

# La spéciation originale du fer dans les obsidiennes : un témoin de leur histoire complexe

Georges Calas, Laurence Galoisy et Mathieu Chassé

*Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie, Sorbonne  
Université*



A dark color despite a low total Fe content  
(around 1 wt%).

# Les premiers verres utilisés par l'homme : les verres naturels

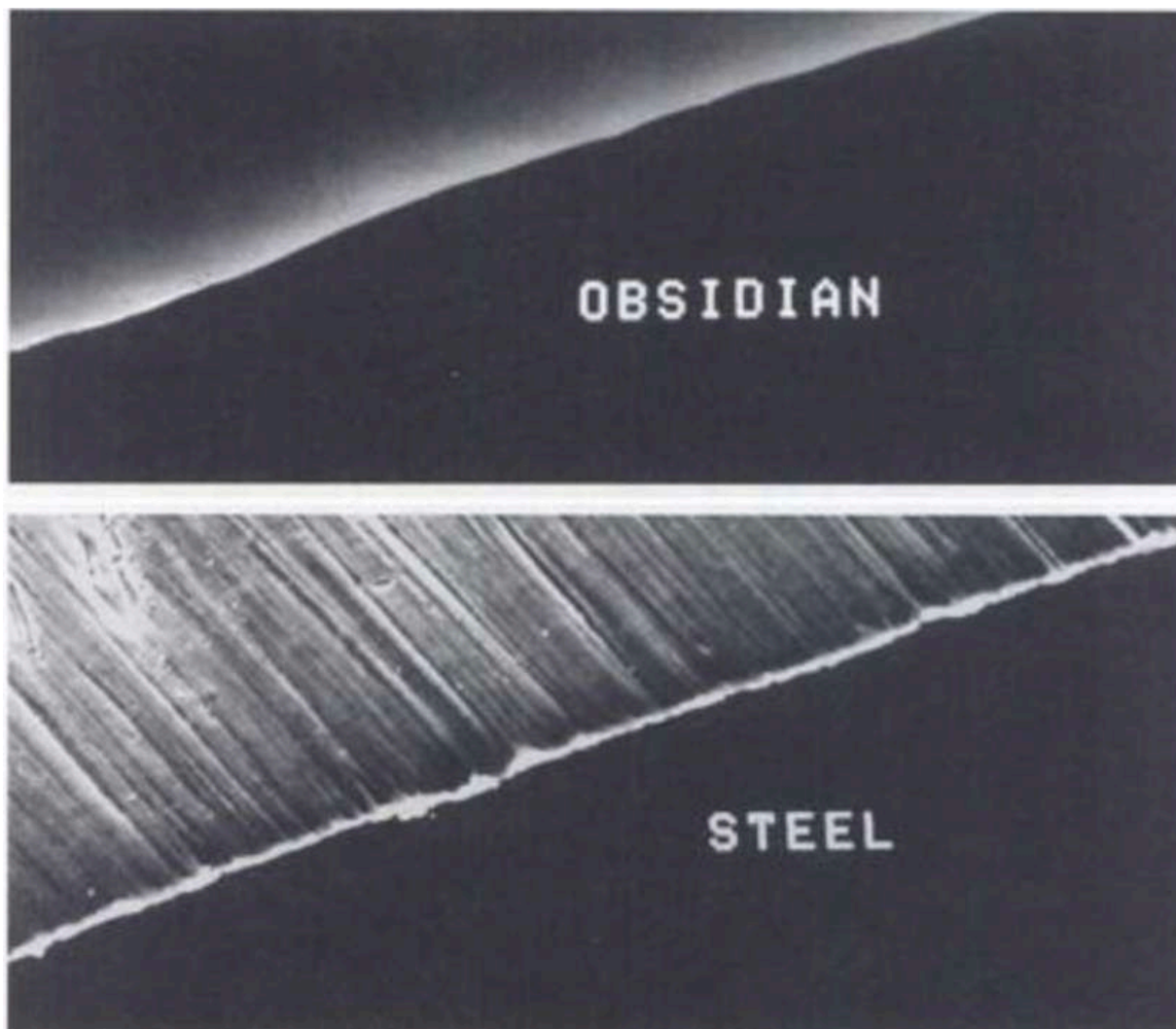
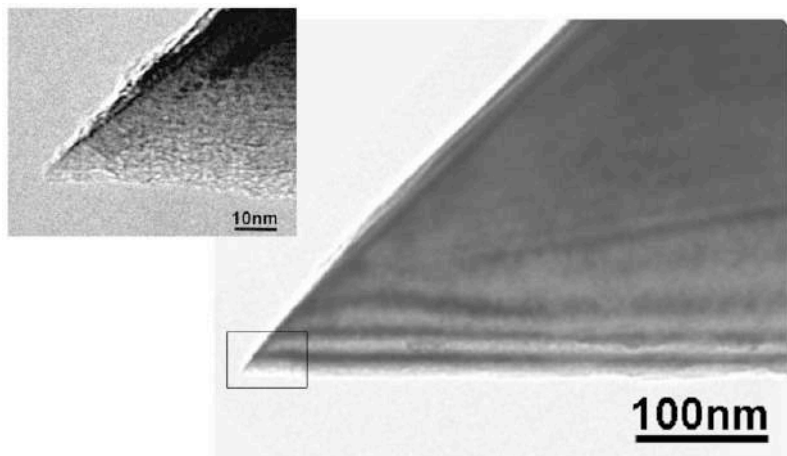
Des verres volcaniques massifs:  
les obsidiennes



Outils et objets utilitaires en obsidienne (Amériques, E-Méditerranée). Le pendant des outils en silex en W-Europe: même technique de fabrication (taille par percussion, polissage), usages similaires

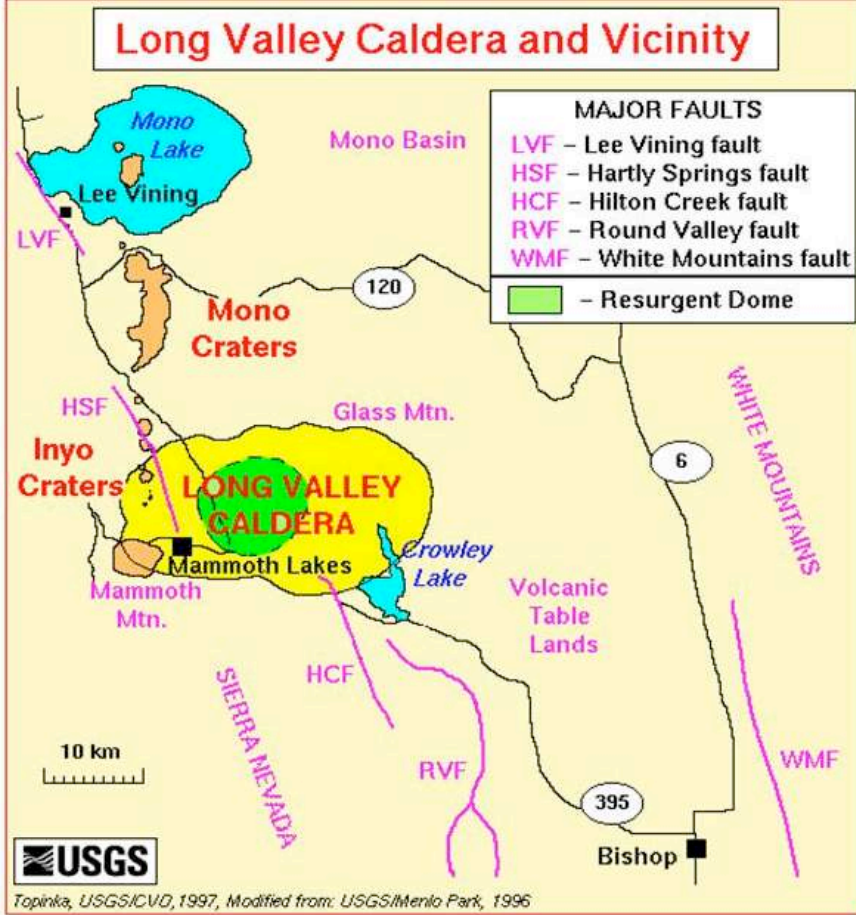


**Miroir aztèque**

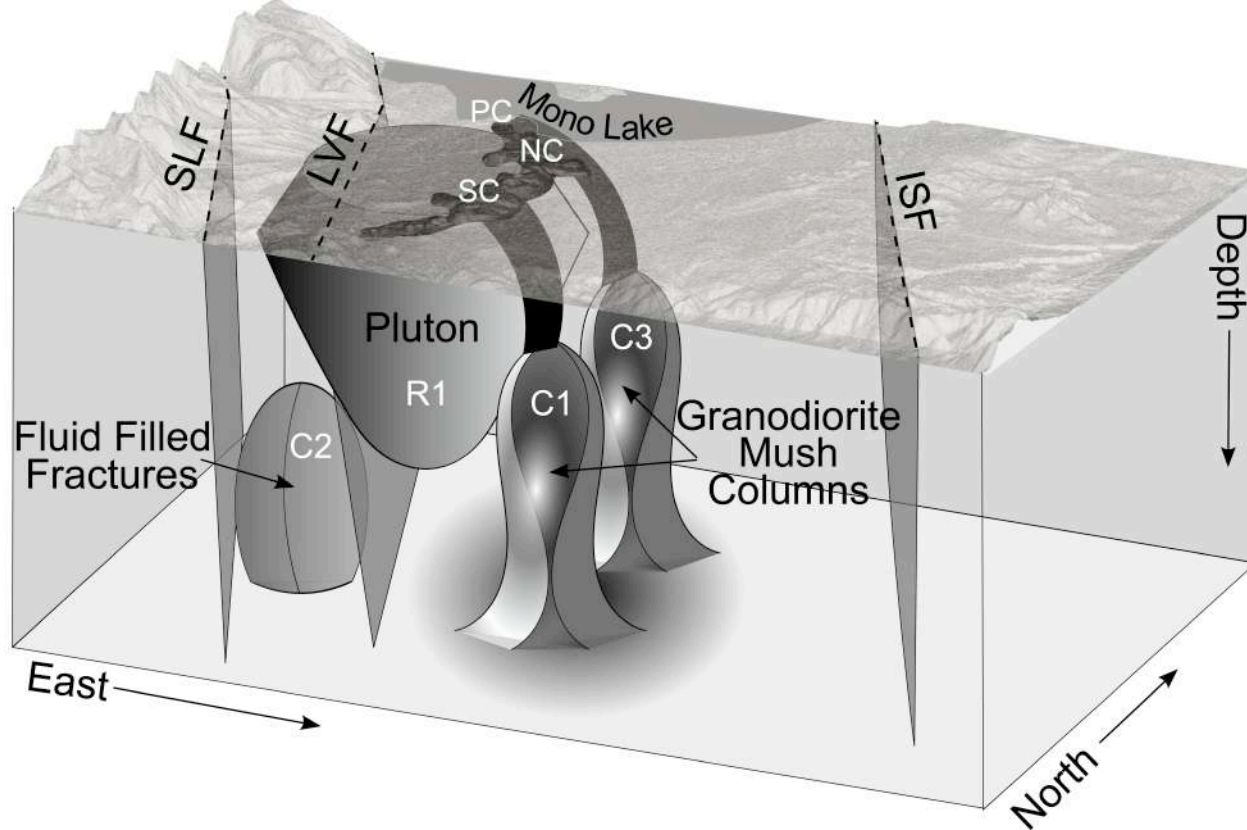


En chirurgie oculaire ou cardiaque, on utilise parfois des scalpels d'obsidienne. Plus tranchant que les scalpels en acier conventionnel, ce type de lame provoque moins de cicatrices et de réactions allergiques.

# Les obsidiennes dans leur contexte

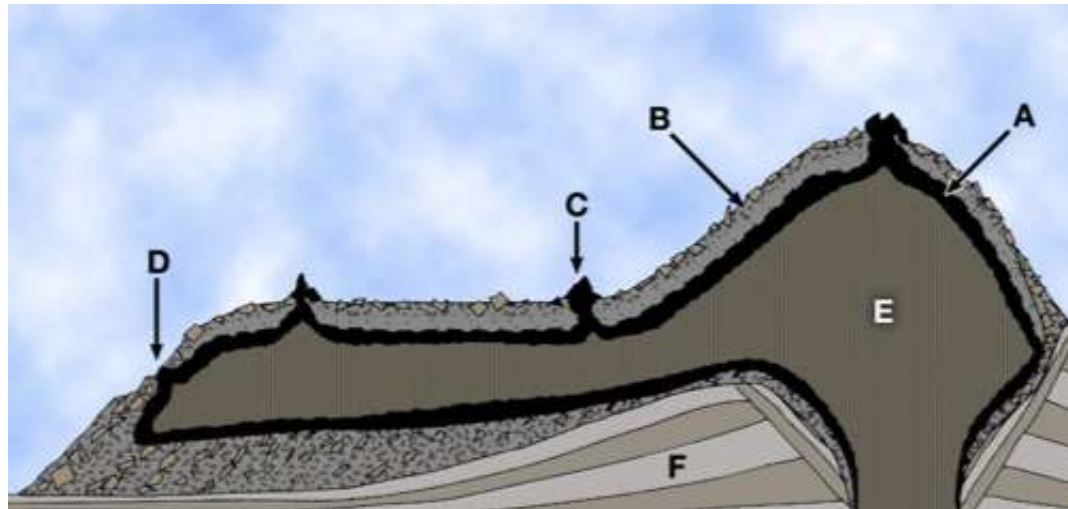


Panum Crater (E-Californie): éruption en 1325-1365



C1 et C3 = magma granitique (partiellement cristallisé) qui ont alimenté les éruptions les plus récentes des Mono Craters. La connexion de C1 à South Coulée (SC) est plus ancienne et plus froide que la connexion de C3 à North Coulée (NC) et Panum Crater (PC), qui transporte le fluide hydrothermal vers la surface. C2 représente un réseau de fractures contenant des fluides d'origine métamorphique ou magmatique. R1 = pluton froid résistif (roches granitiques)

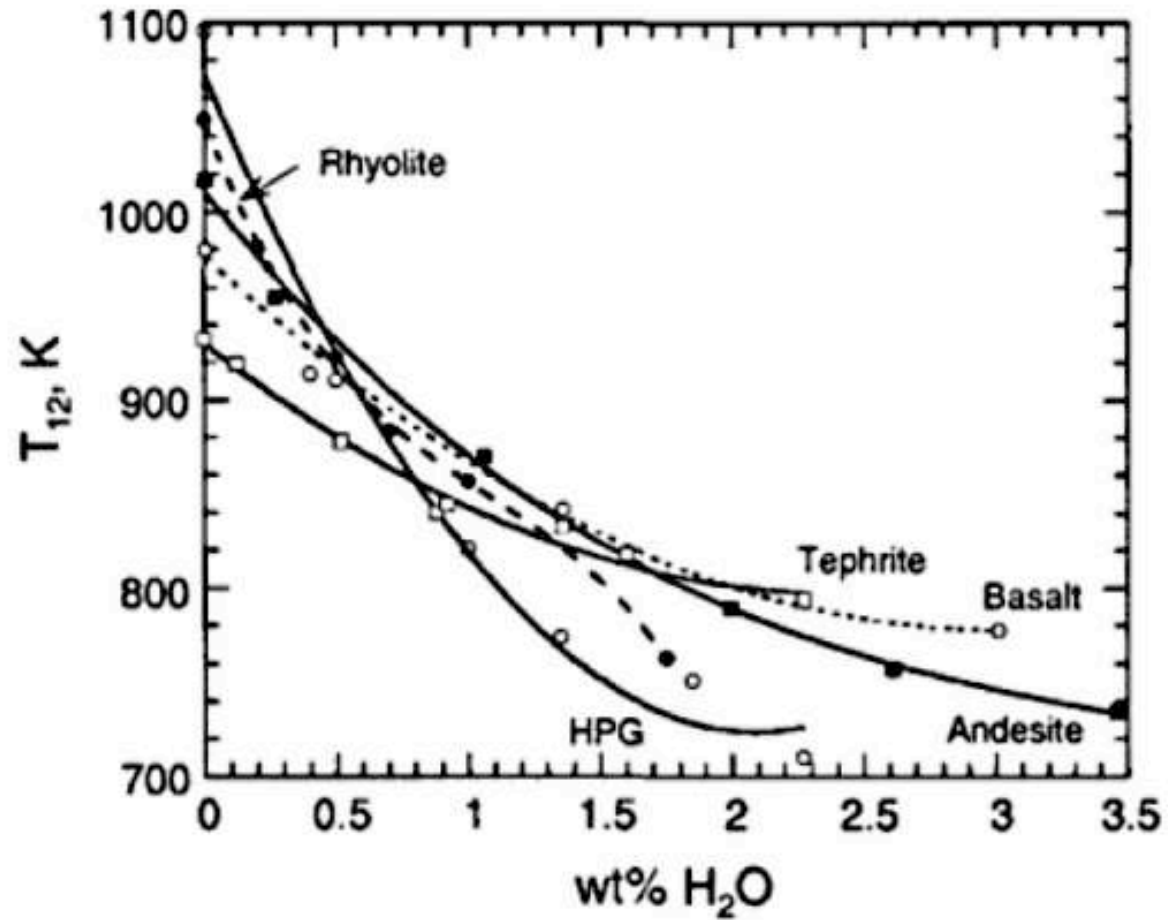
Peacock , 2016



Shackley, 2005)

Localisation idéalisée des obsidiennes dans un dôme de lave rhyolitique : (A) coque interne d'obsidienne, (B) carapace externe de verre ponceux, vésiculaire et/ou vitrophyrique, (C) épine d'obsidienne saillante, (D) obsidienne exposée le long de la pente, (E) intérieur partiellement cristallisé et (F) cône de ponces. L'obsidienne est visible à certains endroits sur sa surface (C) et/ou autour de certaines parties du périmètre d'écoulement (D).

Les laves acides sont très visqueuses (viscosité jusqu'à  $10^{12}$  Pa.s) et moins chaudes que les laves basaltiques (700-900°C). Leur chimie induit une forte polymérisation de la lave et donc une forte viscosité qui limite la diffusion des éléments et donc la cristallisation des minéraux.



Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau. Comme pour tous les magmas granitiques, l'eau joue un rôle majeur dans la mise en place du magma.



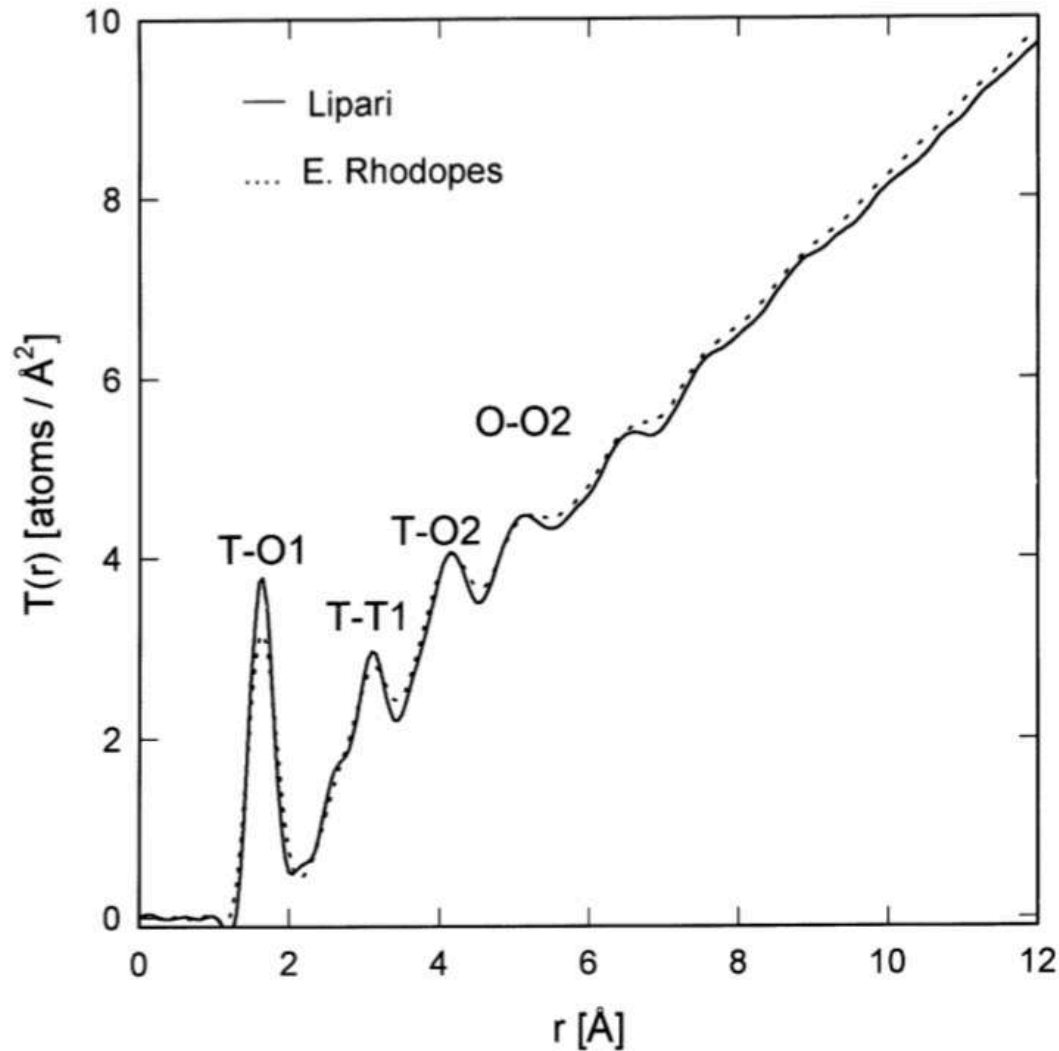
# Composition chimique des obsidiennes

## Composition chimique d'un verre rhyolitique (% pondéral)

	Panum Dome #2	Lipari
SiO <sub>2</sub>	74.12	75.14
TiO <sub>2</sub>	0.045	0.058
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.97	12.64
FeO	0.98	1.66
MnO	0.02	0.05
MgO	0.05	0.05
CaO	0.66	0.75
Na <sub>2</sub> O	3.67	4.06
K <sub>2</sub> O	4.48	5.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.05
H <sub>2</sub> O	1.13	0.26
Total	98.15	99.85

Influence majeure de l'eau dans le liquide magmatique initial: 4 wt %  
eau = réduction de la viscosité de 6 ordres de grandeur près de la  
transition vitreuse

# Une organisation 3D du réseau alumino-silicaté



Fonction de corrélation de paires dans des obsidiennes.

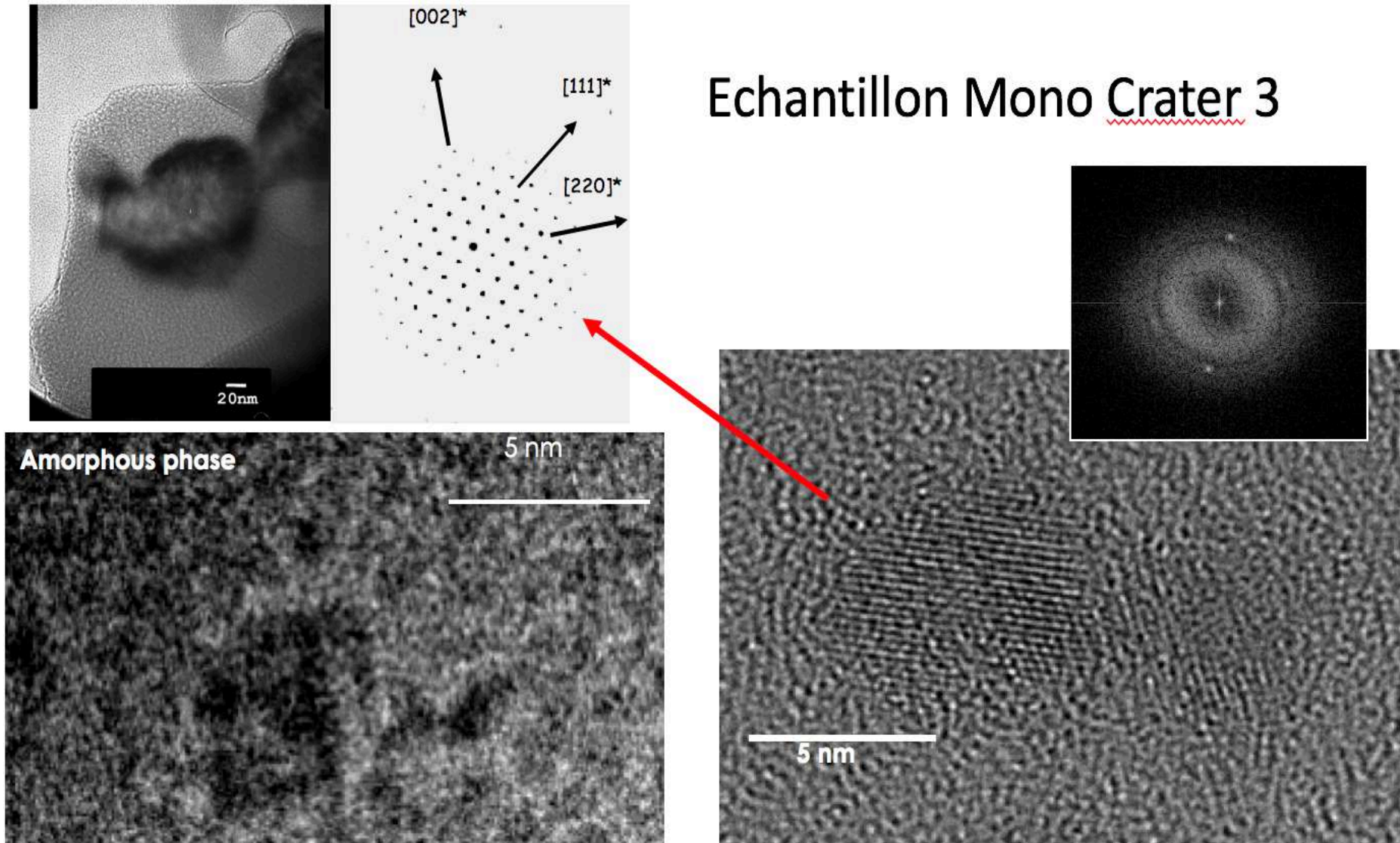
Connection entre tétraèdres  $\text{TO}_4$ .

Cations alcalins/alcalino terreux en compensation de charge.

Autres cations= études spectroscopiques.

# Microscopie électronique en transmission (MET)

## Echantillon Mono Crater 3



Evidence de nanophases par MET nanolites:  
maghemite, magnetite et phases amorphes  
(N. Menguy)

# Spéciation du fer

Accessible par de nombreuses techniques spectroscopiques chimiquement sélectives:

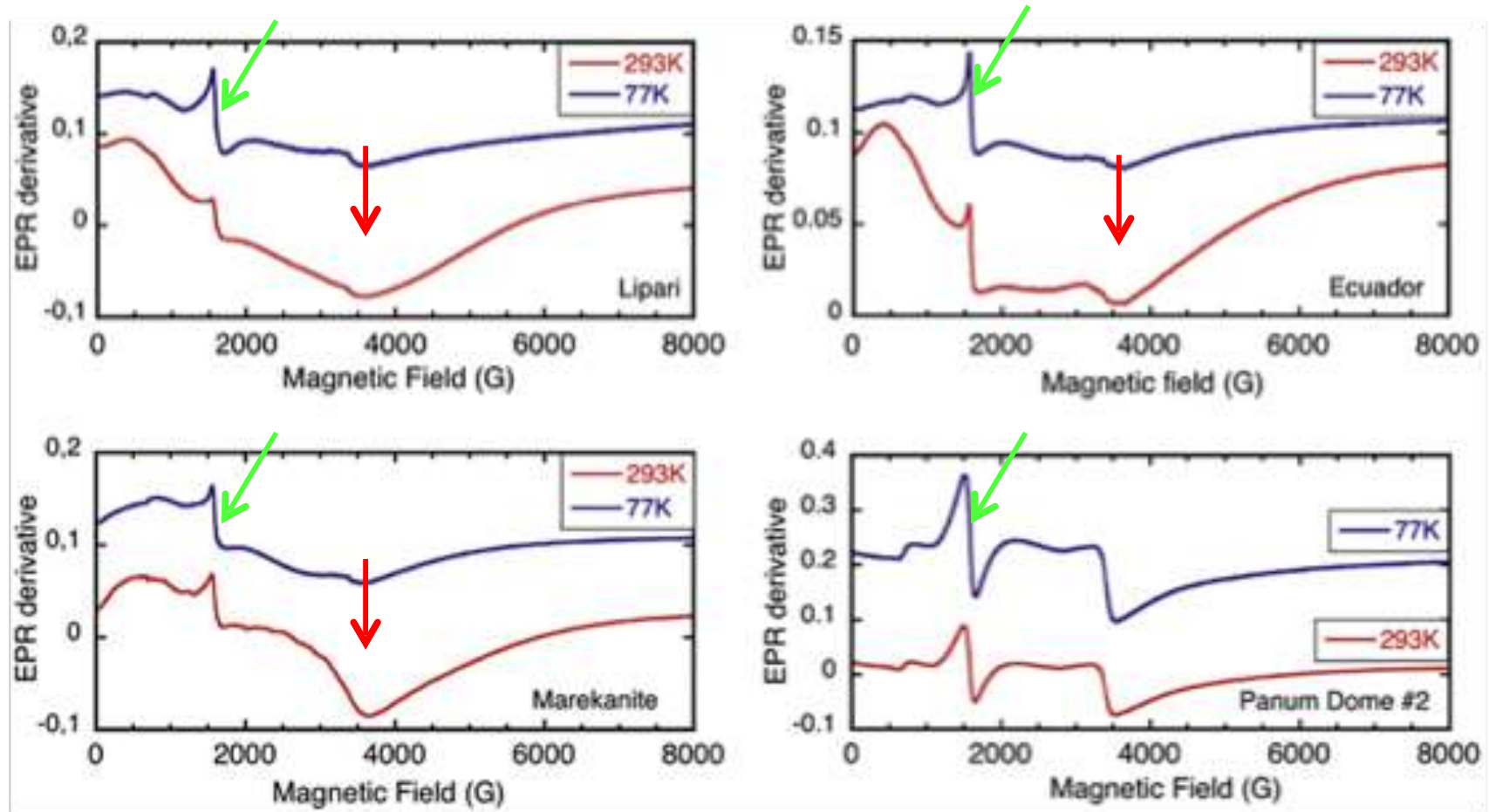
- Effet Mössbauer
- Spectrométrie d'absorption X (XANES et EXAFS)
- Résonance paramagnétique électronique (RPE)
- Spectrométrie UV-visible proche infrarouge

Degré d'oxydation

Sites occupés

Interactions magnétiques= clusters

# Exemple de spectres de Résonance paramagnétique électronique (RPE).



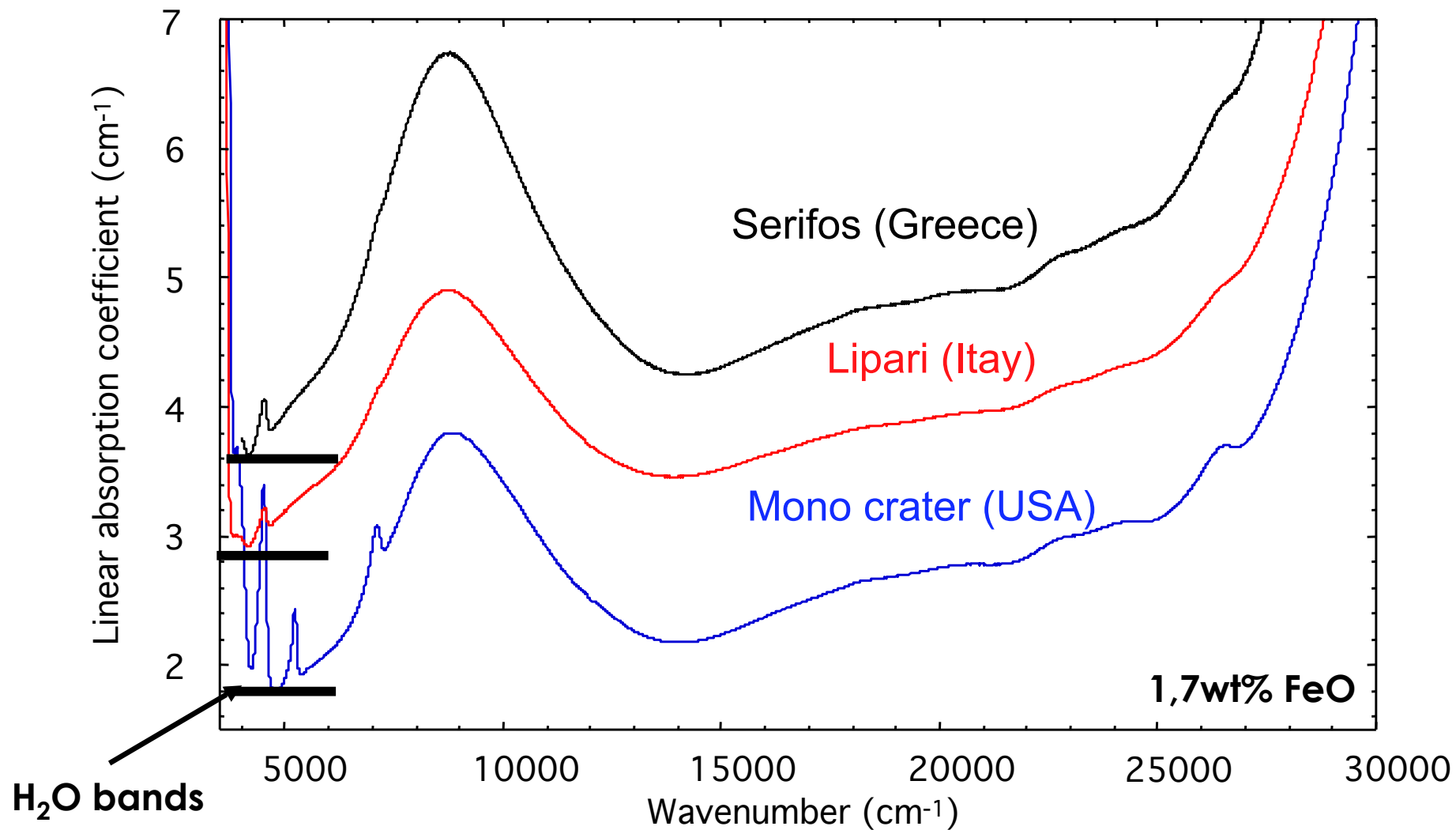
Deux contributions:

# Fe<sup>3+</sup> isolé (paramagnétique) dans matrice vitreuse (flèches vertes)= suit la loi de Curie (effets de T)

# clusters superparamagnétiques (flèches rouges)= oxydes de Fe<sup>3+</sup> de taille nanométrique

Discrimination des obsidiennes entre elles= traçage des échanges commerciaux (*Ludovic Bellot Gurlot*)

# Spectres optiques d'obsidiennes: grande similitude



Importance du "niveau de gris"



Mono Crater

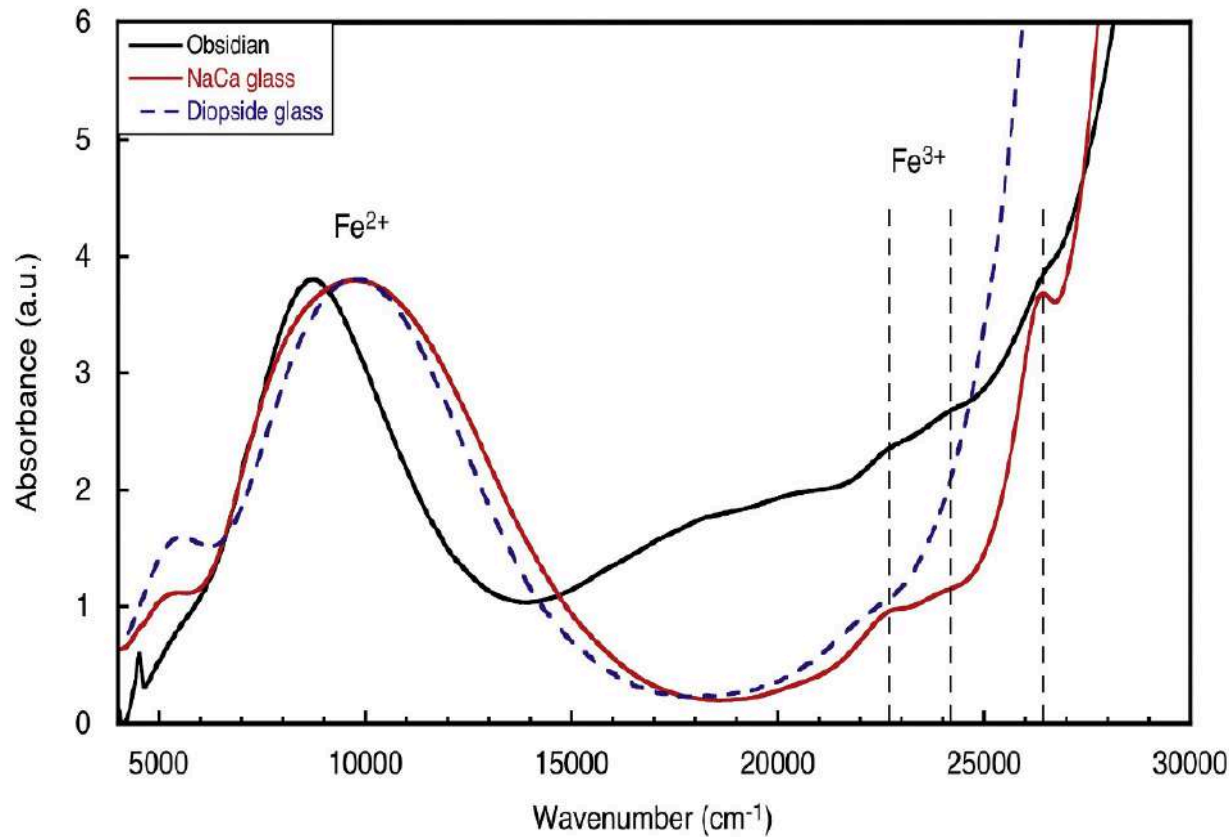


Serifos



Lipari

# Des spectres optiques originaux



Une structure complexe: Fe<sup>2+</sup> dans un site octaédrique régulier. cette contribution ne vient pas d'une matrice vitreuse.



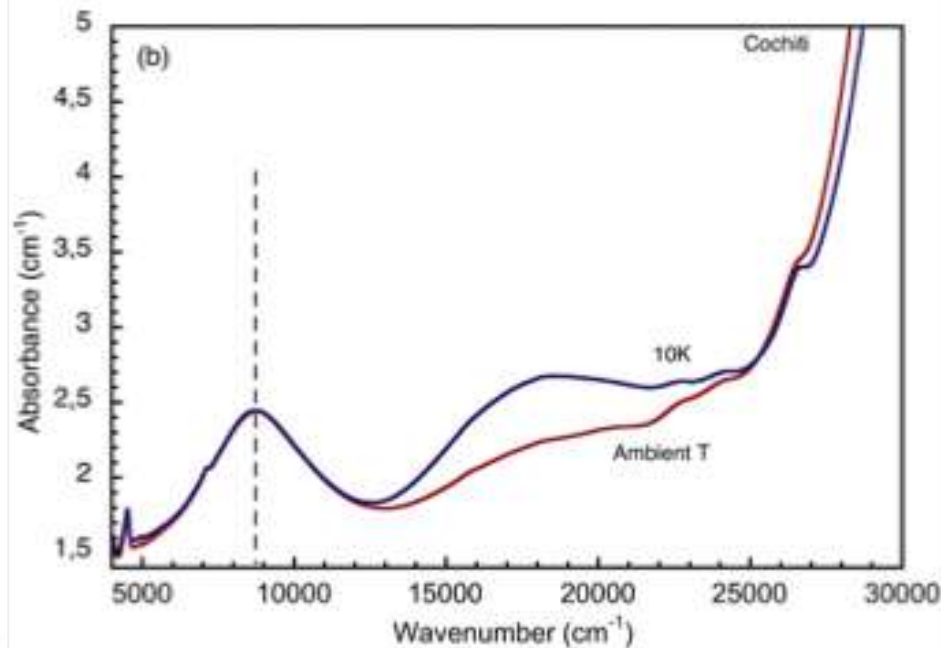
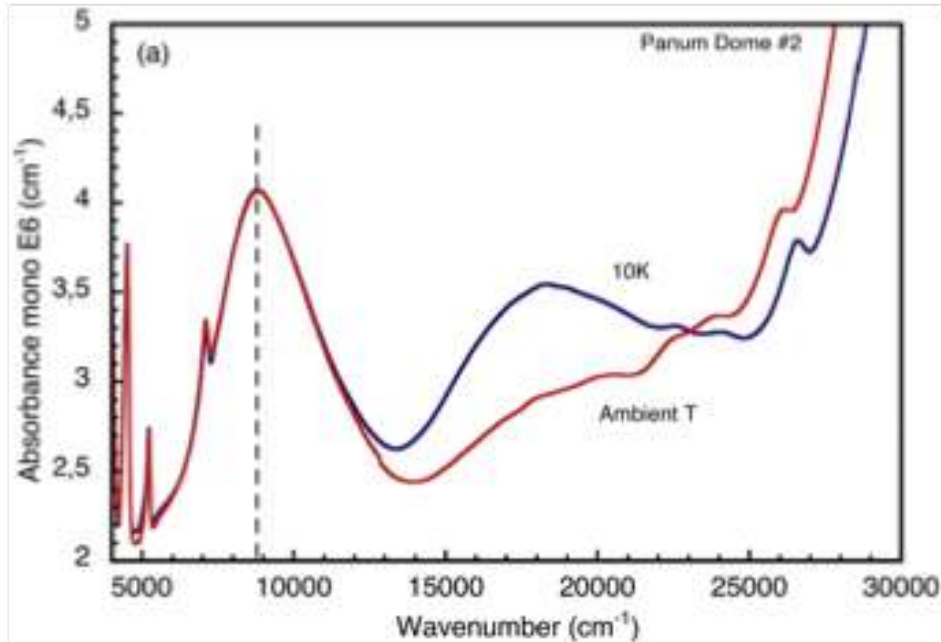
Obsidienne



Verre sodo-calcique



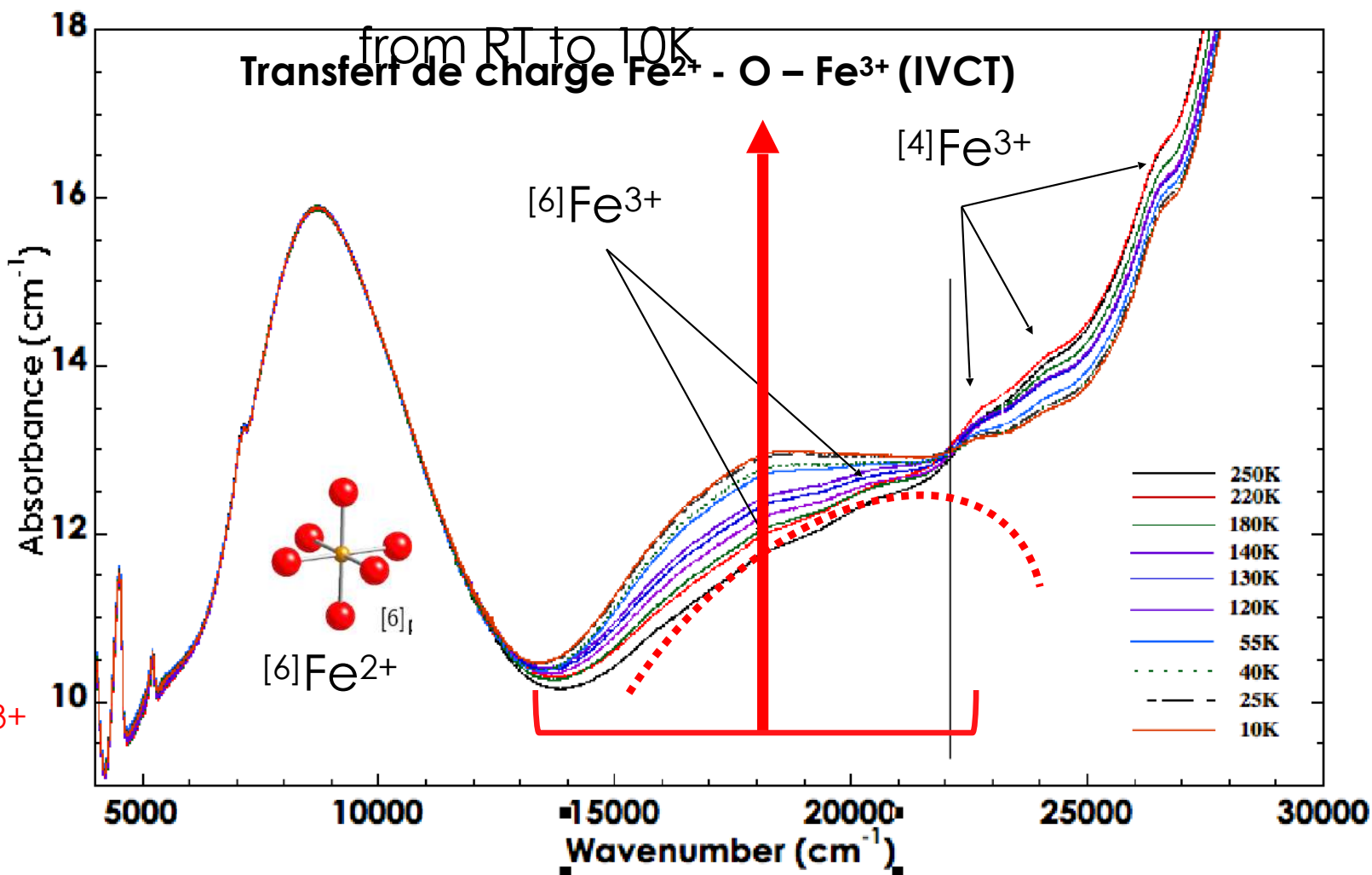
# Spectroscopie basse T



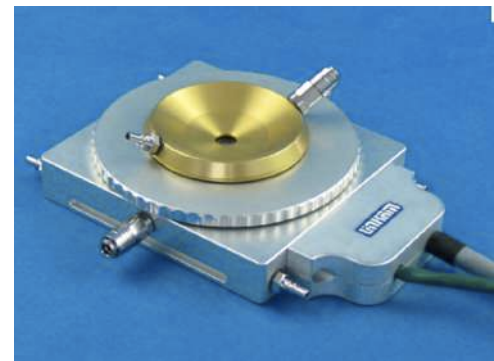
Intensification de l'absorption optique dans le visible = transfert de charge intervalence  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  dans des clusters de valence mixte.

- Ces amas sont témoins de la faible vitesse de refroidissement de ces magmas siliceux.
- En revanche effet nul sur les transitions de  $\text{Fe}^{2+}$  non couplé avec d'autres Fe.

# Evolution à basse température des spectres optiques d'obsidiennes

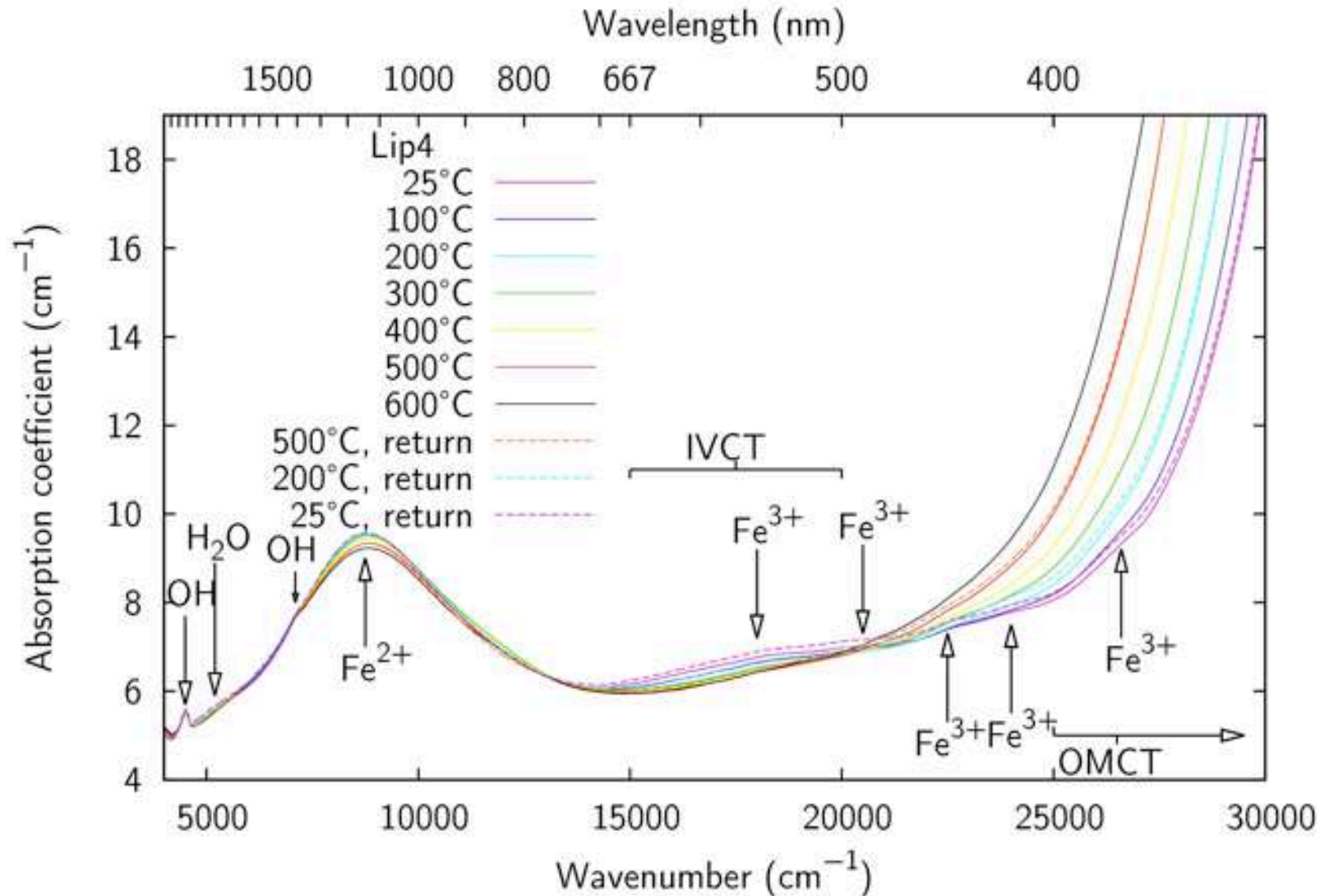


Cellule chauffante



# Evolution à haute T des spectres optiques d'obsidiennes

Suppression (réversible) du transfert de charge (intervalence charge transfer)

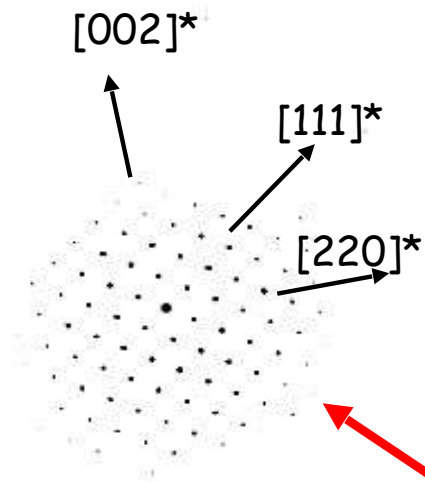
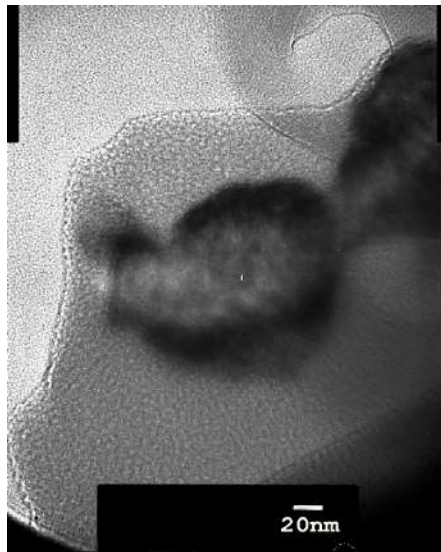


Micro-spectrophotomètre

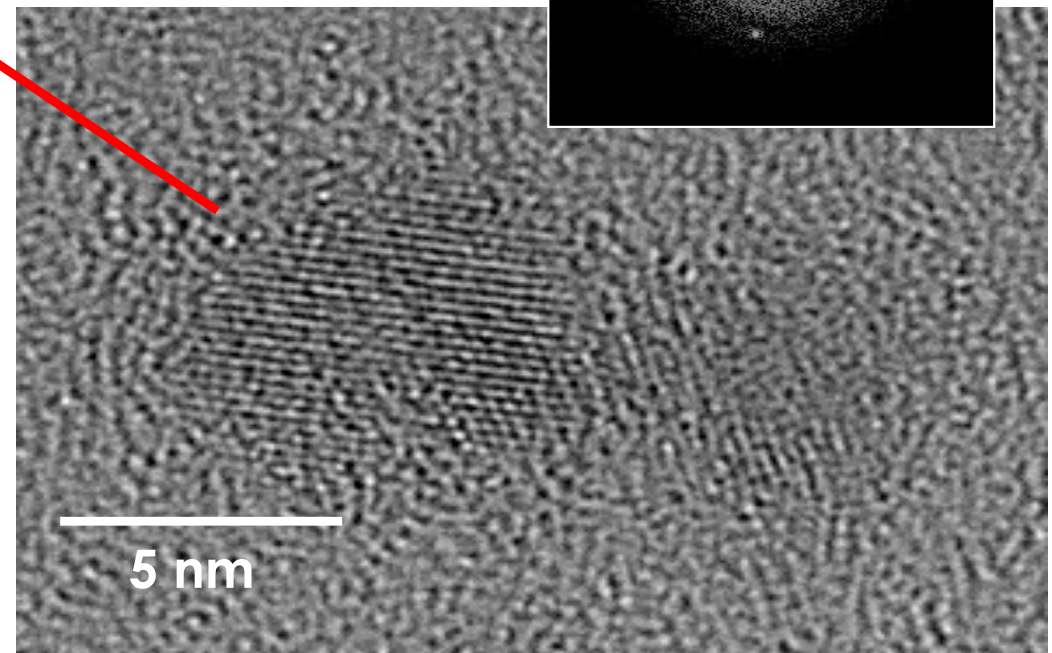
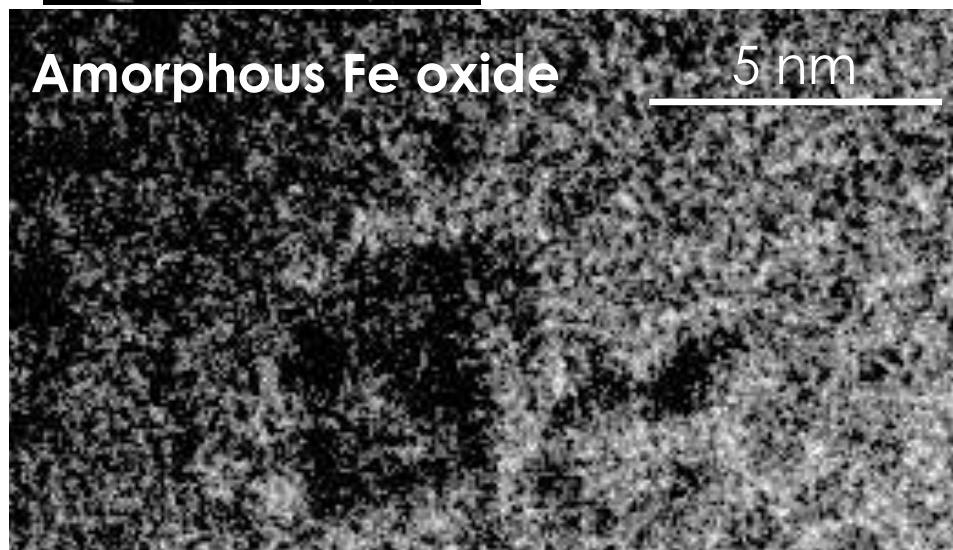
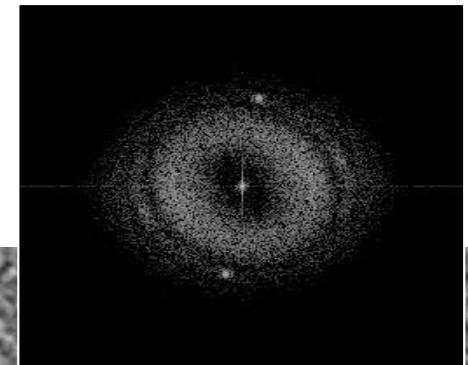
← Système de refroidissement

# Microscopie électronique en transmission

Evidence de nanophases par MET (nanolites):  
maghemite, magnetite et phases amorphes  
(N. Menguy)

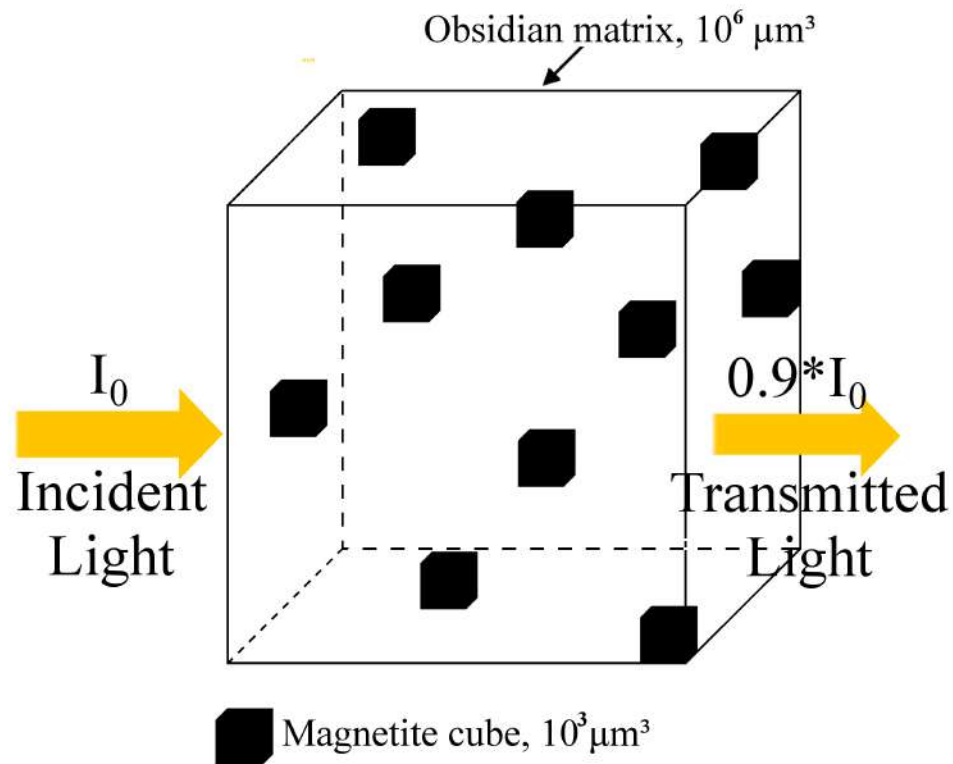


Mono Crater Sample



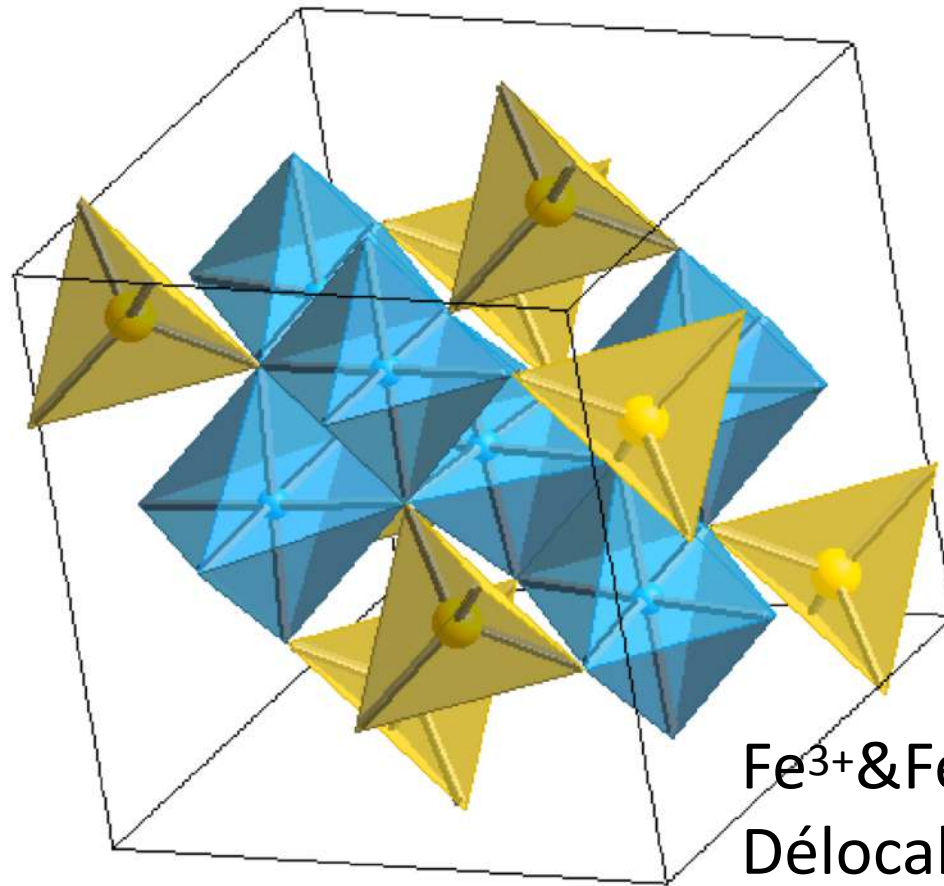
# Couleur noire: Concentration en fer ou densité de microparticules?

Modèle avec clusters de  $1\mu\text{m}$ : densité non suffisante pour expliquer l'absorption optique.



La présence de vésicules diffuse la lumière = couleur blanche (ponces...)

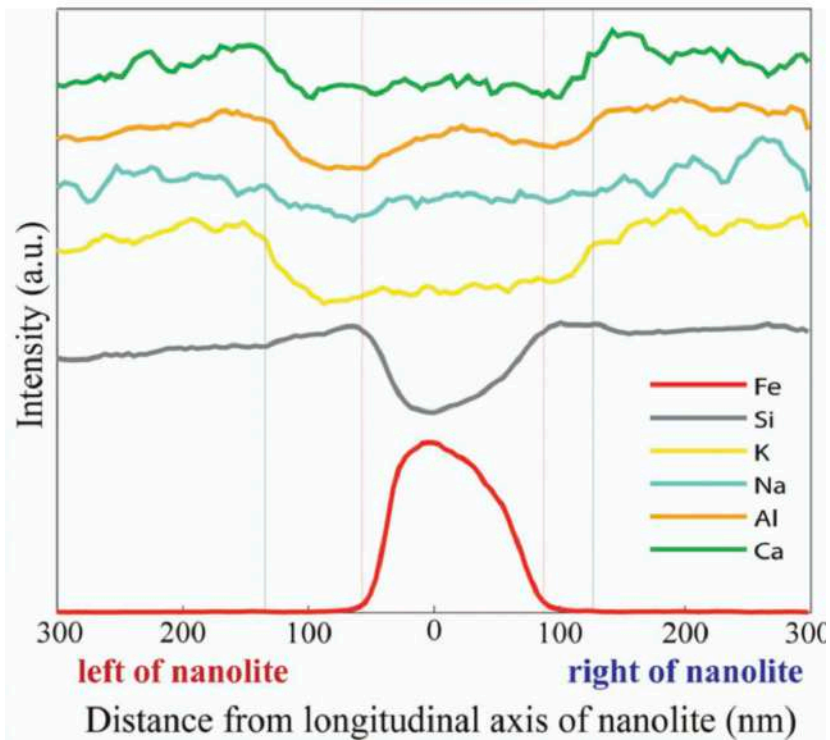
# Couleur noire: la magnétite/les spinelles



Fe<sup>3+</sup> tétra

Fe<sup>3+</sup>&Fe<sup>2+</sup> octa (chaines):  
Délocalisation électronique,  
absorption efficace de la  
lumière= couleur noire





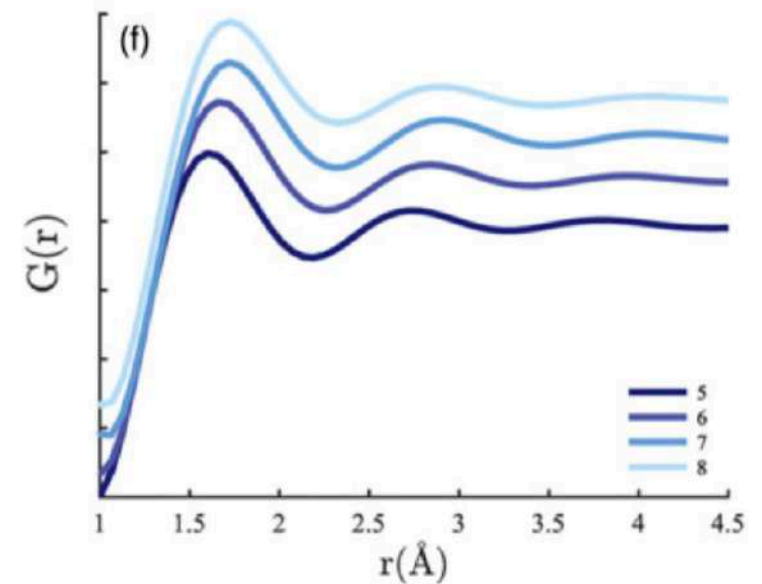
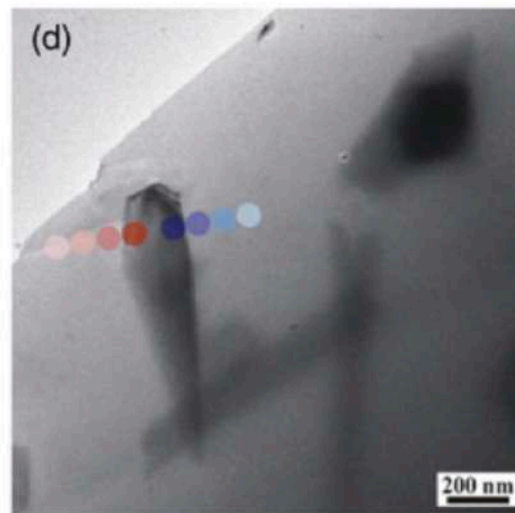
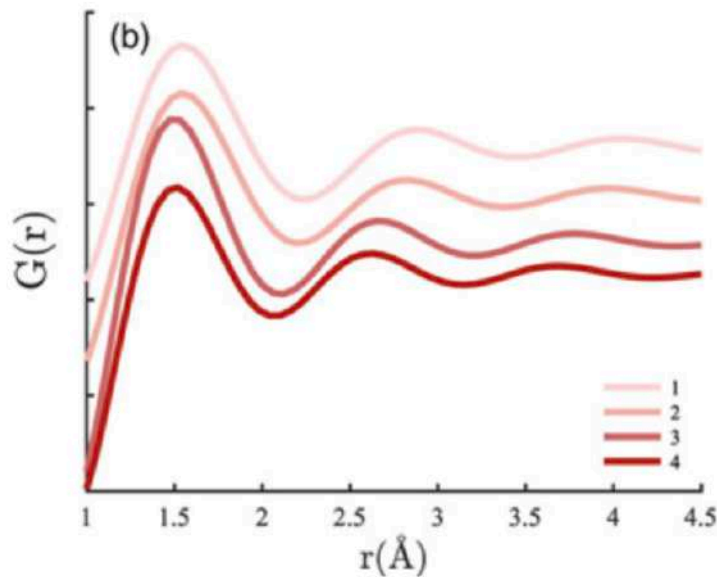
Evidence récente de la nature des nanolites dans les obsidiennes.

MET à haute résolution

# modification de la composition du verre au voisinage du nanolite

# modification concomitante de la structure du verre

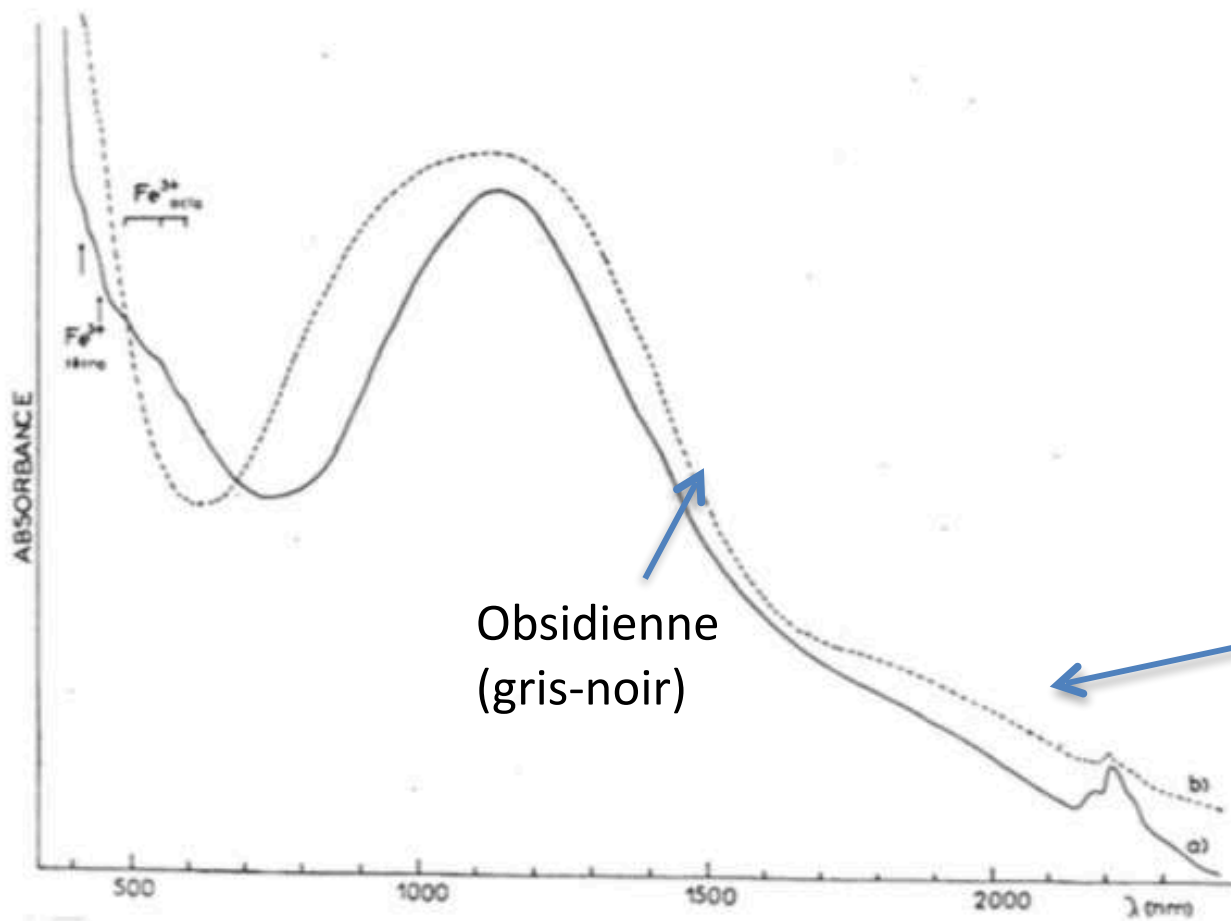
# expliquerait le rôle des nanolites dans les magmas siliciques (De Genova).



(Kennedy et al., 2022)

Les autres couleurs d'obsidienne: leur intérêt





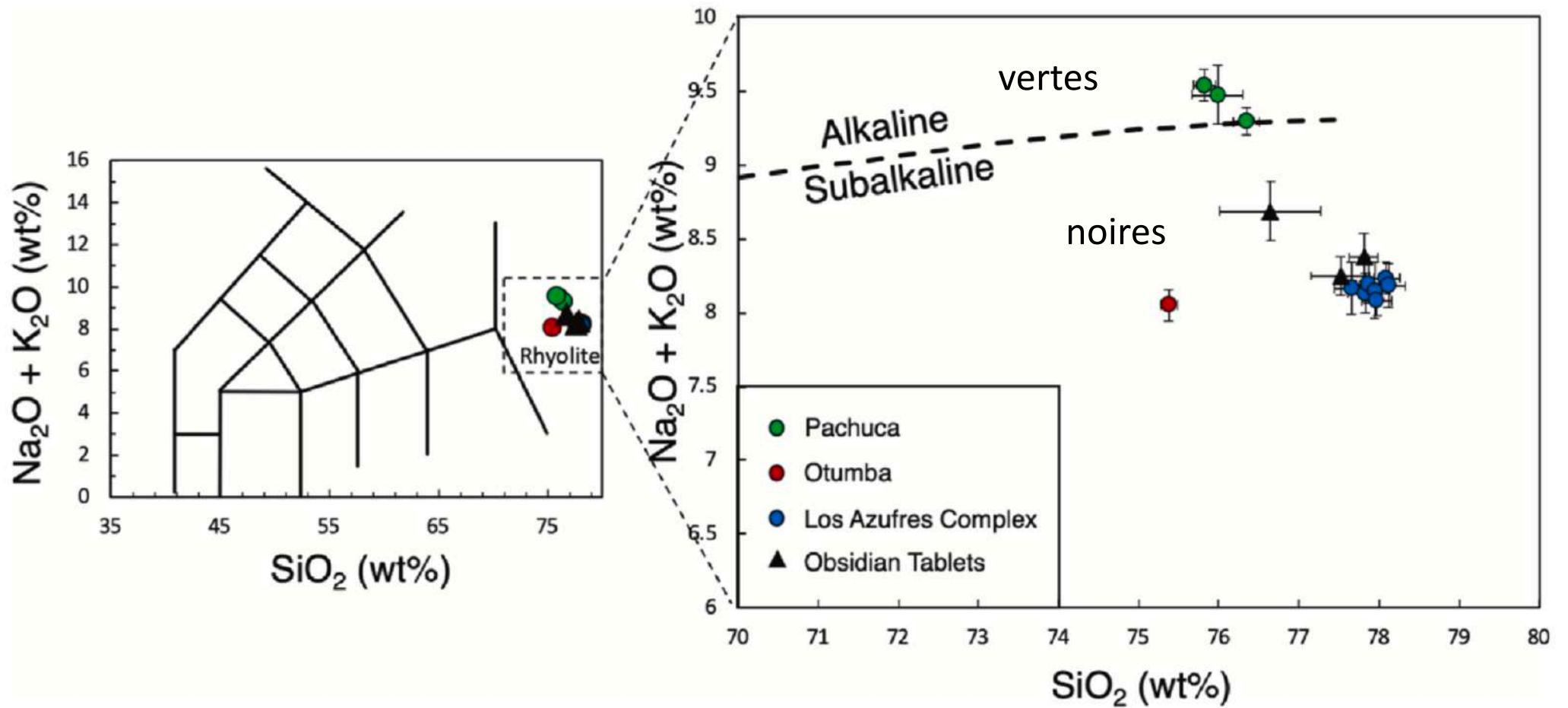
Obsidienne  
(gris-noir)

Pantellerite (verte)

Différence de couleur entre obsidienne et pantellerite.

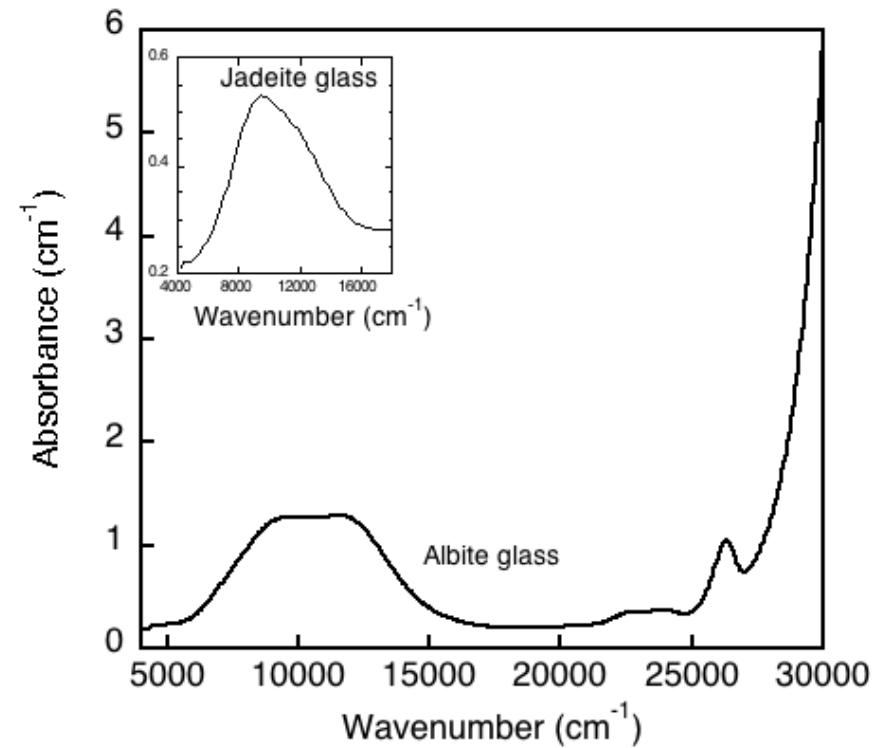
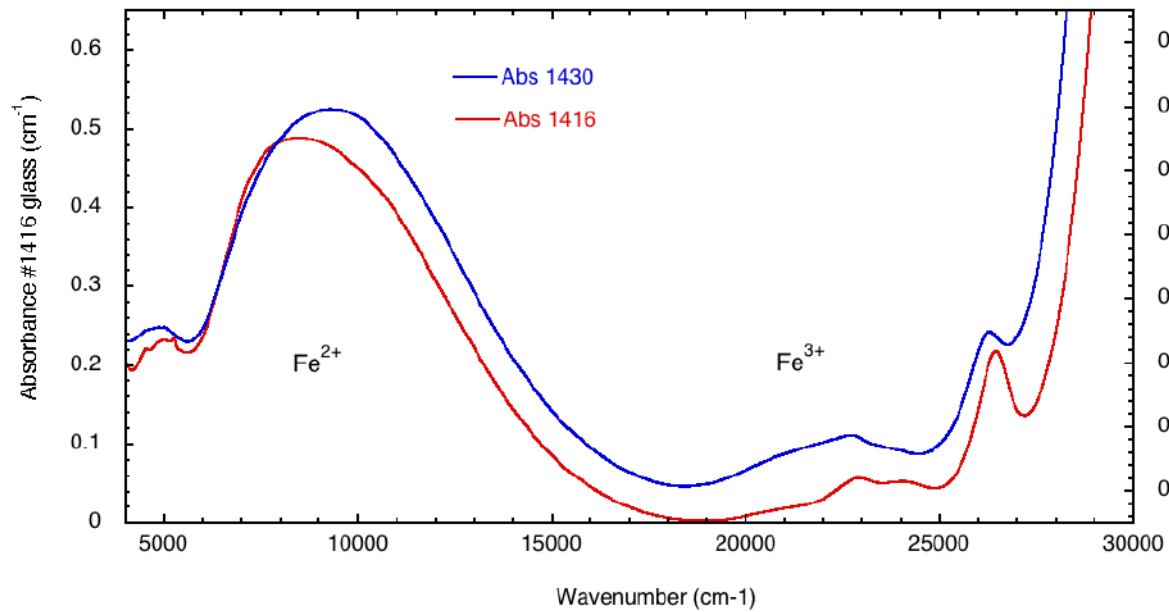
- Modification de la bande de  $\text{Fe}^{2+}$
- Pas de transfert de charge

Montre des environnements du fer différents dans ces deux verres.



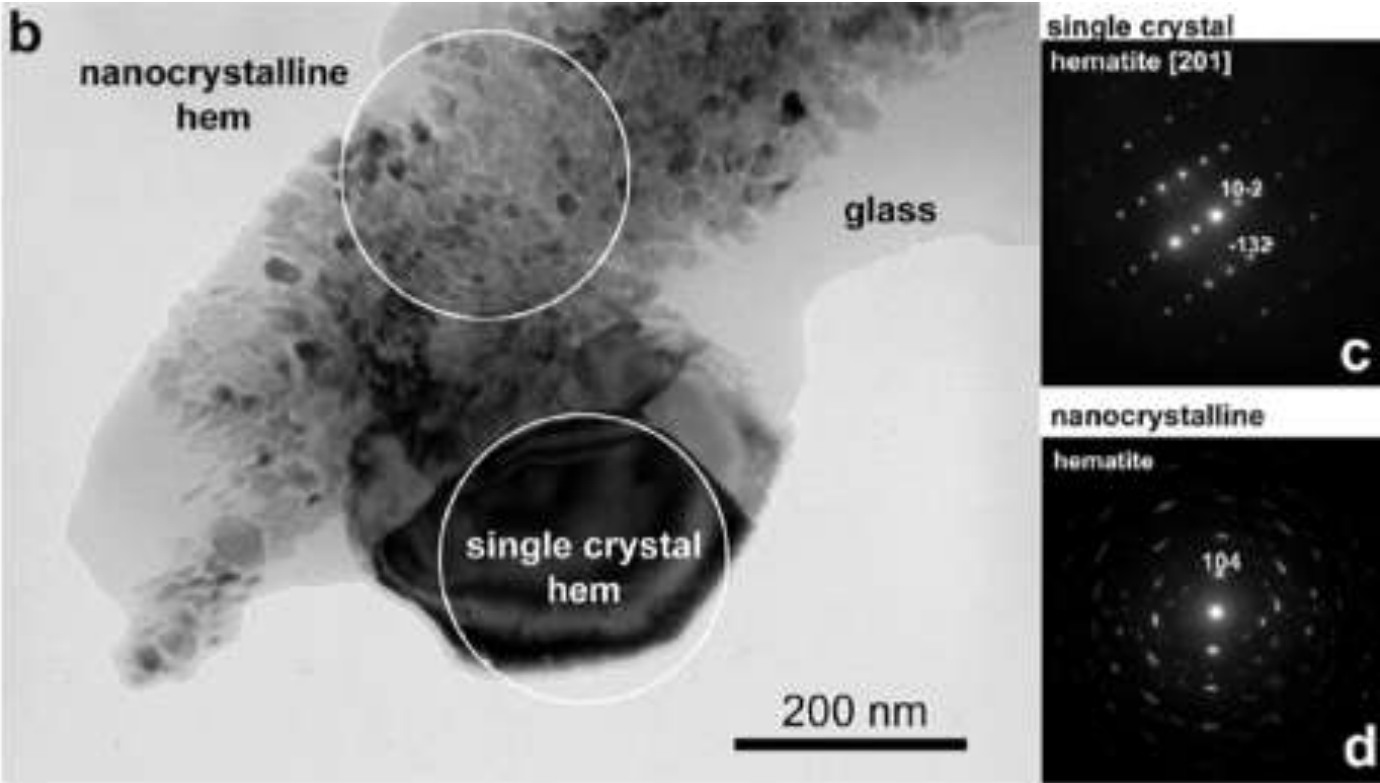
Obsidiennes vertes: généralement hyperalkalines.

Le fer divalent est accommodé dans le réseau vitreux (très partiellement) dépolymérisé



Ceci est consistant avec la présence d'environnements de Fe<sup>2+</sup> originaux dans les verres à réseau vitreux 3D.

# Obsidienne "acajou"



Mise en place en conditions oxydantes: nanolites d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

(Kasztovszky et al., 2018)



Obsidienne arc-en-ciel= diffraction de la lumière par des microcristaux de pyroxènes (hédénbergite:  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ).

Autres processus: couches minces d'oxydes de fer ("obsidiennes de feu").