert par les lamelles, a mis en évidence la présence d'une petite quantité de Mg imputable de toute façon à la composition chimique des lamelles. Il s'agit du même résultat obtenu par De La Fuente *et al.* (2000) avec le spectromètre EDS.

Les lamelles analysées par Fiore *et al.* (2001) sont très similaires à celles retrouvées à la surface des grains d'obsidienne ROC 01 altérés en eau ultra-pure dans ce travail de thèse. Cependant, les

spectres EDS des lamelles de l'obsidienne ROC 01 ne montrent pas une quantité significative de magnésium (Figure 170 B).

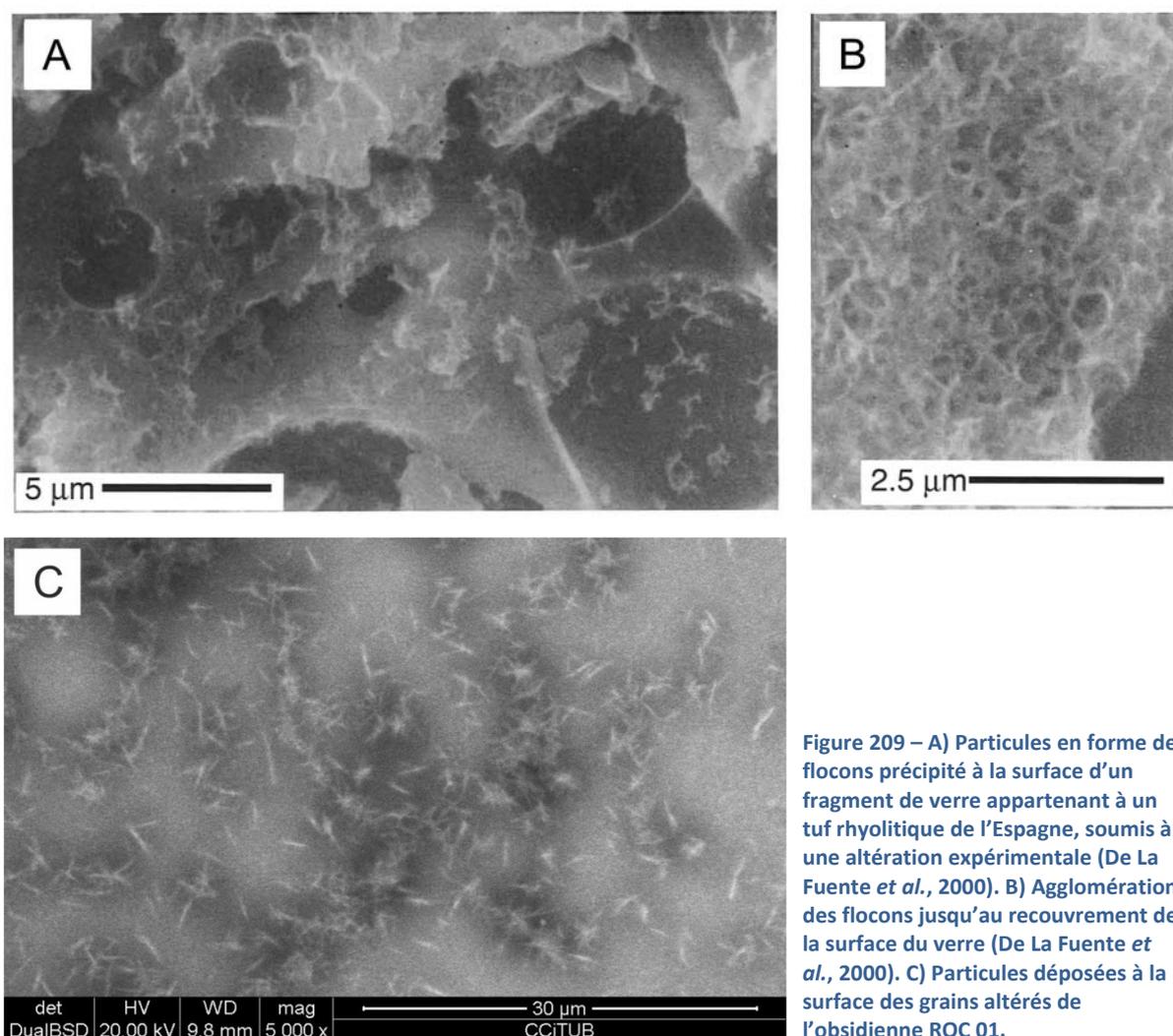


Figure 209 – A) Particules en forme de flocons précipité à la surface d'un fragment de verre appartenant à un tuf rhyolitique de l'Espagne, soumis à une altération expérimentale (De La Fuente *et al.*, 2000). B) Agglomération des flocons jusqu'au recouvrement de la surface du verre (De La Fuente *et al.*, 2000). C) Particules déposées à la surface des grains altérés de l'obsidienne ROC 01.

Le manque de magnésium n'est pas une caractéristique exclusive des lamelles de l'obsidienne sicilienne ROC 01. Rani *et al.* (2010) ont altéré des poudres d'une obsidienne indienne dans de l'eau pure à 300°C pendant des intervalles de temps comprises entre 1 et 64 heures. Quelques heures après le début de l'expérience, les auteurs ont détecté la formation de petites lamelles ayant une composition vraisemblablement argileuse à la surface des grains, tout à fait similaires aux lamelles détectées sur l'obsidienne ROC 01. Les spectres EDS concernant la surface des grains recouverte par les lamelles sont très similaires à ceux de l'obsidienne sicilienne ROC 01 : ils ne présentent pas le pic du Mg, présent par contre sur les spectres relevés par d'autres auteurs (De La Fuente *et al.*, 2000 ; Fiore *et al.*, 2001).

L'analyse au MET a permis à Fiore et ses collègues (2001) de déterminer la composition des lamelles identifiées à la surface des grains altérés. Les lamelles montrent une composition

correspondante à celle des smectites, variable entre une montmorillonite riche en fer et une saponite. Vu l'absence de fer dans la solution altérante, il ne peut provenir que du verre. Les auteurs ont vérifié qu'une augmentation du temps d'altération ou de la température produit une augmentation du nombre des lamelles sans modification de leur dimension. Pour ce qui concerne les particules hémisphériques individuées à la surface des grains altérés, elles sont composées par de la smectite riche en fer. Selon les auteurs, ces particules correspondent à des précurseurs de la formation de l'argile à la surface du verre altéré, selon les critères déjà discutés par De La Fuente *et al.* (2000). Selon Fiore *et al.* (2001) la smectite qui se forme pendant les phases initiales de l'altération est le produit du réarrangement à l'état solide de la couche externe de verre hydraté à la surface des grains. Cependant, les auteurs n'excluent pas que la smectite puisse précipiter aussi à partir de la solution, et admettent que les deux processus peuvent avoir lieu au même temps.

- **ANALYSE AU MEB DES LAMES ALTÉRÉES.** Six lames ayant subi une altération expérimentale ont été analysées au MEB pour l'observation des effets de l'interaction liquide/solide. Il s'agit de trois lames provenant de l'échantillon d'obsidienne de Lipari **ROC 01**, appartenant à une série de lames nommées **PD**, et de trois lames de trachyandésite provenant de l'échantillon **VDB 09**, collecté dans un dyke de l'Etna. Deux lames non altérées appartenant à chacun des échantillons ont été utilisées pour les comparer aux verres affectés par l'altération.

- **Altération des lames d'obsidienne.** L'analyse des lames d'obsidienne **ROC 01** soumises à une altération expérimentale en eau ultra-pure à 90°C pendant 1022 jours, a mise en évidence la formation de deux types de minéralisation secondaire à la surface des lames. Le premier type est constitué par des lamelles courbes de forme polygonale irrégulière ayant une longueur moyenne de 1 ou 2 μm . Le deuxième type de minéralisation est constitué par des granules hémisphériques ayant un diamètre de 0,1 μm (**Figure 178**). La distribution des deux types de minéralisations montre que les particules hémisphériques se sont déposées en contact avec la surface du verre, ensuite elles ont été surmontées par les lamelles, qui représentent la dernière phase qui s'est formée (**Figure 179**). Sur la base des commentaires précédents, concernant la minéralisation secondaire détectée sur des grains altérés d'obsidienne (De La Fuente *et al.*, 2000 ; Fiore *et al.*, 2001 ; Rani *et al.*, 2010), les particules hémisphériques et les lamelles sont composées toutes les deux par de la smectite. Les particules hémisphériques peuvent être interprétées comme de la smectite qui s'est formée directement à la surface de la lame ensuite à la dissolution du verre soumis à l'altération expérimentale. Par contre, les lamelles dérivent d'un processus de précipitation à partir de la solution. Selon cette hypothèse, le verre a été sujet à deux processus différents : 1) Une dissolution incongruente qui a emporté le réseau vitreux et a laissé des particules argileuses à la surface des

lames ; 2) Un processus de dissolution suivi par une précipitation qui a mené à la formation des lamelles. Donc la smectite peut être considérée comme le précurseur de la couche d'altération argileuse qui va se former sur les verres volcaniques naturels ensuite à leur altération.

Selon ce modèle, la formation des particules hémisphériques a commencé avant la précipitation des lamelles. Cela est en accord avec les observations au MEB, qui montrent qu'en effet les particules hémisphériques sont en contact avec la surface du verre, généralement en-dessous des lamelles. Par contre, les lamelles forment une structure tridimensionnelle formée par une ossature de polygones plats et irréguliers, disposés en manière très chaotique au-dessus des particules hémisphériques. Cependant, pendant un certain temps, les deux processus ont eu lieu en même temps, parce que souvent des lamelles recouvertes par des particules hémisphériques ont été observées (**Figure 178 B**).

Les spectres EDS réalisés à la surface des lames d'obsidienne altérées montrent une différence très faible entre ceux réalisés dans le verre nu et ceux réalisés sur le verre recouvert par les deux types de particules secondaires (**Figure 181**). Cela est sans doute à attribuer à la faible résolution du spectromètre EDS utilisé pour l'analyse des objets ayant des dimensions inférieures à quelques microns (Danilatos, 1988 ; Zoukel *et al.*, 2013), mais aussi à une composition chimique qui n'est pas trop différente. En effet, les spectres du verre recouvert par les particules hémisphériques sont presque identiques à ceux du verre recouvert par les lamelles. Cela est en accord avec l'idée que les deux types de particules ont la même composition chimique, notamment celle de la smectite.

À la sortie de l'étuve, la lame d'obsidienne PD-03 a été trouvée à sec à cause de l'évaporation complète de la solution. Donc, par rapport aux autres lames, elle est restée en contact avec la solution pendant un temps réduit. L'analyse au MEB de la surface de la lame PD-03 a montré des larges parties de la lame où la déposition des particules secondaires n'a pas eu lieu (**Figure 182**). Par contre, l'observation aux électrons rétrodiffusés a montré une composition très homogène de la surface de la lame. Ce phénomène laisse penser que le dépôt des particules commence dans des points spécifiques de la lame pour se répandre au reste de la surface. Si cette hypothèse est vraie, la distribution de la minéralisation secondaire à la surface de la lame n'est pas contrôlée par la composition chimique de l'échantillon. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs (De La Fuente *et al.*, 2000 ; Fiore *et al.*, 2001), selon lesquels une augmentation du temps ou de la température d'altération provoque une augmentation du nombre de particules à la surface sans augmenter leurs dimensions. En accord avec cette idée, les zones de la lame PD-03 sans déposition de particules sont dues à la durée limitée du contact verre/solution, qui n'a pas donné à l'altération le temps de recouvrir l'entière surface de la lame avec de la minéralisation secondaire.

• **Altération des lames de trachyandésite.** L'analyse au MEB des lames de trachyandésite provenant de l'échantillon **VDB 09**, collecté sur un dyke de l'Etna, a mis en évidence nombreux effets imputables à l'altération expérimentale, qui ont été décrit en détail dans le chapitre dédié aux résultats de l'altération. L'effet le plus important de l'altération expérimentale est constitué par une couverture de particules secondaires de forme sphéroïdale, ayant un diamètre de 0,1 μm environ, visible à la surface des lames altérées (**Figure 195**).

Le développement des particules à la surface des lames de trachyandésite (benmoréite) semble avoir lieu selon un mécanisme différent par rapport à ce des lames d'obsidienne. Dans l'obsidienne, l'avancement de l'altération comporte une augmentation de la surface occupée par les particules, jusqu'à envahir toute la surface disponible. Pendant ce processus, les particules maintiennent la même composition et la même dimension. Par contre, dans la trachyandésite, l'avancement de l'altération semble comporter un renforcement de la couche de minéralisation secondaire, suivie par un changement de la composition chimique pour certains produits déposés à la surface de la lame. Cela est démontré par l'augmentation du contraste dans les images aux électrons secondaires réalisées selon une durée croissante de l'altération (**Figure 191 B**).

Par rapport à la composition chimique de la minéralisation secondaire qui recouvre les lames trachyandésitiques altérées provenant de l'Etna, deux hypothèses sont à tenir en compte. Les particules secondaires sont composées par : 1) des smectites ; 2) des zéolites. L'hypothèse soutenue dans cette thèse est la première : il s'agit de particules de smectite, liées à la dissolution incongruente du sidéromélane. La nature argileuse des particules secondaires est confirmée par l'abondance des particules en contact direct avec le sidéromélane, par la configuration des spectres EDS produits par les particules, et par les similarités entre ces particules et celles produites par d'autres auteurs qui ont effectués des altérations expérimentales avec des verres basaltiques (De La Fuente *et al.*, 2000 ; Fiore *et al.*, 2001). En outre, les particules sont trop nombreuses pour être toutes des cristaux de zéolites.

Les zéolites représentent des produits typiques de l'altération des verres basaltiques (Walker, 1951). Cependant, l'exploration systématique de la minéralisation secondaire déposée à la surface des lames altérées du dyke de l'Etna n'a pas mise en évidence la présence de zéolites. La recherche s'est déroulée à travers la tentative d'individualisation de l'habitus cristallin typique des zéolites parmi les particules sphéroïdales et globulaires qui composent la couverture secondaire. L'individualisation de quelques cristaux de zéolites aurait permis d'interpréter les particules secondaires (ou une partie entre elles) comme une phase précurseuse de la cristallisation des zéolites, trop petites pour être détectées pendant l'analyse Raman. Par contre, aucun habitus

polyédrique n'a été détecté : toutes les particules ont une forme globulaire ou sphéroïdale sans aucune face plane. Donc la présence de zéolites parmi les particules de la minéralisation secondaire n'a pas pu être confirmée. Le même résultat a été obtenu ensuite à l'analyse de la surface de la même lame par la spectroscopie Raman : au contraire des lames altérées de l'obsidienne de Lipari, aucune zéolite a été détectée à la surface des lames provenant du dyke de l'Etna. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux reportés par Frugier *et al.* (2008), selon lesquels à la surface du verre synthétique SON68 altéré à 90°C, la zéolite se forme seulement si le pH est supérieur à 10.

• **Comparaison avec l'altération des verres synthétiques.** Plusieurs auteurs ont altéré en laboratoire des verres borosilicatés synthétiques dans le cadre d'un stockage des déchets nucléaires, afin d'évaluer leur durabilité. Ce type de verre est considéré comme l'analogue industriel des verres volcaniques basaltiques naturels (Abdelouas *et al.*, 1994 ; Crovisier *et al.*, 2003), lesquels sont utilisés pour vérifier la modélisation du comportement du verre synthétique dans le long terme. Donc la comparaison entre les produits de l'altération des verres synthétiques et ceux naturels peut se révéler très intéressante.

Différents types de minéralisation secondaire ont été détectées à la surface des verres synthétiques altérés dans l'eau déionisée, mais elles sont plutôt différentes par rapport aux particules déposées à la surface des lames de l'échantillon VDB 09 provenant de l'Etna. Godon *et al.* (1988) ont altéré le verre synthétique R7T7 dans des réacteurs fermés pendant 28 jours à 90°C dans de l'eau pure et dans des solutions avec concentrations différentes de NaCl. Après 14 jours d'altération dans l'eau pure, la surface du verre était recouverte par une couche des flocons ayant une longueur moyenne de 0,3 μm , composés par un aluminosilicate riche en zinc et nickel (Figure 210).

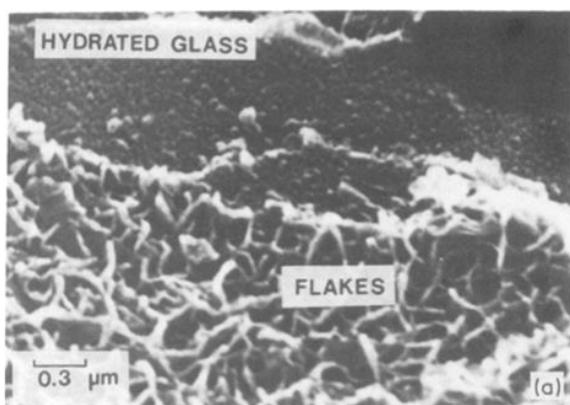


Figure 210 – Particules d'un aluminosilicate riche en Zn et Ni déposés à la surface d'un verre synthétique R7T7 altéré en eau pure (Godon *et al.*, 1988).

La composition, mais surtout la forme, est différente par rapport aux particules détectées à la surface de la lame VDB 09 n° 06. Il s'agit de lamelles très allongées qui ne rassemblent pas du tout aux particules isométriques précipitées sur la trachyandésite de l'Etna.

Une couche de lamelles de smectite disposées à nid d'abeilles a été détectée par Gong *et al.* (1998) à la surface du verre SON68 altéré avec de la vapeur d'eau à 200°C jusqu'à 1021 jours. Aussi dans ce cas-là, la couche n'est pas composée par des particules isométriques, mais par des lamelles allongées, plus similaire aux particules secondaires détectées à la surface de l'obsidienne ROC 01 qu'au matériel qui recouvre la lame VDB 09 n° 06.

Valle *et al.* (2010) ont altéré un verre borosilicaté synthétique SON68 dopé avec des terres rares, par moyenne d'une solution d'eau et silice amorphe riche en isotopes ^{29}Si et ^{18}O qui seront utilisés comme des traçants pour reconstruire le processus d'altération du verre. L'altération a eu lieu en régime dynamique, avec un renouvellement en continu de la solution (le 6% de la solution était renouvelé chaque jour). Le pH initiale de la solution été égal à 8, la température d'altération été de 90°C. La durée maximale de l'altération été de 190 jours. A la fin des expériences les auteurs ont remarqué la formation à la surface du verre d'une couche épaisse de gel constituant la grande partie des produits de l'altération, surmonté par une couche de lamelles qui après 6 mois avait rejoint une épaisseur d'un micron environ (Figure 211).

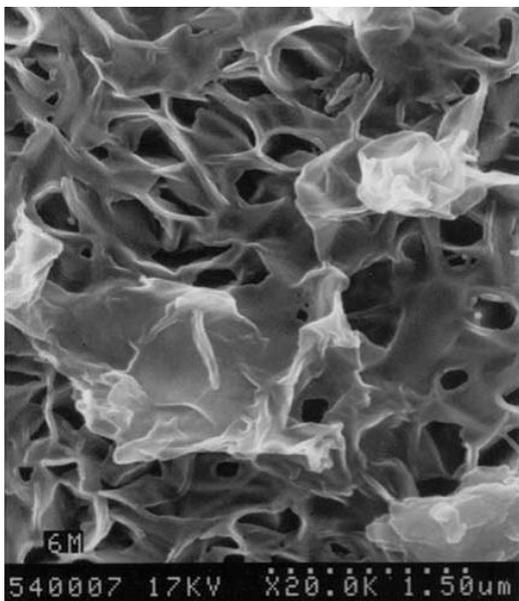


Figure 211 – Lamelles de phyllosilicates déposées à la surface d'un verre borosilicaté altéré en régime dynamique (Valle *et al.*, 2010).

Les lamelles contiennent une certaine quantité de substance amorphe et sont difficiles à analyser, cependant selon les auteurs il s'agit de phyllosilicates. Des phosphates riches en terres rares étaient parfois présents entre les deux couches. Des profils de profondeurs avec la microsonde ont été réalisés grâce à la planéité et à la régularité des couches d'altération. Les profils ont mis en

évidence un enrichissement en H, Al et Fe à la surface du verre altéré. La concentration de l'hydrogène en proximité de la surface de l'échantillon démontre l'existence de phénomènes d'interdiffusion à l'interface solide/solution avec passage de proton, et d'une forte hydratation des produits secondaires. D'autre part, la présence des phyllosilicates justifie l'enrichissement superficiel en aluminium. Le gel est fortement appauvri en alcalins, mais ils sont présents dans la partie la plus externe de la couche d'altération grâce à leur incorporation dans les phyllosilicates. Un appauvrissement moins intense concerne les alcalino-terreux. La distribution des éléments dans les différentes couches à la surface du verre altéré est représentée dans la **Figure 212**.

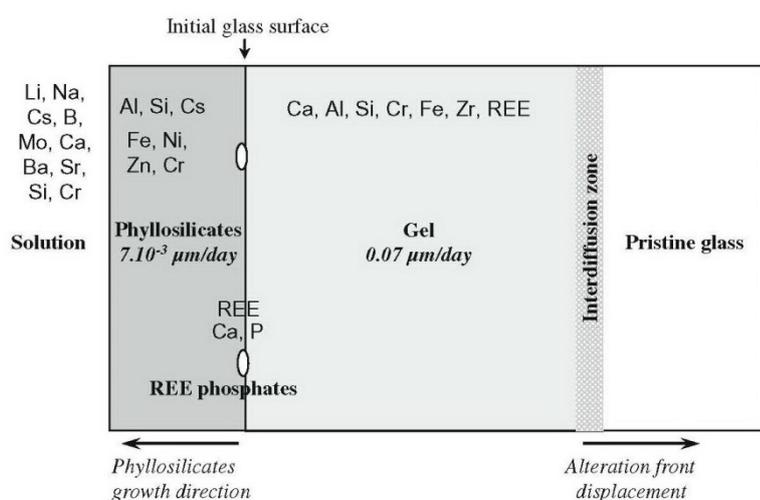


Figure 212 – Distribution des éléments dans les différentes couches d'altération d'un verre borosilicaté SON68 altéré à 90°C pendant 6 mois (Valle *et al.*, 2010).

Sur la base de la signature isotopique des différentes couches, les auteurs supposent que les phyllosilicates et le gel se forment à la suite de deux processus différents (Valle *et al.*, 2010). Les phyllosilicates et la solution ont toujours la même signature isotopique, cela démontre que les particules précipitées ont évolué en équilibre thermodynamique avec la solution. Donc les phyllosilicates se forment à la suite d'un mécanisme de dissolution/précipitation : d'abord les éléments sont relâchés en solution grâce à l'hydrolyse du verre, ensuite ils précipitent une fois la saturation atteinte. Cela explique leur signature isotopique identique. Par contre, la signature isotopique du gel montre l'action d'un mécanisme d'hydrolyse/condensation. La signature du gel est intermédiaire entre celle de la solution et celle du verre sain, cela démontre l'occurrence des processus de diffusion avec un échange constant d'éléments entre le gel et la solution pendant sa formation. Les éléments les moins solubles se sont réorganisés *in situ* dans le gel ou dans les phases secondaires. Le gel s'est développé en absence d'équilibre thermodynamique avec la solution. En effet, si le gel était une simple couche résiduelle restée après la solubilisation des éléments mobiles du verre, sa signature isotopique aurait dû être identique à celle du verre sain.

Même les phyllosilicates détectées par Valle *et al.* (2010) à la surface du verre borosilicaté altéré en régime dynamique ont une forme allongée, plus similaire aux particules détectées à la surface de l'obsidienne ROC 01 pendant ce travail de thèse. Donc elles sont complètement différentes des particules isométriques de la lame de trachyandésite VDB 09. Cependant, Pierce *et al.* (2007) soutiennent que des particules sphéroïdales de smectite sont un produit secondaire commun dans l'altération des verres synthétiques en régime dynamique. De telles particules sphéroïdales ont été signalées à la surface des grains altérés d'un verre borosilicaté broyé et soumis à l'action d'un flux continu d'eau pressurisée à 90°C pendant six ans environ, pour simuler les conditions éloignées de la saturation qui ont lieu dans le sous-sol (Pierce *et al.* 2007). Pendant l'expérience, ce verre été associé à un autre verre borosilicaté contenant du plutonium mais dépourvu d'alcalins, d'alcalino-terreux et de fer. Les deux verres étaient disposés en manière telle de simuler les conditions de stockage dans le sous-sol du matériel radioactif vitrifié. La formation des produits secondaires est augmentée de manière importante après 1500 jours environ à partir du début de l'expérience. L'analyse de la surface des grains altérés a mis en évidence la présence d'une couche de gel et de nombreuses particules sphéroïdales (Figure 213 A). Le gel représente une couche de verre hydrolysé et hydraté qui s'est formée grâce à des réactions de condensation qui ont eu lieu à l'interface verre/solution. Par contre, les particules sphéroïdales sont enrichies en Al, Fe, Si et plus faiblement en Na, par rapport à la composition originale du verre. Elles résultent composées par de la smectite sodique, probablement de la nontronite $[\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_2(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$ ou de la beidellite $[\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Bien que les expériences effectuées pendant ce travail de thèse soient conduites en régime statique, cette expérience démontre que la précipitation de particules isométriques de smectite est quand même possible, et donnent de la plausibilité à l'interprétation donnée dans cette thèse concernant les particules déposées à la surface de la lame VDB 09 n° 06 (Figure 213 B).

En conclusion, l'altération des verres borosilicatés, considérés comme des équivalents synthétiques des verres basaltiques, produit dans la plus partie des cas des particules allongées (des lamelles), composées principalement par des smectites, qui recouvrent la surface du verre avec une disposition chaotique ou en nid d'abeilles. Ces particules ne rassemblent pas du tout aux particules isométriques de smectite mises en évidence à la surface du verre de trachyandésite altéré dans ce travail de thèse, qui ont des formes sphéroïdales ou isométriques. D'autre part, des particules de smectite sphéroïdales peuvent se former dans le cas d'une altération en régime dynamique éloigné de la saturation (Pierce *et al.*, 2007). La forme et la composition des particules qui recouvrent la lame altérée VDB 09 n° 06 nécessitent d'ultérieures études pour dévoiler leur origine.

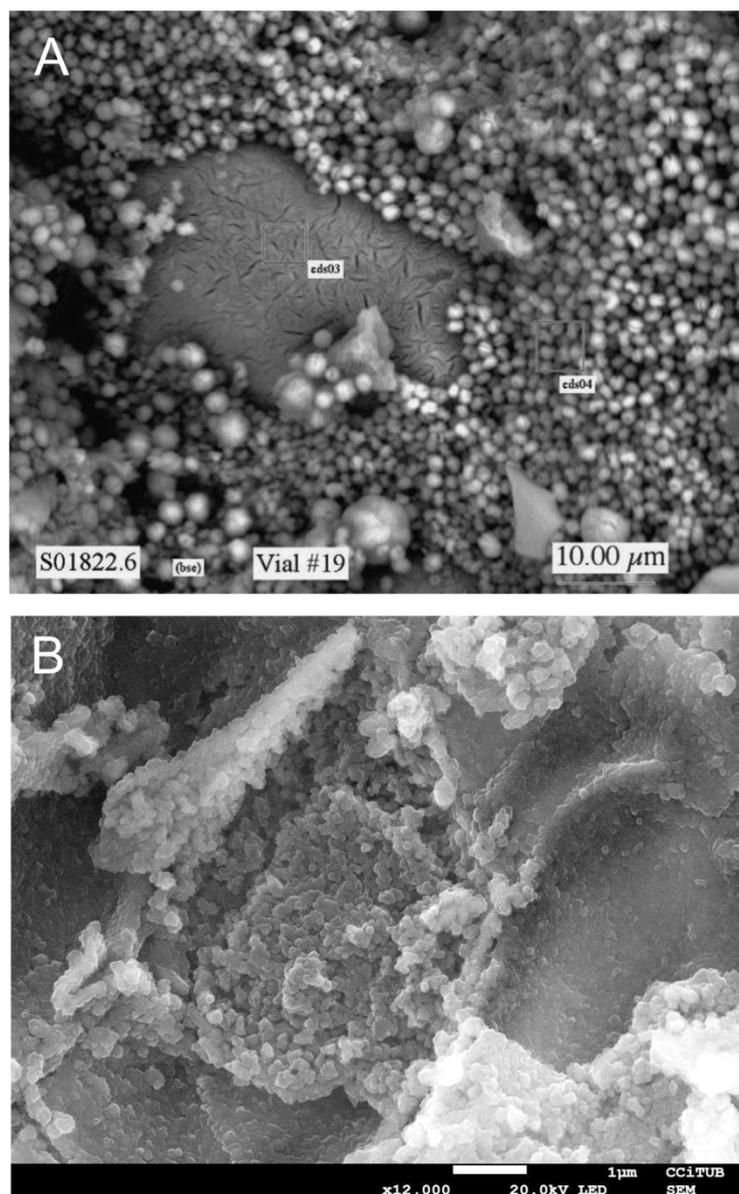


Figure 213 – A) Image au MEB des particules sphéroïdales de smectite déposées à la surface des grains altérés d'un verre borosilicaté. Au centre de l'image, l'affleurement d'une couche de gel hydraté est visible (Pierce *et al.*, 2007). B) Image au MEB des particules déposées à la surface d'une lame altérée de trachyandésite de l'échantillon VDB 09.

• **Comparaison avec l'altération des verres naturels.** Vu le grand intérêt pratique suscité par la durabilité des verres destinés au stockage des déchets radioactifs, les verres synthétiques ont fait l'objet de très nombreuses études expérimentales. Par contre, la littérature scientifique concernant l'altération expérimentale des verres basaltiques naturels est beaucoup moins consistante. Vu que la plupart des verres basaltiques sont mis en place dans un milieu sous-marin, plusieurs études ont analysé l'altération du basalte sous l'effet de l'eau marine. Crovisier *et al.* (1983) ont altéré un verre tholéïitique artificiel dans trois solutions simulant l'eau marine, ayant un pH compris entre 8 et 9 environ. L'altération a eu lieu à une température de 50°C dans des réacteurs fermés, pour une durée totale de 600 jours environ (Figure 214). À la fin des expériences, seulement le pH d'une des solutions a montré une faible diminution tandis que les deux solutions restantes n'ont pas montré des variations importantes. Enfin, la surface externe du verre sera recouverte par trois couches

d'altération, ayant une épaisseur totale de 4,5 μm : 1) Pendant les premiers cinq jours du début de l'expérience, un produit fibreux riche en Fe se dépose à la surface du verre ; 2) Ensuite, autour du vingtième jour, des petits cristaux d'un hydroxycarbonate nommé hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ commencent à précipiter ; 3) À partir du trentième jour, une couche silicaté amorphe (gel) ou faiblement cristallisé (saponite) se dépose au-dessus des cristaux d'hydrotalcite. Cette couche devient de plus en plus épaisse jusqu'à recouvrir totalement l'hydrotalcite vers la fin de l'expérience.

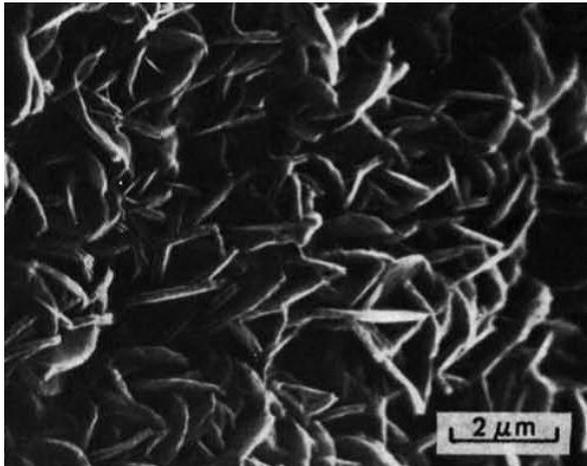


Figure 214 – Cristaux d'hydrotalcite déposés à la surface d'un verre tholéiitique synthétique après 30 jours d'altération en eau marine à 50°C (Crovisier *et al.*, 1983).

Les auteurs interprètent l'hydrotalcite comme une phase de transition précurseur des phyllosilicates, produite grâce à l'apport de Mg et CO_2 provenant de l'eau marine. La séquence d'altération décrite ne peut pas s'appliquer aux produits secondaires de la lame de trachyandésite VDB 09 n° 06 altérée pendant ce travail de thèse car ces produits secondaires sont totalement différents par rapport à ceux identifiés par Crovisier et ses collègues. Les particules d'hydrotalcite ressemblent plutôt aux lamelles de smectite détectées à la surface des lames d'obsidienne ROC 01.

Berger *et al.* (1987) ont réalisé l'altération expérimentale d'un verre basaltique dans de l'eau marine. Un verre tholéiitique naturel provenant de la dorsale médio-atlantique a été utilisé. L'échantillon a été broyé et altéré dans une eau marine artificielle avec un rapport de masse entre eau et roche de 25:1. La durée de l'altération était de l'ordre d'une journée à des températures de 200°C, 260°C et 320°C sous pression de vapeur. Toutes les phases secondaires récupérées à la fin de l'expérience ont été identifiées comme des smectites, notamment de la saponite riche en fer. Les grains étaient entourés par une couche d'altération hydratée composée par des particules argileuses feuilletées, ayant une épaisseur maximale de 5 μm (Figure 49). Même dans ce cas-là, les particules d'altération ne rassemblent pas du tout à celles détectées sur la lame de trachyandésite VDB 09 n° 06, mais à celles détectées à la surface de la lame d'obsidienne ROC 01, qui a une composition rhyolitique donc totalement différent.

Dans une publication du 1991, Thorseth *et al.* observent différents types de palagonite ayant une structure complexe parfois granulaire et poreuse, composée par des particules sphéroïdales. La palagonite est associée à du verre provenant des basaltes et des andésites basaltiques islandaises. La limite entre la palagonite et le verre sain peut être brusque mais aussi graduel, et sa peut être lié à un taux d'altération rapide ou lent respectivement. Les particules sphéroïdales peuvent être isolées ou regroupées en formant des chaînes de sphères ou des agrégats globulaires. Généralement, la texture granulaire est de plus en plus marquée au fur et à mesure qu'on s'éloigne du verre sain. Pour ce qui concerne des hyaloclastites faiblement altérées associées à des andésites basaltiques, les particules sphéroïdales ont un diamètre compris entre 0,01 et 0,1 μm , et peuvent former une couche d'une épaisseur de 2 à 5 μm environ autour des grains altérés. Pour ce qui concerne des hyaloclastites fortement altérées associées à des quartz-tholéïtes, la palagonite montre une épaisseur de 400-500 μm environ. Du côté du verre sain, la couche de palagonite peut présenter une texture granulaire composée par des particules sphéroïdales d'un diamètre généralement inférieure à 0,1 μm . Par contre, la partie externe de la couche montre une surface spongieuse recouverte par une couche de lamelles en forme de feuille disposées en guise de nid d'abeilles (Figure 215).

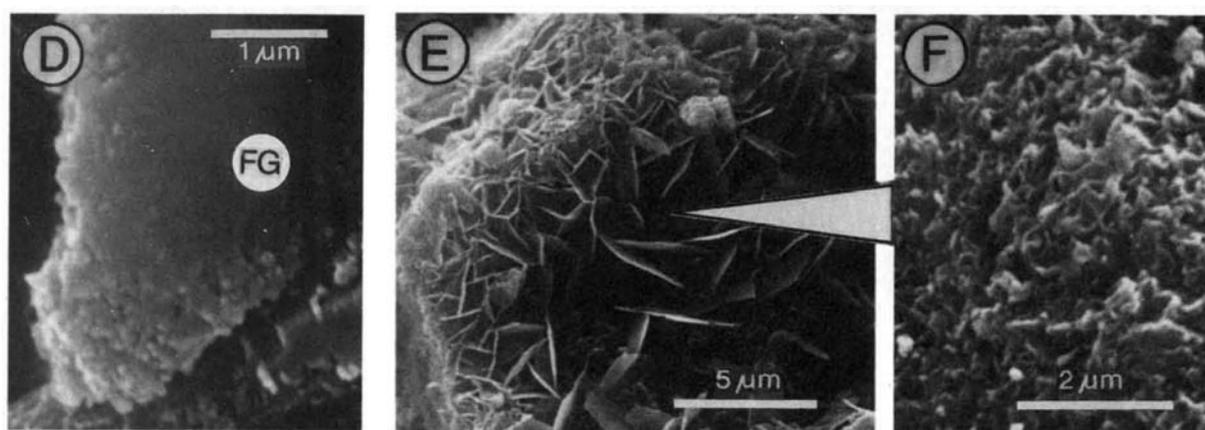


Figure 215 – Images aux électrons secondaires de grains de verres basaltiques sous-marins altérés naturellement. D) Couche de palagonite formée par des particules sphéroïdales autour d'un grain de verre d'andésite basaltique. FG = verre intact ; E) Lamelles de smectite (nontronite) développées à la surface d'un grain de verre de quartz-tholéïtes ; F) Agrandissement de la couche de palagonite spongieuse sur laquelle se sont développées les lamelles de la photo E (Thorseth *et al.*, 1991).

Les analyses par DRX (« Diffraction des Rayons X ») montrent que cette zone de la palagonite contient de la smectite, et sur la base du contenu élevé en fer les auteurs interprètent ce matériel comme de la nontronite $[(\text{CaO}_{0,5}, \text{Na})_{0,3} \text{Fe}^{3+}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, le terme ferrifère des smectites (Thorseth *et al.*, 1991). En effet, les particules sphéroïdales détectées par Thorseth et ses collègues à l'interface entre le verre sain et le verre altéré, ressemblent aux particules détectées à la surface de la lame VDB 09 n° 06. Dans le verre de Thorseth, ces particules sont recouvertes par

d'autres couches de verre palagonitisé, tandis que dans la lame VDB 09 n° 06 elles représentent la seule couche d'altération, en contact avec le verre et avec la solution. Selon les auteurs, les particules sphéroïdales de moins de 0,1 μm sont la première conséquence de l'altération du verre, indépendamment de sa composition. Elles deviennent visibles grâce à la dissolution du verre autour, qui laisse des rainures en forme d'anneaux. Un front d'altération net comme celui-ci visible sur la lame de l'Etna peut signifier un taux d'altération du verre plutôt rapide. Dans leur publication, Thorseth et ses collègues formulent un modèle géochimique qui explique la structure complexe de la palagonite dérivée de l'altération du verre de l'andésite basaltique. Mais ce modèle a des contraintes qui imposent une variation très importante du pH : en particulier, le modèle prévoit un $\text{pH} < 3$ pour expliquer la formation d'une couche résiduelle de palagonite montrant une structure spongieuse, appauvrie en Ca, Mg, Fe, Ti et Al et par conséquent enrichie en Si. Par contre, pour expliquer la porosité élevée de la couche, il faut supposer la dissolution du réseau silicaté du verre résiduel, qui a lieu avec des valeurs de $\text{pH} \geq 9$ (Thorseth *et al.*, 1991).

Le modèle de Thorseth ne peut pas s'appliquer aux particules de smectite repérées à la surface de la lame VDB 09 n° 06 car il demande des variations de pH beaucoup trop élevées par rapport à ceux mesurés pendant l'altération expérimentale. En effet, le modèle est conçu pour justifier le développement d'une série de couches de palagonite ayant une structure très complexe, tandis que la couche d'altération de la lame VDB 09 n° 06 montre une configuration assez simple. De plus, selon les observations de Thorseth les particules sphéroïdales à côté du verre sain se forment à la suite de la dissolution du verre duquel elles sont entourées tandis que les particules de la lame VDB 09 semblent produites par un processus de précipitation à partir de la solution. Néanmoins, le modèle démontre que la présence de particules sphéroïdales de smectites à la surface d'un verre basaltique *sensu lato* est possible.

Ghiara & Petti (1996) ont altéré une série de verres volcaniques naturels ayant des compositions différentes, provenant de l'Italie méridionale. Entre autres, ils ont altéré un verre basaltique provenant de Palagonia (Sicile), une obsidienne alkali-trachytique de Naples et une pierre ponce trachytique ($\text{SiO}_2 = 57\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 11,3\%$) ayant une composition similaire à celle de la lame VDB 09 n° 06 dans le diagramme T.A.S. (Le Maitre, 2002). Les échantillons ont été broyés et altérés sous pression à une température de 200°C , dans des réacteurs fermés, pendant une durée maximale de 49 jours. Les échantillons ont été altérés dans de l'eau déionisée (pH initiale = 6,5) tandis que les verres trachytique et basaltique ont été altérés aussi bien dans de l'eau marine (pH initiale = 8,3). Tous les systèmes ont montré une évolution chimique comparable. Tous les verres altérés en eau déionisée ont montré une dissolution partielle avec relâche en solution de quantités

modérés de d'alcalins, alcalino-terreux et silice. L'altération a produit une couche de gel riche en Al, Ca et Mg, suivie par des minéralisations secondaires constituées notamment par des zéolites et des minéraux argileux. Selon les auteurs, aucun type de relation apparente n'existe entre le type de zéolite précipitée et la composition du verre volcanique initiale. Les minéralisations secondaires ont été identifiées par DRX. À partir de quelques heures du début de l'altération, toutes les expériences ont montré le développement de petits agrégats d'une phase amorphe à la surface des grains altérés, destinée à disparaître ensuite à la formation des phases cristallines. Pour ce qui concerne l'altération en eau déionisée, à partir d'une semaine après le début de l'expérience, de la phillipsite a été détectée à la surface du verre trachytique, suivi par de l'analcime à partir du jour 21. À la surface de l'obsidienne alkali-trachytique la phillipsite a été détectée à partir de deux semaines d'expérience. L'analcime a été détectée après trois semaines d'altération tandis qu'à partir du jour 35 environ des particules d'illite ont commencé se déposer à la surface des grains (Figure 216).

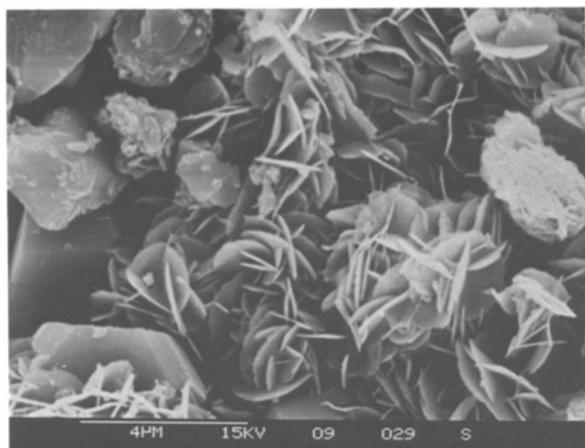


Figure 216 – Particules d'illite déposées à la surface de l'obsidienne alkali-trachytique de Naples altérée en eau déionisée après 42 jours du début de l'altération (Ghiara & Petti, 1996).

Par contre, à la surface du verre basaltique, de la phillipsite et des smectites ont été détectées à partir de trois semaines après le début de l'altération, suivis par de l'analcime à partir du 70^{ème} jour environ. Dans les deux cas décrits, le pH de la solution pendant la précipitation des phases secondaires été autour de 10. Pour ce qui concerne les verres altérés dans l'eau marine, des smectites ont été détectées à la surface des grains de trachyte à partir de deux semaines du début de l'altération. Par contre, à la surface du verre basaltique, de l'anhydrite (CaSO_4) est apparue après deux semaines et des smectites après 28 jours du début de l'expérience. Le pH des solutions était compris entre 5,6 et 6,0 pour le trachyte, et entre 4,3 et 5,3 pour le verre basaltique.

Le travail de Ghiara & Petti (1996) est très important parce qu'il donne une vision panoramique aux produits de l'altération de verres naturels ayant des compositions chimiques très variées. Il permet aussi de formuler des comparaisons avec les particules secondaires déposées à la surface des verres altérés dans ce travail de thèse. Les particules d'illite déposées à la surface des grains

altérés de l'obsidienne alkali-trachytique de Naples sont montrées dans la **Figure 216**. Elles montrent un aspect plat et semi-circulaire tout à fait différent des particules déposées à la surface de la lame VDB 09 n° 06, composées vraisemblablement par des smectites. Par contre, elles présentent une faible similarité avec les lamelles de smectite déposées sur les grains altérés de l'obsidienne ROC 01 provenant de Lipari, altérée elle aussi dans de l'eau déionisée ultra-pure.

Par contre, les particules de smectite déposées à la surface du verre basaltique de Palagonia altéré dans l'eau déionisée sont présentées dans la **Figure 217**. Elles montrent une morphologie plutôt différente par rapport à toutes les particules examinées jusqu'à ce moment-là. Cela semble confirmer l'hypothèse selon laquelle la forme des particules de la minéralisation secondaire n'est pas liée directement à la composition chimique de la solution ou de l'échantillon altéré.

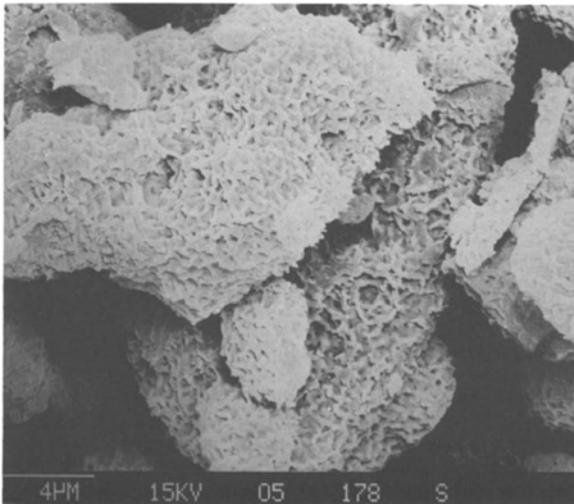


Figure 217 – Particules de smectites détectées à la surface du verre basaltique provenant de Palagonia, altéré dans l'eau déionisée, après deux semaines d'altération (Ghiara & Petti, 1996).

Drief & Schiffman (2004) ont analysé l'altération naturelle de quelques roches volcaniques provenant des îles Hawaï. Une formation de tufs et d'hyaloclastites mise en place ensuite à des éruptions phréatomagmatiques récents du volcan Kilauea, montre une couche de palagonite qui recouvre les parois internes des vacuoles. La palagonite a un épaisseur de 5 μm environ, et une texture composée par un assemblage de particules ayant la forme de flocons (**Figure 218**), très similaires aux particules qui recouvrent les lames altérées de l'échantillon VDB 09 analysé dans ce travail de thèse. Selon les études réalisées par les auteurs grâce à la spectrométrie EDX (*Energy Dispersive X-Ray analysis*), les particules sont composées par du matériel argileux appartenant au groupe de la smectite (Drief & Schiffman, 2004). La limite entre la couche de palagonite et le verre sain n'est pas une limite nette, mais au contraire, les dimensions des particules et des espaces entre eux-mêmes diminuent en se déplaçant de l'extérieur vers le verre sain. Selon les auteurs, cela démontre que cette couche est formée par un front de dissolution qui se propage de l'extérieur vers l'intérieur du verre. Cette hypothèse ne semble pas applicable aux résultats de cette thèse, car

les particules semblent déposés à la surface des échantillons ensuite à un processus de précipitation à partir de la solution. En outre, des structures assimilables à un tel verre résiduel ou poreux n'ont été jamais trouvées sur les lames altérées pendant ce travail de thèse.

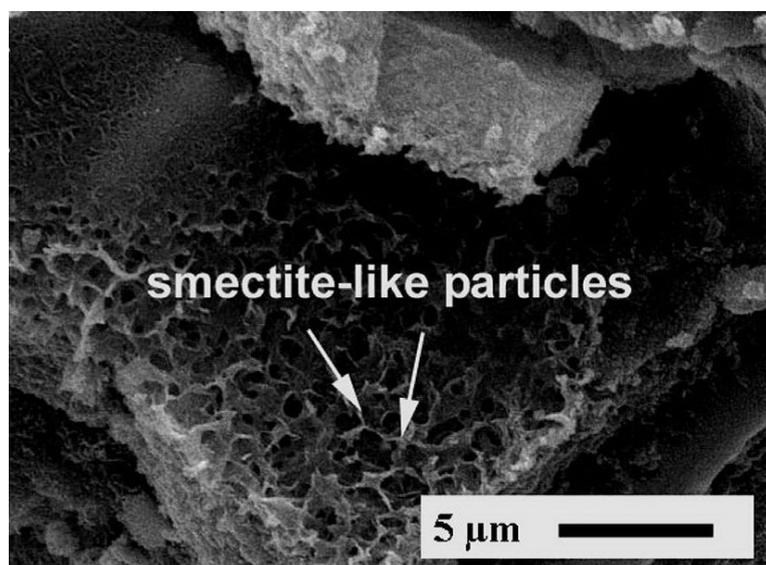


Figure 218 – Particules de smectite déposées à la surface du sidéromélané altéré d'une hyaloclastite du volcan Kilauea (Drief & Schiffman, 2004).

Pour conclure, l'analyse de la littérature scientifique n'a pas mis en évidence une minéralisation secondaire comparable aux particules isométriques déposées à la surface des lames altérées de trachyandésite VDB 09.

• **Évolution de l'altération à la surface des lames de trachyandésite.** L'analyse au MEB de la série des lames altérées de l'échantillon VDB 09 a permis d'observer les effets de altération expérimentale à la surface des différents échantillons avec l'avancement de l'altération expérimentale. Trois lames ayant subi une altération pendant 102, 230 et 390 jours respectivement, ont été analysées par EDS couplée au MEB, qui a fourni une analyse chimique semi-quantitative de la surface des échantillons. Le même type d'analyse a été exécutée à la surface d'une lame non altérée du même échantillon, afin de comparer les résultats avec du verre intact. Les lames altérées analysées sont les lames VDSB 09 n° 02, 04 e 06 tandis que la lame non altérée utilisée comme référence pour le verre sain est la lame n° 18.

La lame VDB 09 n° 02 a subi une altération en eau ultra-pure à 90°C pendant 102 jours. La comparaison de l'analyse de cette lame avec celle du verre sain (lame VDB 09 n° 18) a montré les effets de l'altération expérimentale : une diminution de la silice et des alcalins, et une augmentation du fer ont été mis en évidence. Une légère augmentation du titane et de l'aluminium et une faible diminution du calcium ont été remarquées. L'analyse de la lame VDB 09 n° 04 ayant subi une altération de la durée de 230 jours confirme ces tendances sauf que pour l'Al, le K et le Ca, qui

semblent se stabiliser. La lame VDB 09 n° 06 a été soumise à l'altération la plus longue, correspondant à 390 jours. Cette lame montre une reprise de l'augmentation de l'Al tandis que la concentration du Si semble se stabiliser. Par contre, le fer montre une inversion de tendance et commence à diminuer. Le **Tableau 23** montre la variation de la concentration des éléments chimiques à la surface des lames altérées en fonction de la durée de l'altération expérimentale. La composition chimique de la surface des lames est exprimée en pourcentage pondéral des oxydes majeurs.

	Lame VDB 09 n° 18 (% masse)	Lame VDB 09 n° 02 (% masse)	Lame VDB 09 n° 04 (% masse)	Lame VDB 09 n° 06 (% masse)
	Non altérée	102 jours	230 jours	390 jours
SiO ₂	53,51	49,07	46,72	47,06
TiO ₂	2,04	2,47	2,67	3,38
Al ₂ O ₃	16,77	18,71	18,35	21,10
Fe ₂ O ₃	9,25	16,13	19,36	16,40
MnO	-	0,25	0,25	0,13
MgO	2,00	1,99	1,73	2,06
CaO	5,87	4,05	4,30	3,98
Na ₂ O	6,27	4,51	3,35	2,58
K ₂ O	3,36	1,97	2,07	1,97
P ₂ O ₅	0,38	0,84	0,78	0,90
Cr	-	-	0,16	-
S	-	-	-	0,11
Cl	0,56	-	0,23	0,34
TOTAL	100,01	99,99	100,00	100,00

Temps d'altération



Tableau 23 - Comparaison des compositions chimiques relevées par le spectromètre EDS à la surface des lames du dyke VDB 09, exprimées en pourcentage pondéral des oxydes majeurs. Les analyses concernent le verre initial non altéré et les trois échelons temporels de l'altération expérimentale (102, 230 et 390 jours), disposées selon un ordre de temps croissant selon le sens indiqué par la flèche.

Pour conclure, l'analyse des échantillons altérés a montré une modification de la composition chimique de la surface des lames qui évolue avec continuité dans le temps. L'expérience en étuve a provoqué une perte initiale de silice qui semble se stabiliser dans la partie finale de l'expérience. Le sodium est sujet à une perte constante tandis qu'une augmentation faible mais constante de l'aluminium et du titane a été enregistrée. L'augmentation de la teneur en fer est nette au départ, après il atteint un maximum autour des 230 jours pour diminuer légèrement vers la fin de l'expérience. Le Ca et le K ont montré une diminution nette pendant les premiers 100 jours d'altération, après ils se sont stabilisés autour à des valeurs constants. Par contre, la teneur en magnésium est restée stable, signe qu'il n'a eu aucun rôle dans le processus d'altération des lames.

Les analyses des éléments chimiques exprimés en pourcentage pondéral effectuées par la sonde EDS ont permis de réaliser un diagramme où les teneurs des différents éléments à la surface des lames sont mises en relation avec le temps de permanence dans l'étuve. Cela permet de suivre l'évolution de la concentration de chaque élément en fonction du temps. Le diagramme a été partagé en deux figures afin de pouvoir représenter les éléments à faible concentration (< 5 %) avec une échelle verticale différente par rapport à celle des éléments les plus abondants. Les diagrammes résultants sont montrés dans la [Figure 219](#) et la [Figure 220](#).

La diminution nette de la teneur des alcalins à la surface des lames est explicable à travers leur tendance à la mobilisation en présence d'une solution aqueuse. Cette tendance peut être mise en relation avec l'augmentation marquée du pH de la solution d'altération mesurée pendant les premiers 100 jours d'altération : les alcalins mobilisés, notamment le Na, sont substitués par des ions H^+ qui vont se fixer à leur place à la surface des lames. Cela comporte une diminution de la concentration des ions d'hydrogène dans la solution, et par conséquent une diminution du pH de la solution. La tendance à la stabilisation de la teneur en Ca et K et le pic dans la teneur en fer est due à quelques effets dus à d'autres causes qui ont influencés leur concentration locale à la surface des lames, notamment à la précipitation des phases secondaires. La composition des particules détectées grâce au MEB à la surface des lames VDB 09 altérées, analysées avec le spectromètre EDS, est compatible avec celle de la smectite. La précipitation de la smectite comporte une augmentation de la teneur des éléments constituant les minéraux argileux à la surface des lames altérées. Donc un enrichissement en Si, Al, Fe, alcalins et alcalino-terreux est attendu au fur et à mesure que l'altération devient de plus en plus intense.

En effet, l'examen de la surface des lames altérées par EDS a montré une augmentation progressive de la teneur en Fe et Al, et une stabilisation de la teneur en Si, Ca et K après leur diminution initiale. Cela est en accord avec la précipitation des smectites à la surface des lames altérées. Le sodium est le seul élément qui a continué à diminuer pendant toute la durée de l'expérience, et cela est aussi en accord avec la précipitation des smectites, car elles sont généralement pauvres en potassium. Donc le sodium a continué à passer en solution pendant toute la durée de l'expérience. Par contre, la teneur en magnésium est restée toujours stable.

L'examen au MEB a permis d'observer l'avancement de la minéralisation secondaire déposée à la surface des lames en cours d'altération. La quantité de particules secondaires semble croissante avec le développement de l'altération. Les particules sont généralement minuscules, mais pendant les dernières phases de l'expérience on remarque la présence d'autres cristaux plus grands, ayant des dimensions jusqu'à une dizaine de microns.

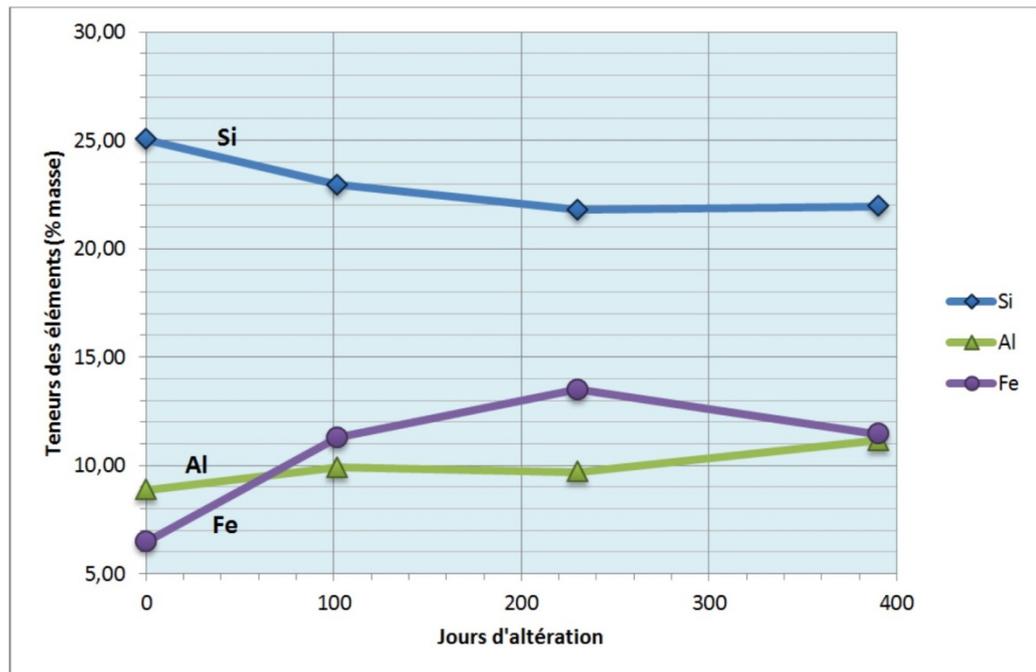


Figure 219 - Diagramme de l'évolution dans le temps des teneurs des éléments chimiques à la surface des lames de la série VDB 09, exprimées en pourcentage pondéral. Seulement les éléments ayant une concentration dépassant le 5% sont montrés, les éléments avec une concentration inférieure au 5% sont montrés dans la figure suivante.

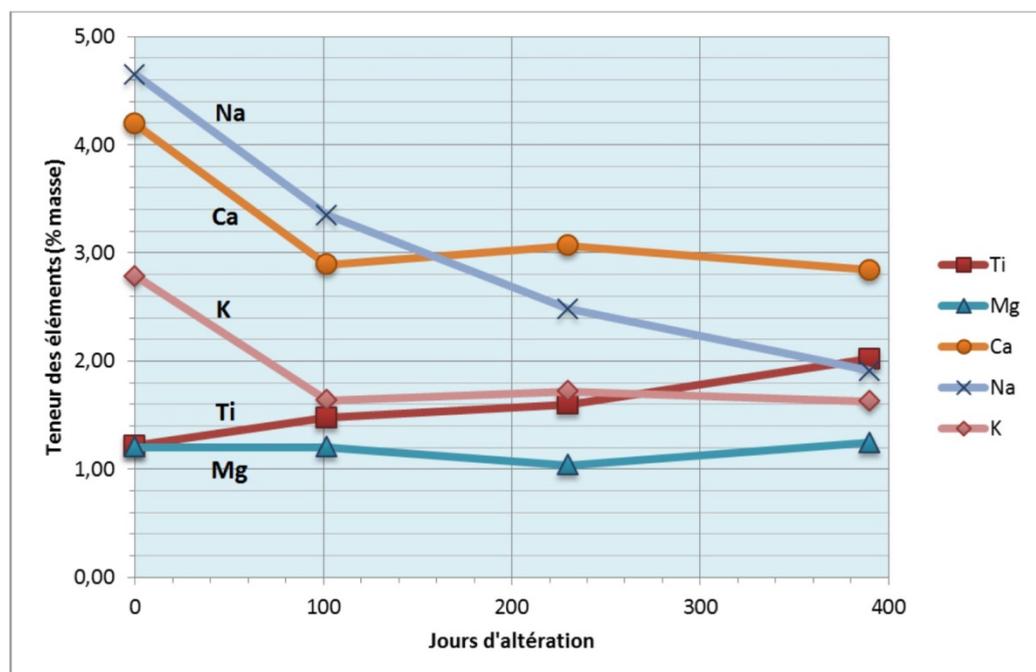


Figure 220 - Diagramme de l'évolution dans le temps des teneurs des éléments chimiques à la surface des lames de la série VDB 09, exprimées en pourcentage pondéral. Seulement les éléments ayant une concentration dépassant le 5% sont montrés, les éléments avec une concentration inférieure au 5% sont montrés dans la figure suivante.

A ce moment-là, des variations dans la composition chimique de la surface des lames commencent à être mises en évidence par les images aux électrons rétrodiffusés. L'analyse des lames avec la spectrométrie Raman a permis de vérifier la présence de quelques cristaux d'anatase, est ce c'est en accord avec l'augmentation constante de la concentration du titane relevé à la surface des lames pendant l'avancement de l'altération. Des ultérieures analyses seront nécessaires pour identifier avec certitude la nature et la composition des particules et des cristaux secondaires dans le cadre de la distribution superficielle des éléments mise en évidence par le MEB et la spectrométrie EDS.

8.3. CONCLUSIONS

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'altération expérimentale de verres volcaniques naturels provenant de la Sicile orientale. Bien que par le passé d'autres auteurs se soient intéressés à l'obsidienne de Lipari (Îles Éoliennes), personne n'avait étudié l'altération expérimentale des verres naturels du volcan Etna. Les recherches conduites dans le cadre de ce travail de thèse ont contribué à l'amélioration des connaissances concernant les mécanismes de l'altération des verres volcaniques. Une partie des expériences conduites en laboratoire a permis d'obtenir des résultats comparables à ceux décrits dans la littérature. Mais une autre partie d'expériences a mis en évidence des aspects inconnus des processus d'altération, notamment sur la typologie, l'extension et la nature des produits d'altération des verres volcaniques naturels.

L'altération naturelle des échantillons a été décrite en détail dans le Chapitre 6. Elle a montré ses effets les plus remarquables sur les échantillons VDB 09 de la trachyandésite de la Valle del Bove (Etna), ayant un âge compris entre 10 000 et 79 000 ans, et sur le basalte tholéiitique PAL 01 provenant des Monts Hybléens, âgé de 2 000 000 d'années (Chapitre 4).

La trachyandésite **VDB 09** montre une séquence complexe de couches fines déposées surtout sur les épontes des fractures, ayant une épaisseur totale de l'ordre de 10 à 15 μm . La séquence est formée par des couches assimilables à des smectites, des phases riches en silice et d'autres phases riches en fer et soufre.

Les matériaux secondaires issus de l'altération naturelle du basalte **PAL 01** sont déposés à la surface intérieure des nombreuses bulles distribuées dans la masse du sidéromélane. À proximité de l'interface roche/atmosphère des séquences complexes ayant une épaisseur de l'ordre du demi-millimètre sont visibles. Elles sont formées par une alternance de couches d'oxydes de fer, d'oxyde

de titane et de zéolites (notamment de la phillipsite). Dans les parties de l'échantillon les plus éloignées de l'interface avec l'atmosphère, les couches secondaires deviennent moins épaisses (60 μm environ) et montrent une composition chimique compatible avec les smectites. Les effets de l'altération naturelle des échantillons peuvent être expliqués par l'interaction entre le verre et une succession de plusieurs phases fluides et gazeuses ayant des compositions différentes, qui ont agi sous différentes conditions P/T. Des phénomènes tels que la précipitation à partir d'une solution ou la sublimation à partir d'une phase gazeuse peuvent dès lors être envisagés.

Des poudres d'obsidiennes **ROC 01** (âgée de 800 ans) et **PAL 01** (âgée de 8 600 ans) provenant de l'île de Lipari (Îles Éoliennes) ont été soumises à des altérations expérimentales en milieu acide et basique (Chapitre 7). La surface des grains altérés présentait des fissures et des trous coalescents qui ont été attribués à des phénomènes de dissolution localisés en correspondance de points de faiblesse de la masse vitreuse telles que des fractures préexistantes, des bulles ou des tensions internes au verre générées par des différences locales de température ou de composition chimique durant le processus de solidification.

De plus, des particules en forme de demi-sphères collées à la surface du verre ont été observées sur les grains d'obsidienne altérés et cela quelles que soient les conditions. Elles ont un diamètre inférieur à 0,1 μm , et montrent une composition de type smectite. Ces particules ont été interprétées comme le résultat de la recombinaison à la surface du verre des éléments issus de la dissolution incongruente du verre.

Enfin, des particules isométriques de plus grands dimensions en forme de grains de 0,3 - 0,4 μm environ étaient déposés à la surface des grains altérés en milieu basique, tandis que des lamelles allongées ayant une longueur de quelques microns se sont développées à la surface des grains altérés en milieu acide. Ces particules présentent une composition compatible avec les smectites, et ont été interprétées comme des produits secondaires précipités à partir des éléments du verre passés en solution.

Des lames épaisses de rhyolite (ROC 01) et de trachyandésite (VDB 09) de l'Etna ont été soumises à une altération expérimentale en milieu acide. L'analyse par Raman des lames rhyolitiques **ROC 01** a permis l'identification de plusieurs espèces secondaires précipitées à la surface des lames sous forme de microcristaux isolés ou regroupés ayant des dimensions de l'ordre de plusieurs microns. Les phases individualisées les plus abondantes sont l'anatase, des carbonates tels que la calcite, la dolomite et l'aragonite, et des oxydes de fer tels que l'hématite et la magnésioferrite. Plusieurs types de zéolites telles que la clinoptilolite ont été observées, mais les

zéolites les plus abondantes sont les termes riches en Ca tels que la gmelinite-Ca, la chabazite-Ca et la phillipsite. Les zéolites riches en calcium se trouvent normalement associées aux roches basiques ; leur présence dans ce contexte peut être expliquée par des conditions de précipitation hors de l'équilibre.

L'analyse au MEB des lames rhyolitiques **ROC 01** altérées en milieu acide a mis en évidence la présence de deux types de particules à la surface des lames : 1) des particules en forme de grains (isométriques) ayant un diamètre inférieur à 1 μm ; 2) des lamelles de 1 μm de longueur environ. Les particules isométriques sont souvent en contact avec le verre et ont été interprétées comme le produit de la dissolution incongruente. Les lamelles sont en relief par rapport à la surface du verre, et sont compatibles avec une précipitation à partir de la solution. La composition des deux morphologies de particules est du type smectite. Il s'agit probablement d'une séquence complexe de dissolution/précipitation car souvent les particules isométriques sont déposées au-dessus des lamelles.

L'analyse au MEB des lames épaisses de la trachyandésite **VDB 09** altérée en milieu acide montre la présence d'un grand nombre de particules isométriques ayant un diamètre de 0,1 μm environ, montrant une composition compatible avec celle de la smectite. Aucune particule sous forme de lamelle n'a été observée ; par contre, des cristaux isolés ayant des dimensions jusqu'à 10 μm dispersés sur la surface de la lame ont été détectés. Les lames rhyolitiques montrent une altération différente de celle des lames de trachyandésite altérées. Cela confirme que les effets de l'altération dépendent de la composition initiale du verre. L'analyse par spectroscopie EDS de la surface des lames durant l'altération a montré une perte en silicium ainsi qu'en alcalins et une augmentation du fer, de l'aluminium et du titane.

L'altération des matériaux vitreux est un phénomène naturel inévitable et irréversible qui affecte tant les verres naturels que les verres synthétiques. Les expériences menées durant la réalisation de cette thèse sont une contribution à la compréhension de ce phénomène, et ont permis d'étudier deux types de processus physico-chimiques apparemment sans aucun lien entre eux : 1) l'altération lente subie par les verres volcaniques dans leur milieu naturel ; 2) l'altération expérimentale des mêmes matériaux en laboratoire, beaucoup plus rapide. En effet, l'altération expérimentale et l'altération naturelle ne sont que deux aspects différents du même processus : l'altération expérimentale représente le stade initial, accéléré artificiellement, d'une séquence complexe d'interactions entre le verre et le milieu naturel qui produira les effets complexes que l'on observe dans les verres volcaniques âgés de plusieurs millions d'années. L'étude de l'altération naturelle et

expérimentale est donc la clé pour la compréhension des mécanismes d'altération des matériaux vitreux.

8.4. PERSPECTIVES

L'étude menée pendant ce travail a essayé d'être la plus complète et détaillée possible. Cependant, malgré le temps dédié à l'étude de ces phénomènes, de nombreux arguments mis en évidence dans ce travail de thèse mériteraient d'être approfondis dans le futur :

- Poursuivre et améliorer les recherches sur les cristaux de plagioclases de la pâte de l'échantillon VDB 09. En particulier, vérifier la présence d'une couche d'oxydes de fer, notamment de la magnétite, autour des plagioclases et essayer de modéliser le mécanisme à la base de sa formation ;
- La présence de minéraux hydratés tels que les amphiboles dans l'obsidienne de Lipari est liée à son contenu en H₂O. Une étude approfondie par spectroscopie Raman pourrait mettre en relation la concentration et la spéciation de l'eau dans le verre avec l'amplitude de certains pics des spectres de l'obsidienne (Di Muro *et al.*, 2006b) ;
- Les études menées pendant ce travail de thèse n'ont pas réussi à interpréter de manière satisfaisante la structure et la composition de la pâte de l'échantillon PAL 01, composée par différentes phases liées par des relations complexes, compliquées par la présence d'un halo opaque. Des études ultérieures seront nécessaires afin de la comprendre complètement;
- L'analyse de l'interface roche/atmosphère des échantillons a mis en évidence des probables concentrations de phases riches en sodium à la surface des obsidiennes de Lipari, et des phases riches en calcium à la surface des échantillons provenant de l'Etna. D'autres études seront nécessaires afin de confirmer une tendance effective à l'enrichissement en Na et en Ca à la surface des échantillons cités ;
- La présence d'une certaine quantité de soufre a mis en évidence dans les fractures naturelles de l'échantillon VDB 09. Des études ultérieures seront nécessaires pour imputer avec certitude la présence du soufre à une précipitation post-magmatique à partir d'une

phase aqueuse ou gazeuse porteuse de soufre, et pour exclure une contamination de l'échantillon en laboratoire ;

- La mesure du pH des solutions à la sortie de l'étuve montrent une reprise de l'altération des poudres d'obsidienne dans les réacteurs à partir de 400 jours environ du début des expériences.
- D'autres analyses seront nécessaires pour confirmer la présence de pyroxènes riches en manganèse dispersés dans l'obsidienne et pour expliquer leur présence ;
- La chabazite, la phillipsite et l'offretite sont des zéolites riches en Ca et pauvres en Si qui se trouvent normalement associées à des roches magmatiques sous-saturées en silice. Leur présence à la surface des lames d'obsidienne altérées fait penser à une précipitation dans des conditions hors de l'équilibre. Des analyses complémentaires seront nécessaires afin de comprendre cette association atypique.
- L'altération expérimentale des lames d'obsidienne ayant une composition rhyolitique a mise en évidence une précipitation de minéraux secondaires riches en Ti et Ca. Une poursuite de ces recherches est à envisager afin de modéliser les mécanismes physico-chimiques responsables de ce phénomène.
- Ultérieures études seront nécessaires avant d'arriver à une modélisation satisfaisante des changements qui ont lieu à la surface des lames altérées, mis en évidence par l'évolution des spectres Raman concernant la surface des échantillons en cours d'altération.
- De nouvelles études seront nécessaires avant de comprendre les facteurs qui contrôlent la formation et la distribution des différents types de cavités (série de trous coalescents ou fissures) à la surface des grains des poudres altérées en milieux chimiques différents dans l'étuve.
- Une recherche systématique des fissures créées par l'altération expérimentale à la surface des grains d'obsidienne altérés est à envisager, afin de confirmer leur absence sur les grains altérés en eau ultra-pure.
- Les spectres EDS des lamelles déposées à la surface des grains d'obsidienne ROC 01 altérés en eau ultra-pure ne montrent pas une concentration significative en magnésium, tandis que des lamelles équivalentes analysées par d'autres auteurs (De La Fuente *et al.*,

2000 ; Fiore *et al.*, 2001) montrent la présence d'une certaine quantité de cet élément. De nouvelles études seront nécessaires avant de confirmer et modéliser cette caractéristique.

- L'altération de la lame de verre trachyandésitique de l'échantillon VDB 09 n°06 a produit des particules sphéroïdales ou isométriques de smectites. Par contre, l'altération des verres basaltiques *sensu lato* (naturels ou synthétiques) repérable dans la littérature géologique, a produit dans la plus partie des cas des lamelles allongées, disposées souvent en nid d'abeilles. Ces lamelles sont similaires à celles obtenues dans ce travail de thèse sur les lames d'obsidienne.
- La minéralisation secondaire à la surface des lames altérées de l'échantillon VDB 09 est composée par des particules très petites ayant une composition compatible avec les smectites, et par quelques cristaux ayant des dimensions d'une dizaine de microns environ. L'analyse de ces cristaux n'été pas possible à cause du nombre réduit et de leurs dimensions minuscules. D'autres études seront nécessaires afin de comprendre à fond la nature et la composition des particules de la minéralisation secondaire des lames altérées de l'échantillon VDB 09.
- La signature géochimique des échantillons constitue une piste forte prometteuse et pleine de potentiel. Les analyses des éléments-traces pourraient être le point de départ pour d'autres recherches futures liées à la genèse et à l'évolution des magmas impliqués dans le volcanisme de la Sicile orientale.

ANNEXES

ÉLÉMENTS-TRACES

Tableau des éléments-traces par analyse ICP/MS avec fusion au peroxyde de sodium.

Symbole de l'analyte	Unité de mesure	Limite de détection	Méthode analytique	ROC 01	POM 01	VDB 09	TIM 39	PAL 01
As	ppm	5	FUS-MS-Na ₂ O ₂	37	21	8	< 5	8
B	ppm	10	FUS-MS-Na ₂ O ₂	200	190	< 10	< 10	< 10
Ba	ppm	3	FUS-MS-Na ₂ O ₂	21	25	1280	210	62
Be	ppm	3	FUS-MS-Na ₂ O ₂	12	11	4	< 3	< 3
Bi	ppm	2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Cd	ppm	2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Ce	ppm	0.8	FUS-MS-Na ₂ O ₂	122	104	214	53	26,2
Co	ppm	0.2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 0,2	0,2	11,3	51,6	44
Cr	ppm	30	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 30	< 30	< 30	380	220
Cs	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	16,2	15,8	0,6	0,4	< 0,1
Cu	ppm	2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 2	< 2	< 2	14	22
Dy	ppm	0.3	FUS-MS-Na ₂ O ₂	6,6	6,6	7,3	4,4	3,8
Er	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	5	4,9	4,2	2,5	2,1
Eu	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	0,2	0,2	4	2	1,5
Ga	ppm	0.2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	20,4	19,6	25,9	19,6	20
Gd	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	6,4	6,4	10,1	5,4	4,2
Ge	ppm	0.7	FUS-MS-Na ₂ O ₂	3,1	3	4,7	3,3	3,1
Hf	ppm	10	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Ho	ppm	0.2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	1,6	1,6	1,5	0,9	0,8
In	ppm	0.2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
La	ppm	0.4	FUS-MS-Na ₂ O ₂	63,4	50,9	116	25,7	12,5
Li	ppm	3	FUS-MS-Na ₂ O ₂	121	116	27	14	19
Mo	ppm	1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Nb	ppm	2.4	FUS-MS-Na ₂ O ₂	34,9	31,1	97,7	29,6	14,8
Nd	ppm	0.4	FUS-MS-Na ₂ O ₂	43,7	39,5	87,7	27	15,2
Ni	ppm	10	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 10	< 10	< 10	240	190
Pb	ppm	0.8	FUS-MS-Na ₂ O ₂	35,7	33,1	13,6	< 0,8	< 0,8
Pr	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	13	11,5	23,8	6,4	3,3
Rb	ppm	0.4	FUS-MS-Na ₂ O ₂	317	304	49,7	7,6	5
S	%	0.01	FUS-Na ₂ O ₂	< 0,01	< 0,01	0,11	0,11	0,06
Sb	ppm	2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 2	< 2	< 2	< 2	2
Se	ppm	0.8	FUS-MS-Na ₂ O ₂	1,6	1	2,8	2,2	2,3
Sm	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	8,7	8,2	14,9	6	4,2
Sn	ppm	0.5	FUS-MS-Na ₂ O ₂	7,6	6,2	1,1	0,6	1,2
Sr	ppm	3	FUS-MS-Na ₂ O ₂	27	38	1030	534	364

Ta	ppm	0.2	FUS-MS-Na ₂ O ₂	3,2	2,3	4,9	1,1	0,5
Tb	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	1,2	1,2	1,5	0,9	0,7
Te	ppm	6	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
Th	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	58	53,1	21,2	3,2	1,4
Tl	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	0,7	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tm	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	0,7	0,7	0,5	0,3	0,3
U	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	18,9	17,5	6,3	1,1	0,5
V	ppm	5	FUS-MS-Na ₂ O ₂	42	40	127	160	157
W	ppm	0.7	FUS-MS-Na ₂ O ₂	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Y	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	42,2	41,2	38	21,6	18,6
Yb	ppm	0.1	FUS-MS-Na ₂ O ₂	5,2	5,4	3,8	2	1,7
Zn	ppm	30	FUS-MS-Na ₂ O ₂	60	50	140	120	110

GLOSSAIRE

- Amorphe.** Composé dans lequel la disposition des atomes ne respecte aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés. Les verres et les liquides sont des exemples de composés amorphes.
- Aphanitique (Aphyrique).** Roche magmatique qui ne montre pas des cristaux discernables à l'œil nu. Antonyme : phanéritique.
- Authigène.** Minéral qui a pris naissance dans la même roche où il se trouve.
- Automorphe (Idiomorphe ou euédrique).** Crystal ayant une forme cristalline nette, délimité par des faces planes.
- Bassin arrière-arc.** Bassin sous-marin associé aux zones de subduction et des arcs insulaires liés à la convergence des plaques. La plupart d'entre eux résultent des tensions causées par le recul de la fosse océanique (« *roll-back* ») qui se déplace vers le fond océanique et du soubassement du bord du continent. La croûte du bassin est généralement sous extension et en effondrement.
- Benmoréite.** Roche volcanique sous-saturée en silice, ayant composition intermédiaire et appartenant à la série alcaline des roches ignées. Il s'agit du terme sodique des trachyandésites ($(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})$ [% massique] > 2,0).
- Biofilm.** Matrice adhésive et protectrice secrète en milieu aqueuse par une colonie multicellulaire de microorganismes qui adhèrent entre eux et à un substrat.
- Biomarqueur.** Caractéristique biologique mesurable associée à l'impact ou à la présence d'activité biologique.
- Chevauchement (Charriage).** Mouvement tectonique qui provoque le déplacement d'une série de terrains jusqu'au recouvrement d'une autre. Généralement, la surface de chevauchement est constituée par une faille inverse de faible inclinaison. Si le chevauchement a une amplitude de plusieurs kilomètres, on parle de charriage.
- Clastique.** Roche formée de fragments d'éléments divers constitués par d'autres roches, de fossiles ou de minéraux.
- Complexe de coordination.** Groupe polyatomique constitué le plus souvent d'un cation métallique entouré de plusieurs anions dits ligands, qui forment des liaisons chimiques délocalisant une partie de leur densité électronique sur le cation.
- Conchoïdale.** Cassure typique des roches à grain très fin mais aussi des verres et des matériaux amorphes. Elle est caractérisée par une surface de rupture courbe et lisse, mais aussi nette et brillante dans le cas des verres.
- Coordinance (nombre de coordination).** Dans une structure cristalline ordonnée, la coordinance d'un atome correspond au nombre d'atomes qu'il touche.
- Cristallite.** Cristal microscopique qui représente la forme initiale de la matière cristalline jusqu'après la nucléation à partir du magma. Les cristallites se trouvent dispersés dans la masse vitreuse créée par un refroidissement très rapide du magma.
- Cryptocristalline.** Roche composée par des cristaux tellement minuscules qu'ils sont à peine visibles au microscope polarisant.
- Dispersion (scattering).** Phénomène par lequel les photons d'une radiation lumineuse sont éparpillés en plusieurs directions à cause de leur interaction avec la matière.

Dissolution congruente (stœchiométrique). Dissolution chimique sans production de phases secondaires, mais seulement de solutés. Le rapport stœchiométrique des constituants du minéral passés en solution (ou à l'état gazeux) est identique à celui du minéral initial. Exemple : la dissolution de la calcite dans la karstification.

Dissolution incongruente (non-stœchiométrique ou sélective). Dissolution chimique avec une solubilisation partielle du minéral primaire et la précipitation de minéraux secondaires parvenus à saturation dans la solution. Le rapport stœchiométrique des constituants du minéral en solution est différent du rapport dans le minéral initial. Exemple : l'altération des plagioclases avec la formation de la kaolinite.

Dyke (filon). Structure magmatique tabulaire verticale ou subverticale, épaisse de quelques centimètres à quelques mètres, créée par le magma en ascension dans la croûte terrestre qui va à se solidifier à l'intérieur d'une fracture du terrain ; l'érosion successive de la roche encaissante (voir) peut laisser affleurer le magma solidifié sous forme d'une sorte de muraille naturelle.

Éjecta. Ensemble des matériaux solides éjectés par un volcan en éruption. Voir *téphra*.

Energie d'activation. L'énergie d'activation d'une réaction chimique est l'énergie qu'il faut fournir au système chimique afin que la réaction ait lieu.

Ferrihydrite. Minéral secondaire polyphasé, composé principalement par des cristallites d'un oxyde ferrique hydraté, avec un contenu en eau variable. Il est un minéral métastable qui peut évoluer vers l'hématite ou la goéthite. Il est très commune et il peut se former presque dans tous les milieux naturels.

Fissurale. Éruption qui a lieu en correspondance d'une fracture du terrain d'origine tectonique, qui peut atteindre plusieurs kilomètres de longueur. L'émission des laves a lieu au même temps en plusieurs segments de la fissure, et ça produit des expansions laviques sans le bâtiment d'un vrai cône volcanique.

Fluidale. Texture des roches volcaniques caractérisée par la présence de microlites orientés qui contournent les cristaux comme des obstacles pendant l'écoulement du magma.

Fluorescence. Émission de lumière provoquée par l'excitation des molécules d'une substance. Les électrons de la substance peuvent absorber l'énergie d'un photon et sauter vers un état à plus haute énergie ; cette configuration est instable et l'électron tend spontanément à revenir dans son état fondamental avec l'émission d'un photon. La fluorescence est une forme de luminescence (voir).

Formateurs de réseau. Éléments métalliques de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5) qui forment des polyèdres à faible coordinance avec les atomes d'oxygène à travers des liaisons mi-covalentes et mi-ioniques. Ces polyèdres se lient entre eux par les sommets et forment le réseau vitreux. Les formateurs de réseau les plus communs sont le Si, le B et le P, mais aussi l'Al, le Fe³⁺ et le Zr.

Gel. Matériel non-cristallin, colloïdal, solide et élastique, constitué par une phase liquide dispersé et englobé dans une phase solide.

Holocristalline. Roche composée entièrement par des cristaux.

Holohyaline. Roche entièrement vitreuse.

Hyaline. Structure d'une roche volcanique composée seulement par une pâte vitreuse, typique de l'obsidienne.

Hyaloclastite. Brèche fine à éléments de verre volcanique (voir sidéromelane), associée aux laves en coussins ayant composition généralement basaltique. Elle se forme en milieu sous-marin par accumulation des fragments de la partie superficielle des laves à coussin, vitrifiée par le contact avec l'eau marine et brisée par le mouvement de mise en place des coussins encore chauds. Les fragments de verre sont typiquement entourés par une matrice fine de couleur jaune ou brun formée par l'hydratation et l'altération du sidéromelane, nommée palagonite (voir).

Hyalopilitique. Texture des roches volcaniques caractérisée par la présence de microlites de feldspath dispersés dans une masse à structure vitreuse.

- Hydromagmatisme.** Activité volcanique explosive résultant de l'interaction entre le magma chaud ascendant et les eaux externes, dites eaux superficielles.
- Hydrotalcite.** Hydroxyde carbonaté de Mg et Al fortement hydraté, avec une structure similaire au talc. Il précipite comme minéral secondaire pendant l'altération des basaltes dans l'eau marine.
- Hypocristalline.** Roche volcanique caractérisée par la présence à la fois de cristaux et de verre, les cristaux étant plus abondants que la matière vitreuse.
- Hypohyaline.** Roche volcanique caractérisée par la présence à la fois de cristaux et de verre, le verre étant plus abondant que les cristaux.
- Interdiffusion.** Phénomène de pénétration d'un matériau dans l'autre au niveau atomique et moléculaire lorsque deux matériaux se trouvent en contact stricte entre eux.
- Intergranulaire.** Texture des roches volcaniques caractérisée par des cristaux de plagioclases automorphes et jointifs. Les espaces entre les plagioclases sont occupés par des minéraux ferromagnésiens xénomorphes de haute température.
- Intersertale.** Texture des roches volcaniques caractérisée par la présence de microlites de plagioclases qui n'ont pas d'orientation privilégiée. Les interstices entre les plagioclases sont occupés par de la matière vitreuse ou cryptocristalline.
- Intrusive.** Roche magmatique mise en place à l'état fluide, pénétrée sous la surface dans des formations rocheuses déjà constituées.
- Lixiviation.** Technique consistante à extraire des éléments solubles constituants de minéraux en faisant circuler une solution aqueuse faisant fonction de solvant (solution lixivante).
- Luminescence.** Émission lumineuse provoquée par la transition des électrons d'une espèce chimique vers un état énergétique inférieure. Ce phénomène est accompagné par l'émission de photons qui constituent l'émission lumineuse.
- Métastabilité.** L'état métastable de la matière est caractérisé par une stabilité cinétique mais pas thermodynamique. La vitesse de la transformation menant à l'état stable est relativement lente, voire quasi-nulle. Un état métastable correspond à un minimum local d'énergie. Pour que le système puisse atteindre l'état du minimum absolu de l'énergie (équilibre thermodynamique), il faut lui fournir une quantité d'énergie appelée énergie d'activation.
- Microlite.** Cristal extrêmement petit dispersé dans la pâte vitreuse des roches volcaniques, visible seulement à travers le microscope de minéralogie. Il représente le stade initial de la nucléation des cristaux à partir du magma.
- Microlitique.** Texture formée par de nombreux cristaux de petite taille (microlites) visibles au microscope, associés à une matrice à grains très fins ayant une texture aphanitique (voir). Cette texture est typique de la pâte (voir) ou mésostase des roches volcaniques.
- Modificateurs de réseau.** Il s'agit des alcalins et des alcalino-terreux, avec quelques terres rares. Ils ont généralement un rayon ionique plus grand et une charge électrique plus faible des formateurs de réseau, et forment des polyèdres de nature principalement ionique avec un grand nombre de coordination (par exemple des octaèdres). Les modificateurs de réseau cassent les liens entre les polyèdres du réseau vitreux (transforment les oxygènes pontants en non-pontants) provoquant la dépolymérisation de la structure.
- Nucléation.** Phénomène ayant lieu pendant la cristallisation, correspondant à l'apparition des premiers germes cristallins d'une phase solide avec une structure ordonnée (nuclei). Les nuclei ont des dimensions typiquement de l'ordre de cent à mille atomes, peu accessibles avec les méthodes expérimentales courantes. Ils ont un temps de vie extrêmement court et se déplacent librement à travers la solution.

- Palagonite.** Mélange de minéraux (surtout des argiles et des zéolites) de couleur généralement jaunâtre à brunâtre, produit par l'altération à faible température du verre volcanique basaltique (sidéromelane), due à l'hydratation du verre et à l'oxydation du fer sous l'action de l'eau.
- Pâte (mésostase).** Dans les roches volcaniques, matière vitreuse ou très finement cristalline remplissant les espaces entre les phénocristaux. Elle est constituée par l'ensemble du verre et des microlites (voir).
- Perlite.** Lave vitreuse à composition rhyolitique, riche en eau, ayant une structure fragmentée en petites boules ou perles de quelques millimètres, séparées par des fissures courbes.
- Phanéritique.** Roche magmatique dont le grain est visible à l'œil nu. Antonyme : aphanitique.
- Phréatomagmatique.** Éruption volcanique très explosives provoquées par le contact entre le magma et les eaux souterraines superficielles.
- Pierre ponce.** Roche volcanique très poreuse considérée comme un verre volcanique à cause de son manque de structure cristalline. Elle est formée par le refroidissement dans l'air des fragments de magmas acides éjectés par les volcans. Son faible densité permet à elle de flotter à la surface de l'eau.
- Pillow-lava (laves en coussins).** Morphologie particulier acquise par la lave, surtout basaltiques, éruptée sous l'eau en modalité non-explosive. Les laves en coussins se présentent comme un cumulus de masses laviques pseudo-sphériques (coussins) ayant une fracturation radiale interne et une croûte externe vitreuse due au refroidissement extrêmement rapide au contact avec l'eau.
- Porphyrique.** Texture typique des roches volcaniques ayant de cristaux de grande taille dispersés au sein d'une pâte ou mésostase microcristalline homogène. Antonyme : aphyrique.
- Pyroclastites.** Couches composés par l'accumulation des débris de roches magmatiques éjectés par les volcans. Il s'agit souvent de cendres, tufs, lapillis, blocs ou ignimbrites.
- Qⁿ.** Unités structurelles à lien covalent (tétraèdres) exprimés sous la forme Qⁿ où l'exposant « n » correspond au nombre d'oxygènes pontants. Dans un tétraèdre Q l'exposant peut aller de 0 (aucun oxygène pontant) à 4 maximums (tous les 4 oxygènes sont liés à d'autres tétraèdres).
- Recuit (annealing).** Cycle de chauffage correspondant à une étape de montée graduelle en température suivie d'un refroidissement contrôlé. Cette procédure permet de faciliter la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au cœur d'un matériel pendant sa fabrication.
- Roll-back (trench retreat).** Recul de la fosse de subduction en direction du fond océanique. Voir *bassin arrière-arc*.
- Salbande.** Couche le plus externe d'un dyke, en contact avec le terrain encaissant, caractérisées par une texture vitreuse causée par le refroidissement plus rapide par rapport à la partie intérieure.
- Seamount.** Terme anglais indiquant un mont sous-marin qui s'élève depuis le fond de la mer mais sans atteindre la surface de l'océan. Il s'agit souvent de volcans éteints.
- Sidéromelane.** Verre volcanique de composition basaltique, au microscope il se montre isotrope et avec une couleur miel. Différemment de la tachylite (voir), dans une lame mince il est transparent car il ne contient pas de microlites dispersés dans la matrice vitreuse.
- Smectites.** Group de minéraux argileux qui comprend la montmorillonite, la nontronite et la saponite. Produits typiques de l'altération des basaltes (palagonitisation), sont caractérisées par une mobilité des cations très élevée qui donne une forte tendance aux variations de volume.
- Sphérolite.** Petite masse sphérique de dimensions millimétriques, à structure fibroradiée formée le plus souvent par des cristaux de quartz ou de plagioclases. Dans les verres naturels, elle représente souvent une structure de dévitrification.

- Sphérolitique.** Texture des roches volcaniques acides caractérisée par la présence de nombreuses sphérolites (voir).
- SON68.** Verre synthétique industriel caractérisé par une inertie chimique très élevée, utilisé pour le confinement et le stockage des déchets nucléaires. C'est une variante particulièrement inerte du verre nucléaire français de référence R7T7.
- Stratovolcan.** Volcan édifié au cours de plusieurs phases éruptives par une accumulation alternée de coulées de lave (phase d'activités effusives) et de couches de matériaux pyroclastiques (phase d'activités explosives). Il atteint en général de grandes hauteurs, parfois plusieurs milliers de mètres, et ses pentes sont prononcées, parfois jusqu'à 45°.
- Strombolienne.** Type d'éruption volcanique alternant des phases explosives et des phases effusives. Elle est caractérisée par l'éjection rythmique de lambeaux de lave propulsés par les gaz volcaniques.
- Surfusion (supercooling).** Un liquide est dit surfondu (« *supercooled* ») alors que sa température est plus basse que son point de solidification. Un liquide au-dessous de son point de congélation standard cristallisera en présence d'un noyau autour lequel une structure de cristal peut déclencher la création d'un solide (voir *nucleation*). Cependant, dans un liquide libre d'impuretés, les petits germes de solide en voie de congélation sont instables car ils sont refondus par l'agitation thermique. Manquant de tels noyaux, la phase liquide peut être maintenue au-dessous de sa température de solidification jusqu'à la formation d'un solide amorphe. La surfusion est un état métastable (voir), et une petite perturbation est suffisante à activer la transition vers la phase solide. Le procédé opposé à la surfusion (c.-à-d. la fonte d'un solide au-dessus du point de congélation) est beaucoup plus difficile à obtenir et un solide fondra presque toujours à la même température pour une pression donnée. C'est pour ça que c'est le point de fusion qui est d'habitude identifié.
- Surtseyenne.** Activité volcanique ayant lieu quand du magma en remontée entre en contact avec les eaux d'une mer peu profonde ou d'un lac. Elle est caractérisée par des explosions phréatomagmatiques violentes suivies par la formation d'anneaux de tufs et de cônes pyroclastiques de cendres volcaniques.
- Synthème.** Unité chronostratigraphique qui définit un regroupement de sédiments à l'échelle régionale bordé en haut et en bas par des surfaces de discordance. Il représente un cycle complet de sédimentation arrivé à la suite d'un changement du niveau de la mer ou de la tectonique.
- Tachylite.** Verre volcanique noire à composition basaltique. La couleur noire est due à la présence de nombreux cristaux microscopiques (microlites) d'oxydes de fer opaques, dispersés dans le verre. La tachylite est sensible à l'altération et il peut se transformer en palagonite.
- Téphra.** Ensemble des matériels volcaniques solides (*ejecta*) et liquide (lavas) éjectés par un volcan pendant les explosions causées par la libération du gaz dissous dans le magma.
- Température de transition vitreuse (T_g).** Intervalle de température à travers lequel le verre passe de l'état fondu ou plastique à l'état solide (rigide). Le passage est réversible.
- Trachyandésites.** Roche volcanique de la série alcaline de composition intermédiaire, de couleur grise, ayant généralement des phénocristaux de feldspaths, pyroxènes et/ou amphiboles. Elles dérivent des basaltes alcalins par différenciation ou du mélange entre basaltes alcalins et trachytes ou rhyolites. Les trachyandésites sont généralement liées au volcanisme intraplaque.
- Trachytique.** Texture des roches volcaniques caractérisée par la présence de microlites ayant la même orientation, contrôlée par l'écoulement de la lave.
- Transition vitreuse.** Intervalle de temps pendant le refroidissement rapide d'une phase liquide où on observe une augmentation de la viscosité et une perte de mobilité atomique progressive qui empêchent la cristallisation. Un liquide surfondu à l'état solide dit « verre » est alors obtenu.
- Trempe (quenching).** Traitement thermique consistant à chauffer un matériau au-dessus d'un point de changement de phase (par exemple au-dessus du point de fusion) puis de le refroidir selon une vitesse appropriée produisant une phase hors équilibre. Les verres sont tous obtenus par trempe d'un liquide : le liquide est

refroidi suffisamment vite pour que les atomes n'aient pas la mobilité suffisante pour aboutir à la cristallisation, figeant ainsi le liquide dans un état désordonné (amorphe).

Vacuolaire. Texture des roches volcaniques caractérisée par une forte présence de minuscules cavités rondes. Les cavités sont des bulles formées par la libération de gaz du magma et qui n'ont pas réussi à s'échapper de la masse en cours de se solidifier.

Vacuoles. Cavités d'ordre millimétrique ou centimétrique dans une roche volcanique, dues à la présence de bulles de gaz dans le magma durant sa solidification. Les vacuoles peuvent être vides ou remplis par des minéraux secondaires.

Vergence. Direction vers laquelle avancent les nappes superposées d'une chaîne de montagnes sous l'action des forces géodynamiques.

Volcan bouclier. Type de volcan effusif qui émet principalement des laves fluides capable de voyager sur de longues distances. Le volcan bouclier est généralement constitué par un vaste épanchement de lave basaltique et est situés dans un environnement géodynamique de type point chaud. Le nom dérive de son ressemblance à la forme des boucliers des guerriers.

Zéolites. Famille de minéraux aluminosilicatés hydratés caractérisés par une structure microporeuse qui peut héberger des cations échangeables ou des molécules d'eau mobiles.

Xénomorphe (allotriomorphe, anédrique). Crystal ayant une forme quelconque car il s'est développé dans l'espace vide laissé par les autres cristaux formés avant lui.

BIBLIOGRAPHIE

- ABDELOUAS A., CROVISIER J. L., LUTZE W., FRITZ B., MOSSER A., MÜLLER R. (1994) – Formation of hydrotalcite-like compounds during R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass alteration – *Clays and Clay Minerals*, **42**, 526-533.
- ABRAITIS P. K., LIVENS F. R., MONTEITH J. E., SMALL J. S., TRIVEDI D. P., VAUGHAN D. J., WOGELIUS R. A. (2000) – The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems – *Applied Geochemistry*, **15**, 1399-1416.
- AGOSTINO I., PATANÈ G., LA DELFA S. (2009) – Correlation between the dynamics of the Hyblean Foreland and Etnean volcanism – *Journal of Geodynamics*, **47**, 96-106.
- ALBERTO H. V., MYSEN B. O., DE CAMPOS N. A. (1995) – The structural role of titanium in silicate glasses: a Raman spectroscopic study of the system CaO-SiO₂-TiO₂ – *Physics and Chemistry of Glasses*, **36**, 114-122.
- ATASSI H. (1989) – *Évaluation de la résistance à la corrosion en solution aqueuse de quelques verres silicates* – Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, p. 173.
- BALCERZAK M. (2002) – Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques – *Analytical Sciences*, **18**, 737-750.
- BANERJEE N. R., FURNES H., MUEHLENBACHS K., STAUDIGEL H., DE WIT M. (2006) – Preservation of ~3.4-3.5 Ga microbial biomarkers in pillow lavas and hyaloclastites from the Barberton Greenstone Belt, South Africa – *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 707-722.
- BANERJEE N. R., SIMONETTI A., FURNES H., MUEHLENBACHS K., STAUDIGEL H., HEAMAN L., VAN KRANENDONK M. J. (2007) – Direct dating of Archean microbial ichnofossils – *Geology*, **35**, 487-490.
- BARBERI F., CIVETTA L., GASPARINI P., INNOCENTI F., SCANDONE R., VILLARI L. (1974) – Evolution of a section of the Africa-Europe plate boundary: paleomagnetic and volcanological evidence from Sicily – *Earth and Planetary Science Letters*, **22**, 123-132.
- BARRER R. M. (1949) – Molecular-sieve action of solids – *Quarterly Review of Chemical Society*, **3**, 293-320.
- BEAUX J.-F., PLATEVOET B., FOGELGESANG J.-F. (2012) – *Atlas de Pétrologie* – Dunod, Paris.
- BELL R. J., HIBBINS-BUTLER D. C. (1976) – Raman scattering by normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride – *Journal of Physics C - Solid State Physics*, **9**, 2955-2959.
- BEN-AVRAHAM Z., GRASSO M. (1990) – Collisional zone segmentation in Sicily and surrounding areas in the central Mediterranean – *Annales Tectonicae*, **4**, 131-139.
- BERGER G., SCHOTT J., LOUBET M. (1987) – Fundamental processes controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater: an experimental study between 200° and 300°C – *Earth and Planetary Sciences Letters*, **84**, 431-445.

- BLUNDY J., CASHMAN K. (2001) – Ascent-driven crystallization of dacite magmas at Mount St Helens, 1980-1986 – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **140**, 631-650.
- BOCCALETTI M., NICOLICH R., TORTORICI L. (1984) – The Calabrian Arc and the Ionian Sea in the dynamic evolution of the central Mediterranean – *Marine Geology*, **55**, 219-245.
- BONARDI G., CAVAZZA W., PERRONE V., ROSSI S. (2001) – Calabria-Peloritani terrane and northern Ionian Sea - In: Vai G. B. & Martini P. I. (editors) – *Anatomy of an orogen. The Apennines and the Adjoining Mediterranean Basins* – Kluwert, Dordrecht, p. 287-306.
- BONATTI E. (1965) – Palagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean - *Bulletin Volcanologique*, **28**, 257-269.
- BONFORTE A., PUGLISI G. (2006) – Dynamics of the eastern flank of Mt. Etna volcano (Italy) investigated by a dense GPS network – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **153**, 357-369.
- BOSELLINI A. (2005) – *Storia geologica d'Italia. Gli ultimi 200 milioni di anni* – Zanichelli, Bologna.
- BOUGEARD D., SMIRNOV K. S. (2009) – Calculation of off-resonance Raman scattering intensities with parametric models – *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 1704-1719.
- BOUSQUET J. C., LANZAFAME G. (2004) – The Tectonics and Geodynamics of Mt. Etna: Synthesis and Interpretation of Geological and Geophysical Data – In: Bonaccorso A. *et al.* (editors) - *Mt. Etna: Volcano Laboratory* – A.G.U. Geophysical Monograph, **143**, 29-47.
- BRADY P. V., WALTHER J. V. (1989) – Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2823-2830.
- BRANCA S., COLTELLI M., GROPELLI G. (2004) – Geological evolution of Etna volcano – In: Bonaccorso A. *et al.* (editors) - *Mt. Etna: Volcano Laboratory* – A.G.U. Geophysical Monograph, **143**, 49-63.
- BRANCA S., COLTELLI M., DE BENI E., WIJBRANS J. (2008) – Geological evolution of Mount Etna volcano (Italy) from earliest products until the first central volcanism (between 500 and 100 ka ago) inferred from geochronological and stratigraphic data – *International Journal of Earth Sciences*, **97**, 135-152.
- BRANCA S., COLTELLI M., GROPELLI G., LENTINI F. (2011a) – Geological map of Etna volcano, 1:50,000 scale – *Italian Journal of Geosciences*, **130**, 265-291.
- BRANCA S., COLTELLI M., GROPELLI G. (2011b) – Geological evolution of a complex basaltic stratovolcano: Mount Etna, Italy – *Italian Journal of Geosciences*, **130**, 306-317.
- 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**, 2421-2432.
- BRECK D. W., EVERSOLE W. G., MILTON R. M. (1956) – New synthetic crystalline zeolites – *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 2338-2339.
- BRILL R. H. (1999) – *Chemical analyses of early glasses* (2 volumes) – Corning Museum of Glass, Corning, New York.
- BROWN N. E., NAVROTSKY A., NORD JR. G. L., BANERJEE S. K. (1993) – Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: determinations of Fe-Ti order from magnetic properties – *American Mineralogist*, **78**, 941-951.
- BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E. (1938) – Adsorption of gases in multimolecular layers – *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319.
- BUTLER R. W. H., GRASSO M., LA MANNA F. (1992) – Origin and deformation of the Neogene-Recent Maghrebien foredeep at the Gela Nappe, SE Sicily – *Journal of the Geological Society of London*, **149**, 547-556.
- BYERS C. D., EWING R. C., JERCINOVIC M. J. (1987) – Experimental alteration of basalt glass applied to the alteration of nuclear waste glass – *Advances in Ceramics*, **20**, 733-744.

- CAILLETEAU C., ANGELI F., DEVREUX F., GIN S., JESTIN J., JOLLIVET P., SPALLA O. (2008) – Insight into silicate-glass corrosion mechanisms – *Nature Materials*, **7**, 978-983.
- CALANCHI N., ROSSI P. L., SANMARCHI F., TRANNE C. A. (1996) – *Guida escursionistico-vulcanologica delle Isole Eolie* – Centro Studi e Ricerche di Storia e Problemi Eoliani.
- CALVARI S., GROPELLI G. (1996) – Relevance of the Chiancone volcanoclastic deposit in the recent history of Etna Volcano (Italy) – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **72**, 239-258.
- CALVARI S., TANNER L. H., GROPELLI G. (1998) – Debris-avalanche deposits of the Milo-Lahar sequence and the opening of the Valle del Bove on Etna volcano (Italy) – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **87**, 193-209.
- CALVARI S., TANNER L. H., GROPELLI G., NORINI G. (2004) – A comprehensive model for the opening of the Valle del Bove depression and hazard evaluation for the eastern flank of Etna volcano. In: Bonaccorso A. et al. (editors) - *Mt. Etna: Volcano Laboratory* – A.G.U. Geophysical Monograph, **143**, 65-75.
- CARACAS R., BOBOCIOIU E. (2011) – The WURM Project – A freely available web-based repository of computed physical data for minerals – *American Mineralogist*, **96**, 437-444.
- CARACAS R., BOBOCIOIU E. (2012) – Theoretical modeling of Raman spectra - In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 173-191.
- CARTER E. A., HARGREAVES M. D., KONONENKO N., GRAHAM I., EDWARDS H. G. M., SWARBRICK B., TORRENCE R. (2009) – Raman spectroscopy applied to understanding Prehistoric Obsidian Trade in the Pacific Region – *Vibrational Spectroscopy*, **50**, 116-124.
- CARVENI P., GRASSO M. F., ROMANO R., TRICOMI S. (1991) – Vulcanismo del margine settentrionale ibleo – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **47**, 417-429.
- CATALANO R., DOGLIONI C., MERLINI S. (2001) – On the Mesozoic Ionian basin – *Geophysical Journal International*, **144**, 49-64.
- CHAYES F. (1975) – A world data base for igneous petrology – *Carnegie Institution of Washington Year Book* **74**, 549-550.
- CHESTER D. K., DUNCAN A. M., GUEST J. E. (1987) – The pyroclastic deposits of Mount Etna volcano, Sicily – *Geological Journal*, **22**, 225-243.
- CHESTER D. K., DUNCAN A. M., GUEST J. E., KILBURN C. R. J. (1985) – *Mount Etna. The anatomy of a volcano*. Chapman & Hall, London.
- CHOURPA I., DOUZIECH-EYROLLES L., NGABONI-OKASSA L., FOUQUENET J.-F., COHEN-JONATHAN S., SOUCÉ M., MARCHAIS H., DUBOIS P. (2005) – Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectrometry – *Analyst*, **130**, 1395-1403.
- CHRISTIE D. M., CARMICHAEL I. S. E., LANGMUIR C. H. (1986) – Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses – *Earth and Planetary Science Letters*, **79**, 397-411.
- CLAY R. S., COURT T. H. (1932) – *The history of the microscope* – Charles Griffin, London.
- COCKELL C. S., VAN CALSTEREN P., MOSSELMANS J. F. W., FRANCHI I. A., GILMOUR I., KELLY L., OLSSON-FRANCIS K., JOHNSON D. (2010) – Microbial endolithic colonization and the geochemical environment in young seafloor basalts – *Chemical Geology*, **279**, 17-30.
- COLTELLI M., DEL CARLO P., VEZZOLI L. (2000) – Stratigraphic constraints for explosive activity in the last 100 ka at Etna volcano, Italy – *International Journal of Earth Sciences*, **89**, 665-677.
- COOMBS D. S., ELLIS A. J., FYFE W. S., TAYLOR A. M. (1959) – The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **17**, 53-107.

- CORMIER L., GHALEB D., DELAYE J. M., CALAS G. (2000) - Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations – *Physical Review B*, **61**, 14495
- CORMIER L., GHALEB B., NEUVILLE D. R., DELAYE J.-M., CALAS G. (2003) – Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: A computer simulation study – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **332**, 255-270.
- CORSARO R. A., CRISTOFOLINI R. (1996) – Origin and differentiation of recent basaltic magmas from Mount Etna – *Mineralogy and Petrology*, **57**, 1-21.
- CORSARO R. A., CRISTOFOLINI R. (2000) – Subaqueous volcanism in the Etnean area: evidence for hydromagmatic activity and regional uplift inferred from the Castle Rock of Acicastello – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **95**, 209-225.
- CORSARO R. A., POMPILIO M. (2004) – Dynamics of magmas at Mount Etna - In: Bonaccorso A. et al. (editors) - *Mt. Etna: Volcano Laboratory* – A.G.U. Geophysical Monograph, **143**, 91-110.
- CORTESE M., FRAZZETTA G., LA VOLPE L. (1986) – Volcanic history of Lipari (Aeolian islands, Italy) during the last 10000 years – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **27**, 117-133.
- CRISCI G. M., DELIBRIAS G., DE ROSA R., MAZZUOLI R., SHERIDAN M. F. (1983) – Age and petrology of the late-Pleistocene Brown tuffs on Lipari, Italy – *Bulletin of Volcanology*, **46**, 281-291.
- CRISCI G. M., DE ROSA R., ESPERANÇA S., MAZZUOLI R., SONNINO M. (1991) – Temporal evolution of a three component system: the island of Lipari (Aeolian Arc, Southern Italy) – *Bulletin of Volcanology*, **53**, 207-221.
- CRISTOFOLINI R., LENTINI F., PATANÈ G., RASÀ R. (1979) – Integrazione di dati geologici, geofisici e petrologici per la stesura di un profilo crostale in corrispondenza dell'Etna – *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **98**, 239-247.
- CRISTOFOLINI R., PATANÈ G., PUGLISI D., RASÀ R., TRANCHINA A. (1977) – Il basso versante nord-orientale dell'Etna nei dintorni di Piedimonte Etneo: studio geologico e morfostrutturale – *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **96**, 695-712.
- CRONSTEDT A. F. (1758) – *Försök til Mineralogie, eller Mineral-Rikets Upställning*, Wildiska tryckeriet, Stockholm.
- CROVISIER J. L. (1989) – *Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation* – Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, p. 253.
- CROVISIER J. L., ADVOCAT T., DUSSOSSOY J.-L. (2003) – Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses) – *Journal of Nuclear Materials*, **321**, 91-109.
- CROVISIER J. L., ATASSI H., DAUX V., EBERHART J. P. (1990) – Hydrolyse d'un verre basaltique tholéïitique à 60°C, dissolution sélective puis congruente par élévation du pH – *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II: Sciences de la Terre et des Planètes*, vol. **310**, p. 941.
- CROVISIER J. L., ATASSI H., DAUX V., HONNOREZ J., PETIT J. C., EBERHART J. P. (1988) – A new insight into the nature of the leached layers formed on basaltic glasses in relation to the choice of constraints for long term modeling – In: Ewing R. C. & Lutze W. (editors) – Scientific basis for nuclear waste management XII, *Materials Research Society Conference Proceedings*, **127**, p. 41.
- CROVISIER J. L., HONNOREZ J., EBERHART J. P. (1987) – Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2977-2990.
- CROVISIER J. L., VERNAZ É., DUSSOSSOY J. L., CAUREL J. (1992) – Early phyllosilicates formed by alteration of R7T7 glass in water at 250°C – *Applied Clay Science*, **7**, 47-57.

- CROVISIER J. L., THOMASSIN J. H., JUTEAU T., EBERHART J. P., TOURAY G. C., BAILLIF P. (1983) – Experimental seawater-basaltic glass interaction at 50°C: Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 377-387.
- DAMOUR A. (1840) – Sur le plomb gomme et sur le plomb phosphate aluminifère de Huelgoat, en Bretagne - *Annales des Mines*, **17**, 191-201.
- DANILATOS G. D. (1988) – Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy – *Advances in Electronics and Electron Physics*, **71**, 109-205.
- DAS C. R. (1980) – Diffusion-controlled attack of glass surfaces by aqueous solutions – *Journal of the American Ceramic Society*, **63**, 160-165.
- DAUX V., CROVISIER J. L., HEMOND C., PETTI J. C. (1994) – Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: fate of the major elements, rare earths elements, and thorium – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 4941-4954.
- DE BENI E., BRANCA S., COLTELLI M., GROPELLI G., WIJBRANS J.R. (2011) – $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotopic dating of Etna volcanic succession – *Italian Journal of Geosciences*, **130**, 292-305.
- DE FARIA D. L. A., VENANCIO SILVA A., DE OLIVEIRA M. T. (1997) – Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides – *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 873-878.
- DE LA FUENTE S., CUADROS J., FIORE S., LINARES J. (2000) – Electron microscopy study of volcanic tuff alteration to illite-smectite under hydrothermal conditions – *Clay and Clay Minerals*, **48**, 339-350.
- DENELEE D. (2002) – *Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération des déchets vitreux. Les scories de première fusion de plomb et de zinc* – Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, p. 190.
- DENT L. S., SMITH J. V. (1958) – Crystal structure of chabazite, a molecular sieve – *Nature*, **181**, 1794-1796.
- DI GRANDE A. (1967) – I sediment pleistocenici del margine settentrionale dell'Altipiano Ibleo – *Atti dell'Accademia Gioenia di Scienze Naturali di Catania*, VI, **18**, 247-263.
- DI GRANDE A. (1969) – L'alternanza neogenico-quadernaria di vulcaniti e sedimenti al margine nord-occidentale dell'Altipiano Ibleo – *Atti dell'Accademia Gioenia di Scienze Naturali di Catania*, VII, **1**, 91-125.
- DI MURO A., GIORDANO D., VILLEMANT B., MONTAGNAC G., SCAILLET B., ROMANO C. (2006a) – Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry – *Applied Geochemistry*, **21**, 802-812.
- DI MURO A., VILLEMANT B., MONTAGNAC G., SCAILLET B., REYNARD B. (2006b) – Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2868-2884.
- DI MURO A., MÉTRICH N., MERCIER M., GIORDANO D., MASSARE D., MONTAGNAC G. (2009) – Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: application to peralkaline rhyolites and basalts – *Chemical Geology*, **259**, 78-88.
- DI RENZO F., FAJULA F. (2005) – In: Cejka J. & van Bekkum H. (editors) – Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects – *Studies in Surface Science & Catalysis*, **157**, p. 1.
- DINGWELL D. B. (1995) – Relaxation in silicate melts: some applications – *Reviews in Mineralogy*, **32**, 21-66.
- DIXON J. E., CANN J. R., RENFREW C. (1968) – Obsidian and the origins of trade – *Scientific American*, **218**, 38-46.
- DOWNS R. T. (2006) – The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*, 3-13.

- DRIEF A., SCHIFFMAN P. (2004) – Very low temperature alteration of sidéromelane in hyaloclastites and hyalotuffs from Kilauea and Mauna Kea volcanoes: implications for the mechanism of palagonite formation – *Clay and Clay Minerals*, **52**, 623-635.
- DUBESSY J., CAUMON M.-C., RULL F., SHARMA S. (2012) – Instrumentation in Raman spectroscopy: elementary theory and practice - In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 83-172.
- EDMONDS H. N., GERMAN C. R. (2004) – Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 759-772.
- EDWARDS K. J., ROGERS D. R., WIRSEN C. O., MCCOLLOM T. M. (2003) – Isolation and characterization of novel psychrophilic, neutrophilic, Fe-oxidizing, chemolithoautotrophic α - and γ -Proteobacteria from the deep sea – *Applied and Environmental Microbiology*, **69**, 2906-2913.
- EHRET G., CROVISIER J. L., EBERHART J. P. (1986) – A new method for studying leached glasses: analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **86**, 72-79.
- ELLAM R. M., HAWKESWORTH C. J., MENZIES M. A., ROGERS N. W. (1989) – The volcanism of Southern Italy: role of subduction and the relationship between potassic and sodic alkaline magmatism – *Journal of Geophysical Research*, **94**, 4589-4601.
- ESPERANÇA S., LAURENZI M. A., MAZZUOLI R., TRUA T., ODDONE M. (1995) – Il vulcanismo Plio-Pleistocenico dei Monti Iblei: caratterizzazione geochimica e cronologica dei magmi emessi – In: Ferrucci F. & Innocenti F. (editors) - *Progetto Etna 1993-1995 - C.N.R. Gruppo Nazionale per la Vulcanologia*, 73-77.
- ETCHEPARE J. (1972) – Study by Raman spectroscopy of crystalline and glassy diopside – In: Douglas R. W. & Ellis E. (editors) – *Amorphous Materials* – Wiley Interscience, 337-346.
- ETTLER V. (2002) – *Étude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Pířbram (République tchèque)* – Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, p. 304.
- FÄLLMAN A.-M. (1997) – Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials – *Environmental Science and Technology*, **31**, 735-744.
- FERLAT G., CORMIER L., THIBAUT M. H., GALOISY L., CALAS G., DELAYE J. M., GHALEB D. (2006) - Evidence for symmetric cationic sites in zirconium-bearing oxide glasses – *Physical Review B*, **73**, 214207
- FERLITO C., CRISTOFOLINI R. (1989) – Geologia dell'area sommitale etnea – *Bollettino dell'Accademia Gioenia di Scienze Naturali*, **22** (335), 357-380.
- FIORE S., HUERTAS F. J., HUERTAS F., LINARES J. (2001) – Smectite formation in rhyolitic obsidian as inferred by microscopic (SEM-TEM-AEM) investigation – *Clay Minerals*, **36**, 489-500.
- FISK M. R., CROVISIER J. L., HONNOREZ J. (2013) – Experimental abiotic alteration of igneous and manufactured glasses – *Comptes Rendus Geoscience*, **345**, 176-184.
- FOX K. E., FURUKAWA Y., WHITE W. B. (1982) – Transition metal ions in silicate melts. Part 2: iron in sodium silicate glasses – *Physics and Chemistry of Glasses*, **23**, 169-178.
- FRIEDMAN I., SMITH R. L., LONG W. D. (1966) – Hydration of natural glass and formation of perlite – *Geological Society of America Bulletin*, **77**, 323-328.
- FRUGIER P., MARTIN C., RIBET I., ADVOCAT T., GIN S. (2005) – The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ – *Journal of Nuclear Materials*, **346**, 194-207.
- FRUGIER P., GIN S., MINET Y., CHAVE T., BONIN B., GODON N., LARTIGUE J. E., JOLLIVET P., AYRAL A., DE WINDT L., SANTARINI G. (2008) – SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model – *Journal of Nuclear Materials*, **380**, 8-21.

- FURNES H. (1984) – Chemical changes during progressive subaerial palagonitization of a subglacial olivine tholeiite hyaloclastites. A microprobe study – *Chemical Geology*, **43**, 271-285.
- FURNES H., STAUDIGEL H. (1999) – Biological mediation in ocean crust alteration: how deep is the deep biosphere? – *Earth and Planetary Science Letters*, **166**, 97-103.
- FURNES H., STAUDIGEL H., THORSETH I. H., TORSVIK T., MUEHLENBACHS K., TUMYR O. (2001) – Bioalteration of basaltic glass in the oceanic crust – *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2**, paper number 2000GC000150.
- GALOISY L., PÈLEGRIN E., ARRIO M. A., ILDEFONSE P., CALAS G. (1999) - Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses - *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 2219-2224.
- 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.
- GAO S. L., MÄDER E., ABDKADER A., OFFERMANN P. (2003) – Sizings on alkali-resistant glass fibers: environmental effects on mechanical properties – *Langmuir*, **19**, 2496-2506.
- GARCIA-VALLÈS M., GIMENO-TORRENTE D., MARTÍNEZ-MANENT S., FERNÁNDEZ-TURIEL J. L. (2003) – Medieval stained glass in a Mediterranean climate: typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products – *American Mineralogist*, **88**, 1996-2006.
- GASPARINI P., IANNACCONE G., SCANDONE P., SCARPA R. (1982) – Seismotectonics of the Calabrian arc – *Tectonophysics*, **84**, 267-286.
- GAUCHER E., ROBELIN C., MATRAY J. M., NÉGREL G., GROS Y., HEITZ J. F., VINSOT A., REBOURS H., CASSAGNABÈRE A., BOUCHET A. (2004) – ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling – *Physics and Chemistry of the Earth*, **29**, 55-77.
- GENGE M. (2006) – Igneous rims on micrometeorites – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2603-2621.
- GESSNER K. (1565) - *De omni rerum fossilium genere, gemmis, lapidibus, metallis, et huiusmodi, libri aliquot, plerique nunc primum editi* – Jacobus Gesnerius, Zürich.
- GHIARA M. R., PETTI C. (1996) – Chemical alteration of volcanic glasses and related control by secondary minerals: experimental studies – *Aquatic Geochemistry*, **1**, 329-354.
- GHISETTI F. (1979) – Relazione tra strutture e fasi trascorrenti e distensive lungo i sistemi Messina-Fiumefreddo, Tindari-Letojanni e Alia-Malvagna (Sicilia nord-orientale): uno studio microtettonico – *Geologica Romana*, **18**, 23-58.
- GILL R. (2010) – *Igneous rocks and processes* – Wiley-Blackwell, UK.
- GILLOT P. Y. (1987) – Histoire volcanique des Iles Eoliennes: arc insulaire ou complexe orogénique annulaire? – *Documents et Travail IGAL*, **11**, 35-42.
- GILLOT P. Y., KIEFFER G., ROMANO R. (1994) – The evolution of Mount Etna in the light of potassium-argon dating – *Acta Vulcanologica*, **5**, 81-87.
- GIMENO D. (2003) – Devitrification of natural rhyolitic obsidian glasses: petrographic and microstructural study (SEM+EDS) of recent (Lipari Island) and ancient (Sarrabus, SE Sardinia) samples – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 84-90.
- GIN S., JOLLIVET P., MESTRE J. P., JULLIEN M., POZO C. (2001a) – French SON68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media – *Applied Geochemistry*, **16**, 861-881.
- GIN S., RIBET I., COUILLARD M. (2001b) – Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions – *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 1-10.

- GIONCADA A., MAZZUOLI R., BISSON M., PARESCHI M. T. (2003) – Petrology of volcanic products younger than 42 ka on the Lipari-Vulcano complex (Aeolian Islands, Italy): an example of volcanism controlled by tectonics – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **122**, 191-220.
- GISLASON S. R., EUGSTER H. P. (1987) - Meteoric water-basalt interactions. I: A laboratory study – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51** (10), 2827-2840.
- GNOS E., ARMBRUSTER T., NYFELER D. (1996) – Kanoite, donpeacorite and tirodite: Mn-Mg-silicates from a manganeseiferous quartzite in the United Arab Emirates – *European Journal of Mineralogy*, **8**, 251-261.
- GODON N., THOMASSIN J. H., TOURAY G. C., VERNAZ E. (1988) – Experimental alteration of R7T7 nuclear model glass in solutions with different salinities (90°C, 1 Bar): Implications for the selection of geological repositories – *Journal of Materials Science*, **23**, 126-134.
- GONG W. L., WANG L. M., EWING R. C., VERNAZ E., BATES J. K., EBERT W. L. (1998) – Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C – *Journal of Nuclear Materials*, **254**, 249-265.
- GOTTARDI G., GALLI E. (1985) – *Natural zeolites* – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- GRAMBOW B. (1985) – A general rate equation for nuclear waste glass corrosion – In: Jantzen C. M., Stone J. A., Ewing R. C. (editors) – Scientific basis for nuclear waste management VIII – *Materials Research Society Symposia Proceedings*, **44**, 16-27.
- GRAMBOW B., JERCINOVIC M. J., EWING R. C., BYERS C.D. (1985) – Weathered basalt glass: a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration – In: Werme L. O. (editor) – Scientific basis for nuclear waste management IX, *Materials Research Society Conference Proceedings*, **50**, p. 263.
- GRAMBOW B., MÜLLER R. (2001) – First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment – *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 112-124.
- GRASSO M., BEHNCKE B., DI GERONIMO I., GIUFFRIDA S., LA MANNA F., MANISCALCO R., PEDLEY H. M., RAFFI S., SCHMINCKE H.-U., STRANO D., STURIALE C. (2004) – *Carta geologica del settore nord-occidentale dell'Avampese Ibleo e del fronte della Falda di Gela – Scala 1:25.000* – S.EL.CA., Firenze.
- GRASSO M., BEN-AVRAHAM Z. (1992) – Magnetic study of the northern margin of the Hyblean plateau, southeastern Sicily: structural implications – *Annales Tectonicae*, **6**, 202-213.
- GRASSO M., LENTINI F., NAIRN A. E. M., VIGLIOTTI L. (1983) – A geological and paleomagnetic study of the Hyblean volcanic rocks, Sicily – *Tectonophysics*, **98**, 271-295.
- GRASSO M., REUTHER C. D. (1988) – The western margin of the Hyblean plateau: a neotectonic transform system on the SE Sicilian foreland – *Annales Tectonicae*, **2**, 107-120.
- GROSS E., ROMANOVA M. (1929) – Über die Lichtzerstreuung in Quarz und festen amorphen Stoffen, welche die Gruppe SiO₂ enthalten – *Zeitschrift für Physik*, **55**, 744-752.
- GUETTARD J.-É. (1770) – Neuvième mémoire. Sur le basalte des Anciens et des Modernes – *Mémoires sur différentes parties des sciences et arts*, Vol. **2**, p. 226-277, Laurent Prault, Paris.
- HALL J. (1798) – Curious circumstances upon which the vitreous or stony character of whinstone and lavas respectively depend; with other facts – *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, **2**, 285-288.
- HANAOR D. A., SORRELL C. C. (2011) – Review of the anatase to rutile phase transformation – *Journal of Materials Science*, **46**, 855-874.
- HAY R. L., IJIMA A. (1968) – Nature and origin of palagonite tuff of the Honolulu Group on Ohau, Hawaii - *Geological Society of America Memoirs*, **116**, 331-376.
- HEIDE K., HEIDE G. (2011) – Vitreous state in nature. Origin and properties – *Chemie der Erde*, **71**, 305-335.

- HENCH L. L., CLARK D. E., HARKER A. B. (1986) – Review. Nuclear waste solids – *Journal of Materials Science*, **21**, 1457-1478.
- HENDERSON G. S., FLEET M. E. (1995) – The structure of Ti-silicate glasses by microRaman spectroscopy – *The Canadian Mineralogist*, **33**, 399-408.
- HEKINIAN R., HOFFERT M. (1975) – Rate of palagonitisation and manganese coating on basaltic rocks from the rift valley in the Atlantic Ocean near 36°50'N – *Marine Geology*, **19**, 91-109.
- HESS P. C., WOOD M. I. (1982) – Aluminum coordination in meta-aluminous and peralkaline silicate melts – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **81**, 103-112.
- HITTORF J. W. (1851) – Ueber die Allotropie des Selens – *Annalen der Physik und Chemie*, **84**, 214-220.
- HONNOREZ, J. (1972) – *La palagonitisation: l'altération sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile)* – Vulkaninstitut Immanuel Friedländer, Birkhäuser Verlag Ed., p. 131.
- JAKOBSSON S. P. (1978) – Environmental factors controlling the palagonitization of the Surtsey tephra, Iceland – *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **27**, 91-105.
- JAKOBSSON S. P., MOORE J. G. (1986) – Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland – *Geological Society of America Bulletin*, **97**, 648-659.
- JERCINOVIC M. J., EWING R. C. (1987) – *Basaltic Glasses from Iceland and the Deep Sea: Natural Analogues to Borosilicate Nuclear Waste-Form glass* – Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company – JSS Project Technical Report 88-01, Stockholm, Sweden, p. 221.
- JERCINOVIC M. J., KEIL K., SMITH M. R., SCHMITT R. A. (1990) – Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2679-2696.
- JOLIVET L., BRUN J.-P., MEYER B., PROUTEAU G., ROUCHY J.-M., SCAILLET B. (2008) – *Géodynamique méditerranéenne* – Vuibert, Paris.
- KARRAT L., PERRUHOT A., MACAIRE J.-J. (1998) – Weathering of a Quaternary glass-rich basalt in Bakrit, Middle Atlas Mountains, Morocco. Comparison with a glass-poor basalt – *Geodinamica Acta*, **11**, 205-215.
- KIEFFER G., TANGUY J. C. (1993) – L'Etna: évolution structural, magmatique et dynamique d'un volcan « polygénique » – *Mémoires de la Société géologique de France*, **163**, 253-271.
- 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 of Mineralogy and Petrology*, **83**, 136-140.
- KLERKX J. (1968) – *Étude géologique et pétrologique de la Valle del Bove (Etna)* – Thèse de Doctorat, Université de Liège.
- KRIJGSMAN W. (2002) – The Mediterranean: *Mare Nostrum* of Earth sciences – *Earth and Planetary Science Letters*, **205**, 1-12.
- KRUBER C., THORSETH I. H., PEDERSEN R. B. (2008) – Seafloor alteration of basaltic glass: textures, geochemistry, and endolithic microorganisms – *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, 12, p. 18.
- KRUMBEIN W. E., URZI C. E. C. A., GEHRMAN C. (1991) – Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass – *Geomicrobiology Journal*, **9**, 139-160.
- LANZAFAMEG., BOUSQUET J. C. (1997) – The Maltese escarpment and its extension from the Mt. Etna to the Aeolian Islands (Sicily): importance and evolution of a lithosphere discontinuity – *Acta Vulcanologica*, **9**, 1-2, 113-120.
- LANZO G., BASILE S., BRAI M., RIZZO S. (2010) – Volcanic products of Lipari (Aeolian Islands, Italy): multivariate analysis of petrographic and radiometric data – *Radiation Measurements*, **45**, 816-822).

- LE BAS M. J., LE MAITRE R. W., WOOLLEY A. R. (1992) – The construction of the Total Alkali-Silica chemical classification of volcanic rocks – *Mineralogy and Petrology*, **46**, 1-22.
- LE GAL X., CROVISIER J. L., GAUTHIER-LAFAYE F., HONNOREZ J., GRAMBOW B. (1999) – *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris. Série IIa : Sciences de la Terre et des Planètes*, vol. **329**, p. 175.
- LE MAITRE R. W. (2002) – *Igneous rocks. A classification and glossary of terms Recommendations of the International Union of Geological Sciences subcommission on the systematics of igneous rocks* – Cambridge University Press, 2nd edition.
- LEBEDEV A. A. (1921) – Polymorphism and annealing of glass – *Trans. Opt. Inst.*, Petrograd, **2**, 1-20.
- LENTINI F. (1982) – The geology of the Mt. Etna basement – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **23**, 7-25.
- LENTINI F., CARBONE S., CATALANO S. (1994) – Main structural domains of the central Mediterranean region and their Neogene tectonic evolution – *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*, Vol. **36** n. 141-144, 103-126.
- LENTINI F., CARBONE S., CATALANO S., GRASSO M. (1996) – Elementi per la ricostruzione del quadro strutturale della Sicilia orientale – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **51**, 179-195.
- LILLERUD K. P., RAEDER J. H. (1986) – On the synthesis of erionite-offretite intergrowth zeolites – *Zeolites*, **6**, 474-483.
- LO GIUDICE E., RASÀ R. (1992) – Very shallow earthquakes and brittle deformation in active volcanic areas: the Etnean region as an example – *Tectonophysics*, **202**, 257-268.
- LONGARETTI G., ROCCHI S. (1990) – Il magmatismo dell'avampaese ibleo (Sicilia orientale) tra il Trias e il Quaternario: dati stratigrafici e petrologici di sottosuolo – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **45**, 911-925.
- LOWENSTEIN W. (1954) – The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates – *American Mineralogist*, **39**, 92-96.
- LYELL C. (1830-1833) – *Principles of geology, being an attempt to explain the former changes of the Earth's surface, by reference to causes now in operation*, 3 volumes - John Murray, London.
- LYSNES K., THORSETH I. H., STEINSBU B. O., ØVREÅS L., TORSVIK T., PEDERSEN R. B. (2004) – Microbial community diversity in seafloor basalt from the Arctic spreading ridges – *FEMS Microbiology Ecology*, **50**, 213-230.
- MAGNIEN V., NEUVILLE D. R., CORMIER L., ROUX J., HAZEMANN J.-L., DE LIGNY D., PASCARELLI S., VICKRIDGE I., PINET O., RICHEL P. (2008) – Kinetics and mechanisms of iron redox reactions in silicate melts: the effects of temperature and alkali cations – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 2157-2168.
- MARCET A. (1813) – On an easy method of procuring a very intense heat – *Annals of Philosophy*, **2**, 99-100.
- MARINONI L. B. (2001) – Crustal extension from exposed sheet intrusion: review and method proposal – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **107**, 27-46.
- MARSHALL R. R. (1961) – Devitrification of natural glass – *Geological Society of America Bulletin*, **72**, 1493-1520.
- MASTERS A.F., MASCHMEYER T. (2011) – Zeolites. From curiosity to cornerstone – *Microporous and Mesoporous Materials*, **142**, 423-438.
- McARTHUR A. N., CAS R. A. F., ORTON G. J. (1998) – Distribution and significance of crystalline, perlitic and vesicular textures in the Ordovician Garth Tuffs (Wales) - *Bulletin of Volcanology*, **60**, 260-285.
- McGUIRE W. J. (1982) – Evolution of the Etna Volcano: information from the southern wall of the Valle del Bove caldera – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **13**, 241-271.
- McGUIRE W. J. (1983) – Prehistoric dyke trends on Mount Etna; implications for magma transport and storage – *Bulletin of Volcanology*, **46**, 9-22.

- McGUIRE W. J., PULLEN A. D. (1989) – Location and orientation of eruptive fissures and feeder-dykes at Mount Etna; influence of gravitational and regional tectonic stress regimes – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **38**, 325-344.
- McMILLAN P. (1984) - Structural studies of silicate glasses and melts. Applications and limitations of Raman spectroscopy – *American Mineralogist*, **69**, 622-644.
- McMILLAN P. F., POE B. T., STANTON T. R., REMMELE R. L. (1993) – A Raman spectroscopic study of H/D isotopically substituted hydrous aluminosilicate glasses – *Physics and Chemistry of Minerals*, **19**, 454-459.
- McMILLAN P. F., WOLF G. H. (1995) – Vibrational spectroscopy of silicate liquids – *Reviews in Mineralogy*, **32**, 247-315.
- MERCIER M., DI MURO A., GIORDANO D., MÉTRICH N., LESNE P., PICHAVANT M., SAILLET B., CLOCCHIATTI R., MONTAGNAC G. (2009) – Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 197-217.
- MEYER W. M. (1961) – The crystal structure of mordenite (ptilolite) – *Zeitschrift für Kristallographie*, **115**, 439-450.
- MIDDLEMOST E. A. K. (1989) – Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks – *Chemical Geology*, **77**, 19-26.
- MIYASHIRO A. (1978) – Nature of alkalic volcanic rock series – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **66**, 91-104.
- MONACO C., DE GUIDI G., CATALANO S., FERLITO C., TORTORICI G., TORTORICI L. (2008) – *Carta morfotettonica del Monte Etna, scala 1:75.000* – Dipartimento di Scienze Geologiche, Università di Catania.
- MOODY B. E. (1988) – The life of George Ravenscroft – *Glass Technology*, **29**, 198-210.
- MOYNIHAN C. T. (1995) – Structural relaxation and the glass transition – *Reviews in Mineralogy*, **32**, 1-19.
- MOZZI R. L., WARREN B. E. (1969) – Structure of vitreous silica – *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 164-172.
- MYSEN B. O. (1997) – Aluminosilicate melts: structure, composition and temperature – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **127**, 104-118.
- MYSEN B. O., FINGER L. W., SEIFERT F. A., VIRGO D. (1982) – Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials – *American Mineralogist*, **67**, 686-696.
- MYSEN B. O., NEUVILLE D. (1995) – Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅-Na₂Ti₂O₅ melts and glasses – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 325-342.
- MYSEN B. O., RICHET P. (2005) – *Silicate glasses and melts. Properties and structure* – Developments in Geochemistry vol. 10, Elsevier, Amsterdam.
- MYSEN B. O., VIRGO D., KUSHIRO I. (1981) – The structural role of aluminum in silicate melts. A Raman spectroscopy study at 1 atmosphere – *American Mineralogist*, **66**, 678-701.
- NEUVILLE D. R., MYSEN B. O. (1996) – Role of aluminum in the silicate network: in-situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂ – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1727-1738.
- OBRIZZO F., PINGUE F., TROISE C., DE NATALE G. (2001) – Coseismic displacements and creeping along the Pernicana fault (Etna, Italy) in the last 17 years: a detailed study of a tectonic structure on a volcano – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **109**, 109-131.
- OGNIBEN L. (1969) – Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **8**, 453-763.
- OKA Y., TOMOZAWA M. (1980) – Effect of alkaline earth ion as an inhibitor to alkaline attack on silica glass – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **42**, 535-544.

- 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 – In: Newhall C. G. & Punongbayan R. S. (editors) – *Fire and mud: eruptions and lahars of Mount Pinatubo* – Philippine Institute of Volcanology and Seismology, University of Washington Press, p. 687-731.
- PANCZER G., DE LIGNY D., MENDOZA C., GAFT M., SEYDOUX-GUILLAUME A.-M., WANG X. (2012) – Raman and fluorescence - In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 61-82.
- PARASKEVOPOULOS G. M., ECONOMOU M. (1981) – Zoned Mn-rich chromite from podiform type chromite ore in serpentinites of northern Greece – *American Mineralogist*, **66**, 1013-1019.
- PARKS G. S., HUFFMAN H. M. (1927) – Studies on glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compounds – *Journal of Physical Chemistry*, **31**, 1842-1855.
- PATACCA E., SCANDONE P., GIUNTA G., LIGUORI V. (1979) – Mesozoic paleotectonic evolution of the Ragusa zone (southeastern Sicily) – *Geologica Romana*, **18**, 331-369.
- PEACOCK M. A. (1926) – The petrology of Iceland, part 1. The basic tuffs. – *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **55**, 53-76.
- PEACOCK M. A. (1930) – The distinction between chlorophaeite and palagonite – *Geological Magazine*, **67**, 170-178.
- PECCERILLO A. (2005) – *Plio-Quaternary Volcanism in Italy. Petrology, Geochemistry, Geodynamics* – Springer, Heidelberg.
- PÈLEGRIN E., CALAS G., ILDEFONSE P., JOLLIVET P., GALOISY L. (2010) – Structural evolution of glass surface during alteration: application to nuclear waste glasses – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 2497-2508.
- PETERS C., CRAGOE C. (1920) – Measurements on the thermal dilatation of glass at high temperatures – *Journal of the Optical Society of America*, **4**, 105-144.
- PHILLIPS J. C. (1984) – Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **63**, 347-355.
- PIERCE E. M., McGRAIL B. P., MARTIN P. F., MARRA J., AREY B. W., GEISZLER K. N. (2007) – Accelerated weathering of high-level and plutonium-bearing lanthanide borosilicate waste glasses under hydraulically unsaturated conditions – *Applied Geochemistry*, **22**, 1841-1859.
- PINCKNEY L. R., BURNHAM C. W. (1988) – High-temperature crystal structure of pyroxmangite – *American Mineralogist*, **73**, 809-817.
- PIROMALLO C., MORELLI A. (2003) – P wave tomography of the mantle under the Alpine-Mediterranean area – *Journal of Geophysical Research*, **108**, B2, 2065, doi: 10.1029/2002JB001757.
- PUYOU M., JACQUET-FRANCILLON N., MONCOUYOUX J. P., SOMBRET C., TEULON F. (1995) – Vitrification of fission product solutions: investigation of the effects of noble metals on the fabrication and properties of R7T7 glass – *Nuclear Technology*, **111**, 163-168.
- RABO J. A., SCHOONOVER M. W. (2001) – Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis – *Applied Catalysis A*, **222**, 261-275.
- RAMAN C. V., KRISHNAN K. S. (1928) – A new type of secondary radiation – *Nature*, **121**, 501.
- RANDALL J.T., ROOKSBY H. P., COOPER B. S. (1930) – X-ray diffraction and the structure of vitreous solids – *Zeitschrift für Kristallographie*, **75**, 196-214.
- RANI N., SHRIVASTAVA J. P., BAJPAI R. K. (2010) – Obsidian: a potential natural analogue for nuclear waste glass – *Current Science*, **98**, 950-954.

- RAYLEIGH LORD (1899) – On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of blue sky – *Philosophical Magazine Series 5*, **47**, 375-384.
- REED T. B., BRECK D. W. (1956) – Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A – *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 5963-6212.
- RICHET P., BOTTINGA Y. (1980) – Heat capacity of liquid silicates: new measurements on $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1535-1541.
- RICHET P., BOTTINGA Y. (1980) – Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_n\text{O}_{2n+2}$ and KAlSi_3O_8 – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 453-470.
- RICHET P., INGRIM J., MYSEN B. O., COURTIAL P., GILLET P. (1994) – Premelting effects in minerals: an experimental study – *Earth and Planetary Science Letters*, **121**, 589-600.
- RIGHTER K., DOWNS R. T. (2001) – The crystal structures of synthetic Re- and PGE-bearing magnesioferrite spinels: implications for impacts, accretion and the mantle – *Geophysical Research Letters*, **28**, 619-622.
- RITTMANN A. (1972) – Structure and evolution of Mount Etna – *Philosophical Transaction of the Royal Society*, **247**, 5-16.
- RÖHR C., KOHL J., HACKER W., KEYSSNER S., MÜLLER H., SIGMUND J., STROH A., ZULAUF G. (1990) – German Continental Deep Drilling Programme (KTB) – Geological survey of the pilot hole “KTB Oberpfalz VB” – *KTB-Report 90-8*, B1-B55, 65 Abb., Hannover.
- ROLLINSON H. (1993) – *Using geochemical data: evolution, presentation, interpretation* – Pearson-Prentice Hall, UK.
- ROMANO R. (1982) – Succession of the volcanic activity in the etnean area – *Memorie della Società Geologica Italiana*, **23**, 27-48.
- ROMANO R., LENTINI F., STURIALE C., AMORE C., ATZORI P., CARTER S. R., CRISTOFOLINI R., DI GERONIMO I., DI GRANDE A., DUNCAN A. M., FERRARA V., GHISETTI F., GUEST J. E., HAMILL H., PATANÈ G., PEZZINO A., PUGLISI D., SCHILIRÒ F., TORRE G. (1979) – *Carta Geologica del Monte Etna, scala 1:50.000* – Progetto Finalizzato Geodinamica, Istituto Internazionale di Vulcanologia – C.N.R. (Catania). In: *Memorie della Società Geologica Italiana*, **23**.
- ROSSANO S., MYSEN B. (2012) – Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems - In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 321-366.
- RULL, F. (2012) – The Raman effect and the vibrational dynamics of molecules and crystalline solids – In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 1-60.
- SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN W. (1845) – Über die submarinen vulkanischen Ausbrüche in der Tertiär-Formation des Val di Noto im Vergleich mit verwandten Erscheinungen am Ätna – *Göttinger Studien*, **1**, 371-431.
- SARTORIUS VON WALTERSHAUSEN W. (1844-59) – *Atlas des Aetna*. Berlin, Göttingen, Weimar.
- SHARMA S. K., MAMMONE J. F., NICOL M. F. (1981) – Raman investigation of ring configurations in vitreous silica – *Nature*, **292**, 140-141.
- SCHOLZE, H. (1991) – *Glass. Nature, structure and properties* – Springer-Verlag New York, Inc.
- SEIFERT F. A., MYSEN B. O., 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.
- SEIFERT F. A., MYSEN B. O., VIRGO D. (1983) – Raman study of densified vitreous silica – *Physics and Chemistry of Glasses*, **24**, 141-145.

- SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA (2009a) – *Carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000* – Foglio n° 625 Acireale – CNR – ISPRA.
- SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA (2009b) – *Carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000* – Foglio n° 634 Catania – Università di Catania – ISPRA.
- SEVERIN K. P. (2004) – *Energy Dispersive Spectrometry of common rock forming minerals* – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- SCHMINCKE H.-U. (1998) – *Volcanism* – Springer, p. 324.
- SCHMINCKE H.-U., BEHNCKE B., GRASSO M., RAFFI S. (1997) – Evolution of the northwestern Iblean Mountains, Sicily: uplift, Pliocene/Pleistocene sea level changes, paleoenvironment and volcanism – *Geologische Rundschau*, **86**, 637-669.
- SHRAMM C. M., DE JONG B. H. W. S., PARZIALE V. E. (1984) – ^{29}Si magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates – *Journal of American Chemical Society*, **106**, 4396-4402.
- SIGURDSSON H. (1999) – *Melting the Earth. The history of ideas on volcanic eruptions* – Oxford University Press, New York, p. 260.
- SINGH R. (2002) – C. V. Raman and the discovery of the Raman effect – *Physics in Perspective*, **4**, 399-420.
- SMITS M. M. (2006) – Mineral tunneling by fungi – In: Gadd G. M. (editor) – *Fungi in biogeochemical cycles* – Cambridge University Press, Cambridge, 681-717.
- SPALLA O., BARBOUX P., SICARD L., LYONNARD S., BLEY F. (2004) – Influence of insoluble elements on the nanostructure of water altered glass – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **347**, 56-68.
- STANLEY S. M., HARDIE L. A. (1998) – Secular oscillating in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **144**, 3-19.
- STAUDIGEL H., FURNES H., BANERJEE N. R., DILEK Y., MUEHLENBACHS K. (2006) – Microbes and volcanoes: a tale from the oceans, ophiolites, and greenstone belts – *GSA Today*, **16**, 10, 4-10.
- STAUDIGEL H., FURNES H., McLOUGHLIN N., BANERJEE N. R., CONNELL L. B., TEMPLETON A. (2008) – 3.5 billion years of glass bioalteration: volcanic rocks as a basis for microbial life? – *Earth-Science Reviews*, **89**, 156-176.
- STRACHAN D. (2001) – Glass dissolution: testing and modeling for long-term behavior – *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 69-77.
- STRONCIK N. A., SCHMINCKE H. U. (2001) – Evolution of palagonite: crystallization, chemical changes and element budget – *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2**, paper number 2000GC000102.
- TIBALDI A., GROPELLI G. (2002) – Volcano-tectonic activity along structures of the unstable NE flank of Mt. Etna (Italy) and their possible origin – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **115**, 277-302.
- TAMMANN G. (1898a) – Über die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur – *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **25**, 441-479.
- TAMMANN G. (1898b) – Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit. II – *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **26**, 307-316.
- TAMMANN G. (1925) – Glasses as supercooled liquids – *Journal of the Society of Glass Technology*, **9**, 166-185.
- TAMMANN G. (1933) – *Der Glaszustand* – Leopold Voß, Leipzig.

- TARCEA N., POPP J. (2012) – Raman data analysis - In: Dubessy J., Caumon M.-C., Rull F. (editors) – *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage* – E.M.U. Notes in Mineralogy, **12**, 193-226.
- TANGUY J.-C., LE GOFF M., PRINCIPE C., ARRIGHI S., CHILLEMI V., PAIOTTI A., LA DELFA S., PATANE G. (2003) – Archeomagnetic dating of Mediterranean volcanics of the last 2100 years: validity and limits – *Earth and Planetary Science Letters*, **211**, 111-124.
- TECHER I. (1999) – *Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires* – Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, p. 206.
- TECHER I., ADVOCAT T., LANCELOT J., LIOTARD J. M. (2000) – Basaltic glass: alteration mechanisms and analogy with nuclear waste glasses – *Journal of Nuclear Materials*, **282**, 40-46.
- TECHER I., ADVOCAT T., LANCELOT J., LIOTARD J. M. (2001a) – Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film – *Chemical Geology*, **176**, 235-263.
- TECHER I., LANCELOT J., CLAUER N., LIOTARD J.-M., ADVOCAT T. (2001b) – Alteration of basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Permian basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1071-1086.
- THOMASSIN J. H. (1984) – *Étude expérimentale de l'altération des verres silicates dans l'eau douce et en milieu océanique: apports des méthodes d'analyse de surface des solides* – Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, p. 215.
- THOMASSIN J. H., TOURAY J. C. (1979) – Étude des premiers stades de l'interaction eau-verre basaltique : données de la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et de la microscopie électronique à balayage – *Bulletin de Minéralogie*, **102**, 594-599.
- THOMASSIN J. H., BAILLIF P., TOURAY J. C. (1983) – Modification of residual glass and precipitation of a neoformation layer: experimental evidence of a double origin of the « palagonite » derived from the alteration of basaltic glass by seawater – *Sciences Géologiques Bulletin*, **36**, 165-171.
- THORSETH I. H., FURNES H., HELDAL M. (1992) – The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 845-850.
- THORSETH I. H., FURNES H., TUMYR O. (1991) – A textural and chemical study of Icelandic palagonite of varied composition and its bearing on the mechanism of the glass-palagonite transformation – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 731-749.
- THORSETH I. H., FURNES H., TUMYR O. (1995) – Textural and chemical effects of bacterial activity on basaltic glass: an experimental approach – *Chemical Geology*, **119**, 139-160.
- THORSETH I. H., PEDERSEN R. B., CHRISTIE D. M. (2003) – Microbial alteration of 0-30 Ma seafloor and sub-seafloor basaltic glasses from the Australian Antarctic Discordance – *Earth and Planetary Science Letters*, **215**, 237-247.
- THORSETH I. H., TORSVIK T., TORSVIK V., DAAE F. L., PEDERSEN R. B. (2001) – Diversity of life in ocean floor basalts – *Earth and Planetary Science Letters*, **194**, 31-37.
- TONER M. B., FAKRA S. C., MANGANINI S. J., SANTELLI C. M., MARCUS M. A., MOFFETT J. W., ROUXEL O., GERMAN C. R., EDWARDS K. J. (2009) – Deep-sea hydrothermal iron (II) is stable in association with organic carbon in plume particulates – *Nature Geosciences*, **2**, 197-201.
- TRANNE C. A., LUCCHI F., CALANCHI N., LANZAFAME G., ROSSI P. L. (2002) – *Geological Map of the Island of Lipari (Aeolian Islands)* – Litografia Artistica Cartografica, Firenze.
- TRCERA N., ROSSANO S., TARRIDA M. (2011) – Structural study of Mg-bearing sodosilicate glasses by Raman spectroscopy – *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 765-772.
- TYLECOTE R. F. (1992) – *A History of Metallurgy, 2nd edition* – The Institute of Metals, London.

- UCHINO T., TOKUDA Y., YOKO T. (1998) – Vibrational dynamics of defect modes in vitreous silica – *Physical Review B*, **58**, 5322-5328.
- VAGLIASINDI C. (1949) – L'Etna durante il periodo glaciale e la formazione della Valle del Bove – *Istituto Geopaleontologico dell'Università di Catania, Memorie*, **2**, 1-80.
- VALLE N. (2000) – *Traçage isotopique (^{29}Si et ^{18}O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires SON68* – Thèse de Doctorat, Université de Nancy, p. 260.
- VALLE N., VERNEY-CARRON A., STERPENICH J., LIBOUREL G., DELOULE E., JOLLIVET P. (2010) – Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 3412-3431.
- VAN DER SLOOT H. A. (1996) – Development in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification – *Waste Management*, **16**, 65-81.
- VAN ISEGHEM P., GRAMBOW B. (1988) – The long-term corrosion and modeling of two simulated Belgian reference high-level waste glasses – In: Apted M. J. & Westerman R. E. (editors) – Scientific basis for nuclear waste management XI, *Materials Research Society Conference Proceedings*, **112**, p. 631.
- VERNAZ É. Y., DUSSOSSOY J. L. (1992) – Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass – *Applied Geochemistry*, Supplemental issue n°1, 13-22.
- VERNAZ É. Y. (2002) – Estimation de la durée de vie du verre R7T7 dans différents milieux – *Comptes Rendus Physique*, **3**, 813-825.
- WALKER G. P. L. (1951) – The amygdale minerals in the Tertiary lavas of Ireland. I. The distribution of chabazite habits and zeolites in the Garron plateau area, County Antrim – *Mineralogical Magazine*, **29**, 773-791.
- WALTON A. W. (2008) – Microtubules in basalt glass from Hawaii Scientific Drilling Project #2 phase 1 core and Hilina slope, Hawaii: evidence of the occurrence and behavior of endolithic microorganisms – *Geobiology*, **6**, 351-364.
- WALTON A. W., SCHIFFMAN P. (2003) – Alteration of hyaloclastites in the HSDP 2 Phase 1 drill core. 1. Description and paragenesis – *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**, 5, p. 31.
- WANG C. Y., HWANG W. T., SHI Y., (1989) – Thermal evolution of a rift basin: the Tyrrhenian Sea – *Journal of Geophysical Research*, **94**, 3991-4006.
- WARREN B. E. (1934) – X-ray determination of the structure of glass – *Journal of the American Ceramic Society*, **17**, 249-254.
- WARREN B. E. (1940) – Summary of work on atomic arrangement in glass – *Journal of the American Ceramic Society*, **24**, 256-261.
- WARREN B. E., BISCOE J. (1938) – Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass – *Journal of the American Ceramic Society*, **21**, 259-265.
- WARREN B. E., KRUTTER H., MORNINGSTAR O. (1936) – Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3 – *Journal of the American Ceramic Society*, **19**, 202-206.
- WARREN B. E., PINCUS A. G. (1940) – Atomic considerations of immiscibility in glass systems - *Journal of the American Ceramic Society*, **23**, 301-304.
- WEIGEL C., CORMIER L., GALOISY L., CALAS G., BOWRON D. T., BENEU B. (2006) – Determination of Fe^{3+} sites in a $\text{NaFe}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ glass by neutron diffraction with isotopic substitution coupled with numerical simulation – *Applied Physics Letters*, **89**, 141911.
- WEIGEL C., CORMIER L., CALAS G., GALOISY L., BOWRON D. T. (2008) – Intermediate-range order in the silicate network glasses $\text{NaFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($x = 0, 0.5, 0.8, 1$): a neutron diffraction and empirical potential structure refinement modeling investigation – *Physical Review B*, **78**, 064202.

- WEIGEL O., STEINHOFF E. (1925) – Die Aufnahme organischer Flüssigkeitsdämpfe durch Chabasit – *Zeitschrift für Kristallographie*, **61**, 125-154.
- WHITE W. M. (2013) – *Geochemistry* – Wiley-Blackwell, UK.
- WHITE W. P. (1919) – Silicate specific heats. Second series – *American Journal of Sciences*, **47**, 1-43.
- WHITTAKER E. J. W., MUNTUS R. (1970) – Ionic radii for use in geochemistry – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 945-957.
- ZACHARIASEN W. H. (1932) – The atomic arrangement in glass – *Journal of the American Chemical Society*, **54**, 3841-3851.
- ZHOU Z., FYFE W. S. (1989) – Palagonitization of basaltic glass from DSDP Site 335, Leg 37: textures, chemical composition, and mechanism of formation – *American Mineralogist*, **74**, 1045-1053.
- ZOLTAI T., BUERGER M. J. (1960) – The relative energies of rings of tetrahedra – *Zeitschrift für Kristallographie*, **114**, 1-8.
- ZOTOV N. (2001) – Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **287**, 231-236.
- ZOTOV N. (2003) – Structure of natural volcanic glasses: diffraction versus spectroscopic perspective – *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 1-6.
- ZOUKEL A., KHOUCHAF L., DI MARTINO J., RUCH D. (2013) – Skirting effects in the variable pressure scanning electron microscope: limitations and improvements – *Micron*, **44**, 107-114.