



HAL
open science

**Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des
phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique. Test
dans le contexte du site géothermique de
Soultz-sous-Forêts**
Armelle Baldeyrou-Bailly

► **To cite this version:**

Armelle Baldeyrou-Bailly. Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-sous-Forêts. Géologie appliquée. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003. Français. NNT: . tel-00009986

HAL Id: tel-00009986

<https://theses.hal.science/tel-00009986>

Submitted on 26 Aug 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Mention : Géochimie – Minéralogie

par

Armelle BALDEYROU – BAILLY

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA
STABILITE DES PHYLLOSILICATES
SOU MIS A UN FORT GRADIENT THERMIQUE.
Test dans le contexte du site géothermique de
Soultz-sous-Forêts.**

Soutenue publiquement le 03 Juillet 2003 devant la Commission d'Examen :

MM. M. CATHELIN	RAPPORTEUR EXTERNE
B. FRITZ	DIRECTEUR DE THÈSE
A. GÉRARD	EXAMINATEUR
B. GOFFÉ	RAPPORTEUR EXTERNE
J. HONNOREZ	RAPPORTEUR INTERNE
O. VIDAL	DIRECTEUR DE THÈSE

AVANT - PROPOS

Lorsque enfin on peut se pencher sur cette pile de papier toute chaude sortie de l'imprimante et que l'on peut se dire « Mais ... serait-ce fini ? », avec un mélange de soulagement et de nostalgie ; il vient forcément à l'esprit que le point final mis au manuscrit de thèse représente surtout la fin d'une époque, et les 296 pages plusieurs années de vie scientifique et personnelle. Alors on se dit bien naturellement que dans ces pages, il y a beaucoup de ces autres qui ont participés à ces années, et qu'il pourrait y avoir beaucoup plus d'auteurs à ce travail que le seul nom inscrit en page de garde.

Tout d'abord il y a ceux qui ont porté l'idée de lancer cette thèse expérimentale, avec tous les dangers que cela suppose et tous les impondérables inhérents à l'expérience. Ce sont mes directeurs de thèse, Bertrand Fritz au laboratoire de Strasbourg, et Olivier Vidal au laboratoire de Grenoble. Sans eux quoi qu'il arrive cette thèse n'aurait jamais vu le jour et je les remercie de leur soutien, à la fois matériel, scientifique, et parfois même psychologique, parce que une thèse ce n'est finalement pas un long fleuve tranquille !

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du Jury qui ont déployé des trésors de disponibilité devant le peu de temps qui leur a été accordé pour lire et commenter ce manuscrit. Merci donc à Messieurs Michel Cathelineau, Bruno Goffé, José Honnorez et André Gérard pour cette lecture plus rapide que l'éclair et pour les précieuses remarques et conseils dispensés à l'occasion de la soutenance.

Comme tout travail de longue haleine, cette thèse a elle aussi une histoire. Elle a commencé il y a de nombreuses années lors d'un stage étudiant de recherche au sein du laboratoire de pétrologie de l'ENS. Et là j'ai eu la chance d'être plongée dans le laboratoire expérimental. Depuis je n'ai pas imaginé commencer un travail de recherche sans autoclaves archi-brûlants, air comprimé qui « explose », tubes en or qui fuient et clé dynamométrique d'un mètre de long – que c'est seyant ! Je remercie donc Bruno Goffé et Olivier Vidal de m'avoir permis de m'immerger dès la maîtrise dans ce laboratoire, et je remercie en particulier Bruno de m'avoir accueilli dans ce même labo pour effectuer mes expériences de thèse après mon départ pour Strasbourg.

Et puis une fois les manip faites, il a bien fallu les ouvrir... et là il faut avouer que sans l'aide précieuse de Bruno Lanson et de Nicolas Geoffroy, l'entreprise aurait été très compliquée. La détermination de ces toutes petites phases n'aurait sans doute jamais été complète sans eux, qui m'ont ouvert leur labo de diffraction et surtout leur connaissance des structures diverses des phyllosilicates. J'ai également bénéficié des conseils de Teddy Parra pour effectuer ces déterminations, je l'en remercie.

Dans cette phase de “mais qu'est ce que c'est que ce truc qui a cristallisé??” de nombreuses personnes ont été sollicitées pour tenter de répondre avec moi à cette question, et parmi eux tout particulièrement je tiens à remercier Gilles Morvan pour sa persévérance et son calme lors des mesures au MET, Philippe Karcher pour son ingéniosité pour faire passer mes échantillons « pas normaux » au MEB, et Nicole Catel pour sa conception exceptionnelle de gels de silicates.

Je tiens à remercier par ailleurs Peter Stille et François Gauthier-Lafaye pour leur accueil dans ce bureau bien plus lumineux que le précédent, ainsi que pour les

« bonsoir » et « bonne nuit » compatissants durant les semaines de rédaction.... Cette rédaction qui doit aussi beaucoup à Nathalie Peybernes, sans qui je pataugerais peut-être encore dans les concepts de mise en page de Word.

Dans les derniers jours de rédaction sont arrivés les infatigables et merveilleux relecteurs, et j'envoie ma reconnaissance éternelle (si si !!) à tous ces non-géologues qui ont lu avec attention, intérêt et critique les 300 pages d'un domaine qui ne les passionnait pas forcément.... Merci donc à Yannick Dappe, Sébastien Bailly, Jean-Luc et Véronique Gomez qui y ont quand même sacrifié leur week-end !

Pendant cette intense période de rédaction, j'ai été désolée de ne pouvoir consacrer autant de temps que j'en avais l'habitude aux étudiants de la prépa agreg, et j'avoue les avoir laissé un peu se débrouiller seuls avec le concours en fin d'année. Je les remercie infiniment pour leur compréhension et leur soutien, qui est allé jusqu'à venir à la soutenance entre deux leçons à Paris !

Merci également à tous ceux qui ont contribué à l'ambiance studieuse mais festive (si si c'est compatible..), en particulier les thésards : Anne Désirée, Christophe, Laurence, Stéphane, Sophie, Céline, Diane, Delphine et Jean Philippe.

Il reste bien sûr à rendre hommage à ceux qui n'ont fait que me trouver des distractions pendant la sévère rédaction : merci donc à Dom (how many funnies ?) et à Davy.

Et merci merci merci Fabrice pour avoir fait du soutien psychologique constant depuis le DEA et, franchement, ce fut un grand bonheur de rédiger et de soutenir ensemble.... L'alliance du Cassiopée vaincra !!

*Je dédie cette thèse à Sébastien,
Géologue d'esprit,
Mélomane d'âme,
Mari de cœur ;
Pour avoir supporté ces années de science
Et avoir quand même dit oui au final...*

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
INTRODUCTION	3
PARTIE I: MINÉRALOGIE DES PHYLLOSILICATES	9
CHAPITRE 1 : TALC et PYROPHYLLITE ; KAOLINITE et SERPENTINE.	13
CHAPITRE 2 : LES MICAS ET LES CHLORITES	17
CHAPITRE 3 : LES ARGILES	29
PARTIE II: ETUDE EXPÉRIMENTALE DES TRANSITIONS DE PHASE DES PHYLLOSILICATES SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE	35
CHAPITRE 4 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES ANALYTIQUES DES EXPERIENCES SOUS GRADIENT DE TEMPERATURE	37
CHAPITRE 5 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-Mg-H ₂ O	49
CHAPITRE 6 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-K-H ₂ O.....	93
CHAPITRE 7 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-Mg-K-H ₂ O.....	137
CHAPITRE 8 : LA STABILITE THERMIQUE RELATIVE DES PHYLLOSILICATES	153
PARTIE III: APPLICATION DE LA MÉTHODE SOUS GRADIENT THERMIQUE AU SITE HFR DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS	189
CHAPITRE 9 : LE SITE DE GEOTHERMIE ROCHE CHAUDE FRACTUREE (RCF) DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS	191
CHAPITRE 10 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DYNAMIQUE MINERALOGIQUE D'UN SYSTEME EN DESEQUILIBRE GLOBAL.....	201
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	239
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245
ANNEXES	253
Liste des Figures	253
Liste des Tableaux	289
Table des Matières	291

INTRODUCTION

▪ **Les phyllosilicates : des minéraux abondants et utiles**

Les phyllosilicates sont des minéraux extrêmement abondants à la surface de la terre. Constituants principaux des sols, ils sont présents dans toutes les zones climatiques favorisant l'altération des minéraux primaires et le développement de sols. Ces minéraux se rencontrent essentiellement dans des formations superficielles, issues notamment de l'altération des roches ignées par exemple. Souvent très hydratés, beaucoup de phyllosilicates sont déstabilisés lors de l'enfouissement diagénétique : l'augmentation de la température les déshydrate et provoque la cristallisation de minéraux plus stables (Cojan et Renard, 1997).

Ces minéraux, abondants et très facilement accessibles, ont été de tous temps des matériaux privilégiés. Les argiles en particulier, phyllosilicates hydratés se présentant sous de très petites tailles ($< 2 \mu\text{m}$), ont été utilisées de façon très précoce dans l'histoire de l'homme, par exemple par les céramistes. L'utilisation de ces matériaux a toujours été importante et a évolué au cours du temps jusqu'à aujourd'hui : ils sont engagés dans de multiples applications, soit comme constituants entrant directement dans la composition des matériaux (polymères, liants, céramiques, papiers), soit comme éléments de procédés (supports de catalyse, rupteurs d'émulsions, agents séparatifs, Besson et al., 1990b).

Ces phyllosilicates sont actuellement très étudiés dans les domaines de stockage de déchets nucléaires et de la recherche pétrolière. Dans le cas du stockage des déchets nucléaires, l'intérêt se porte sur les argiles capables d'absorber des cations provenant de la solution aqueuse (Milot, 1963 ; Brindley, 1980 ; Inoue, 1984 ; Newman, 1987 ; Fletcher et Sposito, 1989), et notamment des radionucléides. Cette propriété est extrêmement intéressante pour l'utilisation de ces phases comme constituant d'une barrière naturelle. D'autre part les réactions intervenant entre les différents phyllosilicates marquent les différentes étapes de l'enfouissement, de l'évolution de la température, et du temps de résidence lors de la diagénèse précoce (Perry et Hower, 1970 ; Hower et al., 1976 ; Pearson et Small, 1988). Pour cette raison, les transformations de phases entre phyllosilicates ont servi à l'élaboration de différents géothermomètres (Pytte et Reynolds, 1989 ; Pollastro, 1989 ; Velde et

Vasseur, 1992, Huang et al., 1993), sources d'information sur l'histoire thermique de la roche sédimentaire et largement utilisés dans le domaine de l'exploitation pétrolière (Horton, 1985 ; Pollastro, 1993 ; Price et McDowell, 1993).

Ces minéraux ont ainsi toujours été très étudiés par l'homme; notamment du point de vue de leur structure et de leur thermodynamique.

- **La thermodynamique des phyllosilicates : diversité des conceptions actuelles**

Il existe un grand nombre de modèles thermodynamiques disponibles pour les phyllosilicates. Ces modèles sont tous contraints par des expériences de solubilité (Rouston et Kittrick, 1971 ; Reesman, 1974 ; Kittrick, 1984 ; Sass et al. 1987, Aja et al., 1991a ; 1991b). En effet il n'existe pas d'expériences d'encadrement de l'équilibre pour les phyllosilicates.

Les expériences de dissolution permettent d'atteindre les constantes de solubilité (Ks) des phyllosilicates donc leur énergie libre de formation (Aagaard et Helgeson, 1982 ; 1983 ; Aja et al., 1991a ; 1991b, Madé, 1991). Il existe des problèmes techniques liés à ces expériences : d'une part ces expériences se font dans des solutions salées ; d'autre part il peut y avoir des phases métastables non détectables qui tamponnent la composition de la solution. Ainsi Essene et Peacor (1995) soulignent que ces méthodes pour calculer l'enthalpie libre de formation fournissent, pour la plupart des minéraux argileux, un résultat avec une incertitude qui est souvent de l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre de réaction. Ces auteurs révèlent même que la plupart des études expérimentales portant sur la stabilité des minéraux argileux ont été conduites de manière telle que l'équilibre thermodynamique ne peut avoir été atteint. Hormis ces problèmes techniques, une propriété particulière des argiles est leur très grande variabilité chimique. Pour avoir des données thermodynamiques pour chaque phyllosilicate, il faudrait faire autant de mesures de solubilité qu'il existe de compositions chimiques différentes dans la nature, ce qui n'est bien sûr pas réalisable. Il existe donc aussi des problèmes d'application au domaine naturel des données thermodynamiques ainsi obtenues.

C'est pour ces raisons que nous développons ici une représentation des phyllosilicates en termes de solution solide entre des pôles prédéfinis. Ainsi chaque composition chimique d'un phyllosilicate est écrite comme la combinaison linéaire de plusieurs pôles purs. Un modèle thermodynamique peut être mis en place en se

servant des propriétés thermodynamiques connues des pôles purs et en écrivant que les propriétés de tout phyllosilicate s'expriment en faisant varier les activités de ces pôles purs.

Ce choix de méthode pose toutefois différents problèmes comme la connaissance de l'état d'hydratation des argiles (Ransom et Helgeson, 1994 ; 1995) qui peut changer considérablement les conditions d'équilibre ; ou comme la définition précise de la solution solide utilisée : les pôles purs choisis, les substitutions impliquées ; ou encore comme le modèle de solution solide entre les deux pôles. Mais c'est surtout l'absence de consensus sur la nature même des argiles qui pose le plus de problèmes.

- **Le débat sur la définition des argiles : sont-elles des phases à part entière ?**

Cette question est fondamentale puisqu'elle détermine notre droit à interpréter les argiles comme des phases thermodynamiques et de leur appliquer les lois de la thermodynamique. Ainsi pour certains auteurs (Lippmann, 1977 ; 1979 ; 1981 ; Jiang et al., 1990) les minéraux tels que l'illite ou la smectite ne seraient que des formes métastables d'assemblages plus stables tels que quartz – feldspath – muscovite ou pyrophyllite – muscovite, mais qui ne se forment pas à basse température, faute de l'apport d'énergie nécessaire à l'activation de la précipitation (Lippmann, 1981). Dans ce cas les auteurs considèrent que les argiles ne sont pas des phases au sens thermodynamique : ces minéraux ne possèdent donc pas, à pression et température données, de domaine de stabilité propre. Pour la plupart de ces modèles, la composition des argiles ne dépend plus que de la température et du temps de réaction (Pollastro, 1993 ; Velde et Vasseur, 1992 ; Price et McDowell, 1993).

Ainsi les argiles sont des phases très mal contraintes même si elles font l'objet d'utilisations communes. Il est alors nécessaire d'acquérir de nouvelles données expérimentales permettant de lever ces indéterminations afin de fournir aux modèles choisis des données cohérentes et les plus proches possibles de la réalité.

Dans une telle optique, nous ne considérons que les propriétés issues de la thermodynamique à l'équilibre. Or on ne peut écarter d'emblée un rôle important de la cinétique sur le contrôle de la cristallisation des phyllosilicates : quels sont les rôles relatifs de l'équilibre et de la cinétique ? Certains auteurs ont ainsi montré que comme les interactions entre minéraux argileux et solution se déroulent à basse température,

elles sont essentiellement contrôlées par des facteurs cinétiques (Lippmann, 1977 ; 1979 ; 1981 ; Jiang et al., 1990), hors équilibre.

Ces questions n'étant pas résolues par des méthodes expérimentales classiques de dissolution (Rouston et Kittrick, 1971 ; Reesman, 1974 ; Kittrick, 1984 ; Sass et al. 1987, Aja et al., 1991a ; 1991b), nous allons mener dans cette étude un protocole expérimental très différent présenté ci-dessous.

▪ **Démarche et but de la thèse**

Nous avons choisis une approche différente de celle utilisée classiquement en travaillant dans un milieu sous gradient de température (Vidal, 1997). Cette méthode permet d'avoir un système très réactif, dans lequel il n'est pas nécessaire d'avoir une analyse chimique de la solution. Dans ce système sous gradient de température, les cristallisations ont lieu suivant un équilibre local entre la solution, les phases cristallisées, et la température, ce qui peut permettre d'expliquer la grande variabilité de composition des argiles dans le milieu naturel. De plus, les réactifs de l'expérience sont physiquement séparés des produits : les réactifs sont dans une capsule, elle-même située dans un tube sur les parois duquel se produisent les cristallisations. L'étude des parois de ce tube permet de ne travailler que sur les phases néoformées.

L'objectif de la thèse est tout d'abord de voir si l'on peut étayer les hypothèses de Vidal (1997). L'auteur montre qu'avec la répartition spatiale des cristallisations secondaires le long du gradient thermique, il peut déterminer les réactions univariantes entre phyllosilicates se produisant le long d'une section isobarique d'une grille P-T. Afin de déterminer si ces positions de réactions sont bien contraintes dans les expériences, nous nous proposons de monter des expériences avec deux zones sources d'éléments différentes à chaque extrémité; puis de monter pour chaque expérience, son expérience miroir en inversant les positions des deux zones sources d'éléments. La comparaison des séquences de cristallisation dans chacune des expériences miroirs l'une de l'autre doit permettre de déterminer un encadrement de la réaction en température. Les expériences seront montées dans des systèmes chimiques simples, qui recouvrent les domaines de composition des chlorites, des micas, des smectites et des illites.

Dans une deuxième partie, nous testons l'applicabilité de la technique à la prévision des transferts de matière en jeu dans un système géothermique comme le site de Soultz-sous-Forêts. Le mode de transfert des éléments chimiques par le fluide

étant très différent entre les expériences et le site géothermique, il faut déterminer la possibilité que nous avons de développer une analogie entre une variation de température au cours du temps (cas du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts) et un gradient spatial de température (cas des expériences sous gradient thermique). De plus ce site naturel va nous permettre de faire le lien entre les systèmes chimiques très simplifiés et le domaine naturel, c'est à dire la roche totale.

PARTIE I: MINÉRALOGIE DES PHYLLOSILICATES

Ce travail de détermination de la stabilité des phyllosilicates nécessite une mise au point sur l'état des connaissances des différents minéraux composant cette famille des phyllosilicates.

Ce groupe de minéraux est caractérisé par le fait que la trame silicatée s'étend d'une façon « infinie » dans un plan (001). Ainsi tous les phyllosilicates se présentent sous la forme de cristaux aplatis et développent un excellent clivage (001).

Les phyllosilicates se présentent sous la forme d'empilements de feuillets silicatés, eux-mêmes composés de différentes couches. La couche tétraédrique (T) est formée par un réseau de tétraèdres d'oxygène se développant suivant le plan (ab), la couche octaédrique (O) est parallèle à la précédente et formée par la mise en commun d'octaèdres d'oxygène et d'hydroxyles (Figure 1). Les tétraèdres partagent leurs trois oxygènes basaux pour former un réseau pseudo-hexagonal ou plan basal de feuillet. Le quatrième oxygène pointe vers l'intérieur du feuillet, déterminant également un réseau pseudo-hexagonal. A l'intérieur des cavités de ce second réseau viennent

s'insérer des groupements hydroxyles, le plan atomique ainsi formé étant commun aux deux couches T et O. Les arrangements de ces feuillets donnent naissance à trois types de motifs, avec M cation bivalent ou trivalent :

- **le motif TOT** : la couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques, le feuillet est dit de type 2:1. L'épaisseur du motif est de 10Å. Sa composition est $[M_{2-3}]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$.
- **le motif TO** : la couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique, le feuillet est dit de type 1:1. L'épaisseur du motif est de 7Å. Sa composition est $[M_{4-6}(OH)_2]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$.
- **le motif TOT O** : une couche octaédrique libre s'associe à un motif TOT. L'épaisseur de l'ensemble est de 14Å, et on obtient la composition $(M^{2+})_3(OH)_6[M_{4-6}]^{6+}[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$.

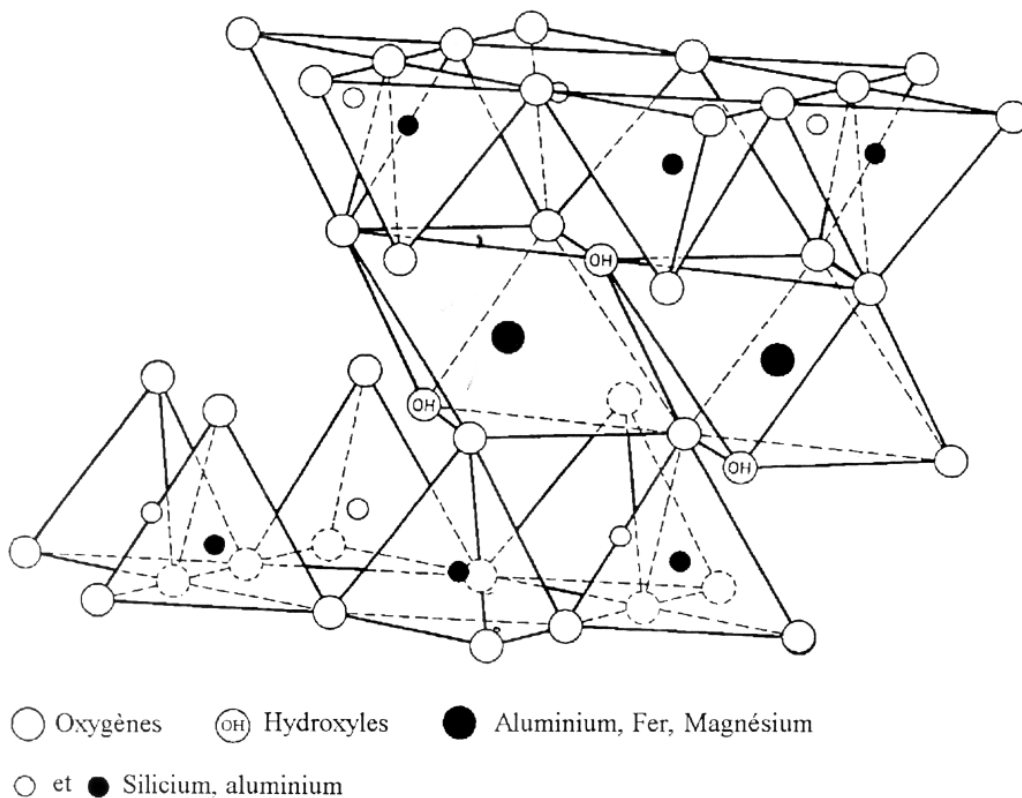


Figure 1 : Représentation dans l'espace d'un feuillet TOT de phyllosilicate 2:1, d'après Grim (1962).

La classification des minéraux appartenant aux phyllosilicates prend en compte les critères suivants :

- le motif (TOT, TO ou TOT O) ;

- la nature des liaisons interfoliaires ;
- la superposition éventuelle de feuillets caractéristiques de deux minéraux différents (par exemple un feuillet de smectite et un feuillet d'illite). Cette interstratification de motifs de natures différentes peut être régulière ou irrégulière : on parle de minéraux **interstratifiés**.
- l'occupation de la couche octaédrique, qui peut être faite soit par $2M^{3+}$ (Al^{3+} ou Fe^{3+} par exemple), soit par $3M^{2+}$ (Fe^{2+} ou Mg^{2+} par exemple). Ceci conduit à distinguer les phyllosilicates **dioctaédriques** (un site octaédrique sur trois reste vacant) des phyllosilicates **trioctaédriques** (tous les sites octaédriques sont occupés) (Bailey, 1988 ; 1980) ;

Cette couche octaédrique est composée de deux plans anioniques encadrant un plan cationique. Elle peut être représentée par une série d'octaèdres couchés sur une face. Comme présenté ci-dessus, deux types sont distingués suivant que chaque octaèdre renferme un cation bivalent (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) ou que deux octaèdres sur trois contiennent un cation trivalent (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Le premier type, appelé trioctaédrique, s'apparente à la structure cristalline de la **brucite** $Mg(OH)_2$. Le second type, appelé dioctaédrique, s'apparente à la structure cristalline de la **gibbsite** $Al(OH)_3$. Ces deux termes de brucitique et gibbsitique sont utilisés par la suite pour désigner le type de feuillet octaédrique rencontré dans tel ou tel phyllosilicate.

Le plus souvent, les couches octaédriques et tétraédriques ne sont pas neutres et l'on définit la charge tétraédrique (CHT) et octaédrique (CHO) d'un feuillet pour une demi-maille, de la manière suivante :

$$CHT = z_t - 16 \qquad CHO = z_o - 6$$

Les expressions ci-dessus indiquent que ce que l'on appelle communément « charge tétraédrique » ou « charge octaédrique » correspond à une différence entre le nombre de charges positives, tétraédriques (z_t) ou octaédriques (z_o), apportées par les cations, et le nombre de charges négatives à compenser pour assurer la neutralité électrique des tétraèdres ou des octaèdres, respectivement 16 et 6 par demi-maille. Dans le cas où CHO et CHT ne sont pas nuls, le bilan de charges entre anions et cations au sein de la structure est négatif mais l'introduction de cations en position interfoliaire permet de rétablir la neutralité du feuillet. La somme de ces deux termes, CHF, représente la charge totale du feuillet qui est un critère important de

classification entre les différentes familles de phyllosilicates. Cette classification est représentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates (d'après Besson et al., 1990a).

Groupe	Feuillet	Nature de la couche octaédrique	CHF (charge du feuillet)	Exemples
Kaolin	1:1	Diocatédrigue	$\cong 0$	Kaolinite, dickite, nacrite
Serpentine	1:1	Triocatédrigue	$\cong 0$	Chrysotile, antigorite, lizardite
Pyrophyllite	2:1	Diocatédrigue	$\cong 0$	Pyrophyllite
Talc	2:1	Triocatédrigue	$\cong 0$	Talc, willemseite
Mica	2:1	Diocatédrigue	$\cong 1$	Muscovite, paragonite, céladonite
		Triocatédrigue		Phlogopite, biotite, lépidotite
Mica dur	2:1	Diocatédrigue	$\cong 2$	Margarite
		Triocatédrigue		Clintonite, anandite
Chlorite	2:1 (TOT O)	Diocatédrigue	variable	Donbassite
		Di-triocatédrigue		Cookeite, sudoite
		Triocatédrigue		Clinochlore, chamosite, nimate
Smectite	2:1	Diocatédrigue	$\cong 0.2$ à 0.6	Montmorillonite, beidellite
		Triocatédrigue		Saponite, hectorite
Vermiculite	2:1	Diocatédrigue	$\cong 0.65$ à 0.8	Vermiculite diocatédrigue
		Triocatédrigue		Vermiculite triocatédrigue
Palygorskite	2:1		variable	Palygorskite
Sepiolite	2:1			Sepiolite

CHAPITRE 1 : TALC ET PYROPHYLLITE ; KAOLINITE ET SERPENTINE.

Les phases présentées ici sont les phyllosilicates à charge de feuillet généralement nulle, qui ne présentent donc aucun remplissage interfoliaire (que ce soit par des cations ou par un feuillet octaédrique supplémentaire) pour compenser le déficit de charge.

Le talc et la pyrophyllite forment le groupe des phyllosilicates TOT à charge de feuillet nulle. Les feuillets TOT, électriquement neutres, sont faiblement liés entre eux par des liaisons Van der Waals. Il en résulte un clivage (001) très facile, causant le débit en plaques bien connu de ces minéraux.

1 - La pyrophyllite

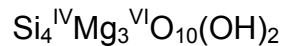
La pyrophyllite présente une structure TOT dans laquelle la couche octaédrique présente une lacune tous les trois sites, les deux autres sites étant occupés chacun par un cation Al^{3+} . Il n'y a pas de substitutions tétraédriques dans la pyrophyllite, tous les sites tétraédriques étant occupés par un cation Si^{4+} . Il n'y a donc ni charge tétraédrique ni charge octaédrique, donc aucun remplissage interfoliaire. La pyrophyllite est le motif de base à partir duquel on peut décrire tous les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques.



La pyrophyllite montre une très légère variation à partir de cette formule idéale, de faibles remplacements de Si par Al en position tétraédrique et de Al par Mg ou Fe en position octaédrique.

2 - Le talc

Le talc présente également une structure de feuillet TOT. La couche octaédrique est ici remplie par des ions Mg^{2+} . Tous les sites octaédriques sont occupés le talc est donc un phyllosilicate trioctaédrique. L'absence de substitution tétraédrique dans le talc donne une charge de feuillet nulle, et donc aucun remplissage en interfoliaire. La formule structurale du talc est :



C'est l'équivalent trioctaédrique de la pyrophyllite. De la même façon que pour la pyrophyllite, on observe une très légère variation de composition chimique autour de cette formule idéale. Il peut y avoir un faible remplacement de Si par Al en position tétraédrique, compensé par un remplacement du magnésium octaédrique par de l'aluminium, du fer ou encore du manganèse.

Nous voyons donc que le talc et la pyrophyllite présentent les amorces d'une composition chimique variable suivant un échange couplé entre les sites tétraédriques et octaédriques. Il existe donc une substitution de type Tschermak entre ces deux minéraux, et l'absence d'occurrences de compositions chimiques intermédiaires dans la nature peut être due à un solvus très ouvert (température critique très élevée).

3 - La kaolinite

La kaolinite, comme les serpentines, présente une structure 1:1 non chargée, d'une équidistance d'environ 7Å et de caractère **dioctaédrique**, le caractère trioctaédrique constituant la famille des serpentines. Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et il reste une lacune.

La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$.

4 - Les serpentines

Les serpentines sont des phyllosilicates trioctaédriques à motif TO (1:1), comme la kaolinite. Elles sont toutes trioctaédriques : la couche octaédrique est rempli par 3 cations de magnésium pour trois sites. Trois espèces polymorphiques répondent à la formule structurale $Si_2^{IV}Mg_3^{VI}O_5(OH)_4$, selon la configuration des feuillets TO :

- la lizardite, à feuillets plats,
- le chrysotile, à feuillets enroulés pour former des fibres creuses (amiante)

- l'antigorite, à feuillets ondulés, avec des couches O continues et des couches T discontinues, placées alternativement d'un côté et de l'autre de chaque couche O (succession de couches TO-OT-TO...)

La torsion des couches TO impliquées dans le chrysotile et l'antigorite est due aux dimensions latérales de la couche O, supérieures à celles de la couche T purement siliceuse. La planéité du feuillet TO de la lizardite est liée à l'existence d'un remplacement partiel de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres.

CHAPITRE 2 : LES MICAS ET LES CHLORITES

Les deux familles de phyllosilicates que sont les micas et les chlorites sont des phyllosilicates 2 :1 (motif TOT) présentant tous deux une charge de feuillet importante. Cette charge est compensée par l'ajout, en position interfoliaire, soit de cations dans le cas des micas, soit d'un feuillet octaédrique chargé dans le cas des chlorites.

1 - Les micas

Dans les phyllosilicates à motif TOT, des cations peuvent être disposés dans l'espace interfoliaire. Cette couche interfoliaire est généralement constituée par des cations alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} ...). Les cations interfoliaires sont rattachés à deux feuillets TOT consécutifs dont ils compensent les charges négatives. En effet le feuillet TOT des micas présente une charge de feuillet négative due à la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres. Les formules structurales des micas s'écrivent donc :

- micas dioctaédriques : $\text{X} (\text{Y}^{3+})_2 [(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$
- micas trioctaédriques : $\text{X} (\text{Y}^{2+})_3 [(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$

Avec :

- X, cation interfoliaire = K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , Rb^+ ...
- Y^{3+} , cation octaédrique trivalent = Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} ...
- Y^{2+} , cation octaédrique bivalent = Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...

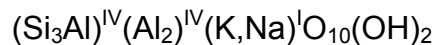
Les cations interfoliaires assurent la structure en se logeant dans la cavité formée par les anneaux superposés des deux feuillets TOT successifs.

1.1 - Les micas dioctaédriques

Les micas dioctaédriques ont leur couche octaédrique remplie aux 2/3 par des ions Al^{3+} (ou par un autre cation trivalent) et sont vides à hauteur d'un tiers. La variabilité

de ces micas se fait donc essentiellement sur le taux de substitution entre Si^{4+} et Al^{3+} dans les couches tétraédriques. Dans les tétraèdres, les taux de substitution varient de $\frac{1}{4}$ (1 Al^{3+} et 3 Si^{4+} pour 4 sites tétraédriques) à $\frac{1}{8}$:

Un taux de substitution de $\frac{1}{4}$ donne une charge tétraédrique de 1. Dans le cas d'une **muscovite** ou d'une **paragonite**, cette charge tétraédrique est compensée dans la couche interfoliaire par le remplissage de chaque cavité hexagonale ou pseudo-hexagonale respectivement par un ion K^+ ou un ion Na^+ . Muscovite et paragonite ont une formule structurale du type suivant :

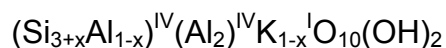


En réalité, les sites octaédriques des micas dioctaédriques peuvent également être occupés par des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Ti^{4+} Les déséquilibres de charge en résultant sont compensés par des substitutions $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$. Il en découle que les micas dioctaédriques peuvent présenter des charges du feuillet et des charges tétraédriques variables (Tableau 2).

Tableau 2 : Classification des micas dioctaédriques

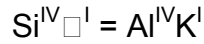
Groupe	Nature de la couche octaédrique	CHF	CHT	Exemples
Micas	Dioctaédrique	$\cong 1$	$\cong 1$	Muscovite, paragonite
	Dioctaédrique	de 1 à 0.7	de 0.5 à 0.9	Illite
	Dioctaédrique	de 1 à 0.8	de 0 à 0.2	Céladonite

Une substitution tétraédrique entre Si^{4+} et Al^{3+} inférieure à 1 Al pour 3 Si (taux de substitution de $\frac{1}{4}$) provoque une charge de feuillet inférieure à 1. Donc la compensation de charge dans l'interfoliaire sera également de moins d'un cation monovalent. On retrouve dans ce cas une formule structurale de type :

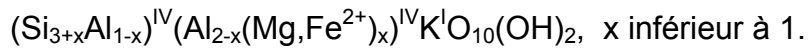


avec x inférieur à 1, c'est le domaine des **illites** (Tableau 2). La charge totale du feuillet d'illite est variable selon les échantillons, avec une valeur moyenne comprise, selon les auteurs, entre 0,75 (Hower et Mowatt, 1966 ; Weaver et Pollard, 1975 ; Srodon et al., 1986), 0,84 à 0,87 (Weaver, 1965 ; Meunier et Velde, 1989), voire 0,90 à 0,92 (Lanson et Velde, 1992 ; Srodon et al., 1992).

L'échange couplé entre un Si⁴⁺ tétraédrique d'un côté et de l'autre côté un Al³⁺ tétraédrique et un K⁺ (ou Na⁺) interfoliaire est appelée **substitution pyrophyllitique**. Cette substitution s'écrit :



Une substitution tétraédrique entre Si⁴⁺ et Al³⁺ faible (jusqu'à 1/8) caractérise les **phengites** (Tableau 2). Dans le cas des phengites, le déficit de charge provoqué par la substitution tétraédrique n'est pas compensé par un plus faible remplissage interfoliaire mais par le remplacement de cations trivalents par des cations divalents dans la couche octaédrique. C'est la substitution de Tschermak (TK). Leur formule structurale est donc :



Ces possibilités de substitutions provoquent une grande variabilité de composition chimique pour les micas dioctaédriques. Ils ont un domaine chimique possible très vaste (Figure 2) entre les différents pôles, toute composition située dans la zone grisée de la Figure 2 pouvant être rencontrée dans une chlorite. Les illites sont situées sur le joint muscovite – pyrophyllite le long duquel s'exprime la substitution pyrophyllitique. Les phengites se situent vers la céladonite, le long de la substitution de Tschermak.

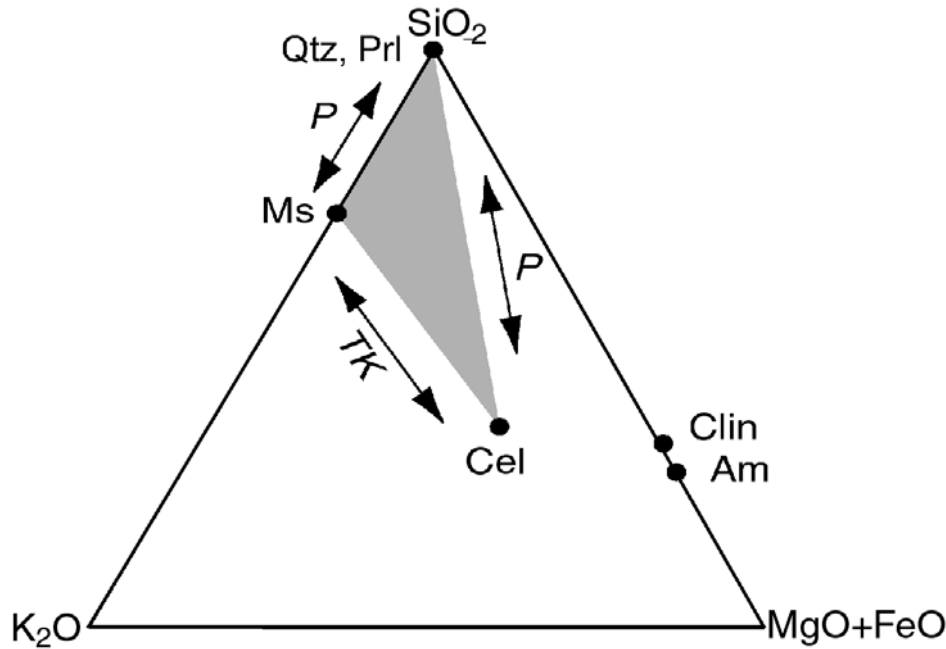


Figure 2 : Domaine de composition (en grisé) des micas dioctaédriques dans un diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - (\text{MgO} + \text{FeO})$; P : substitution pyrophyllitique ; TK : substitution Tschermak. D'après Vidal, 2000.

1.2 - Les micas trioctaédriques

Les micas trioctaédriques se situent entre un pôle ferreux, l'annite, et un pôle magnésien, la phlogopite. En dehors de ces compositions classiques, les sites octaédriques des micas trioctaédriques peuvent également héberger Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} ...

Le passage entre les micas dioctaédriques et trioctaédriques se fait progressivement par l'intermédiaire de la **substitution di/trioctaédrique** qui exprime le remplacement, dans les sites octaédriques, des cations trivalents (Al^{3+} dans la muscovite) par des cations divalents (Mg^{2+} dans la **phlogopite**, Fe^{2+} dans l'**annite**). On distingue souvent les compositions intermédiaires également : par exemple le mica trioctaédrique dont les sites octaédriques sont à la fois occupés par Mg^{2+} et Fe^{2+} et dont le rapport Mg/Fe est inférieur à 2/1, est appelé **biotite** (Figure 3).

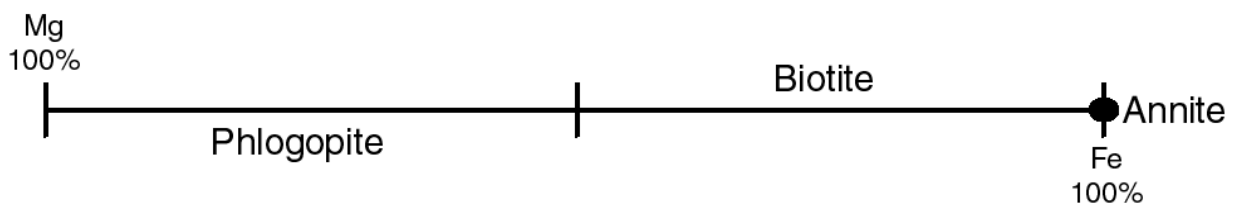


Figure 3 : Composition des micas trioctaédriques entre un pôle Mg et un pôle Fe.

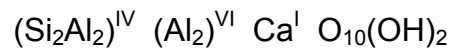
1.3 - Les micas durs

Les micas durs (ou cassants) se différencient des précédents par leur forte charge interfoliaire : environ 2.0 (Tableau 3). Cette forte charge interfoliaire est due à un remplacement de 2 Si⁴⁺ par 2 Al³⁺ dans les tétraèdres. Cette substitution crée une charge tétraédrique de 2, compensée par une charge interfoliaire de 2 portée par des ions bivalents, souvent Ca²⁺.

Tableau 3 : Classification des micas durs

Groupe	Nature de la couche octaédrique	CHF	CHT	Exemples
Micas durs	Dioctaédrique Trioctaédrique	≈ 2	≈ 2	Margarite Clintonite, anandite

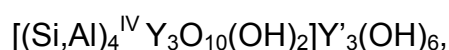
Dans le cas d'une couche octaédrique de type gibbsite, nous avons à faire à un mica dur dioctaédrique, dont le type est la margarite de formule



Dans le cas d'une couche octaédrique de type brucite, nous sommes en présence d'un mica dur trioctaédrique, par exemple la clintonite.

2 - Les chlorites

Les chlorites sont constituées de feuillets de type mica (2:1) de charge négative principalement due aux substitutions tétraédriques Al^{3+} pour Si^{4+} , mais le déficit de charge est cette fois compensé dans l'interfoliaire par une couche d'octaèdres chargés positivement (au lieu de cations interfoliaires dans le cas des micas). Cette couche octaédrique supplémentaire est dite de « type brucite », puisqu'elle est la couche constitutive du minéral brucite : $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les cations octaédriques, que ce soit dans le feuillet 2:1 ou dans l'octaèdre en position interfoliaire, sont essentiellement Fe^{2+} et Mg^{2+} . Les chlorites admettent donc comme formule structurale générale :



Avec Y et Y' = Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} ...

On peut distinguer les chlorites dont les sites octaédriques (la couche octaédrique est en général donnée avec 6 sites cationiques) sont remplis, ce sont les chlorites trioctaédriques (Amésite, Clinochlore..); de celles qui possèdent des lacunes dans leur site octaédrique (4 sites octaédriques occupés sur les 6 sites disponibles), ce sont les chlorites dioctaédriques (Donbassite). Toutefois les chlorites possèdent deux motifs de feuillets : le feuillet TOT et le feuillet octaédrique simple. Chacun de ces deux feuillets peut théoriquement présenter les caractères di- ou trioctaédriques, et la combinaison de ceci nous donne théoriquement quatre types de chlorites possibles : les chlorites tri-trioctaédriques ; tri-dioctaédriques ; di-trioctaédriques ; et di-dioctaédriques (premier terme pour le feuillet TOT, deuxième terme pour le feuillet octaédrique). Ainsi le feuillet octaédrique supplémentaire peut être dioctaédrique, de type gibbsite, et non seulement de type brucite (trioctaédrique).

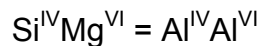
2.1 - Les chlorites tri-trioctaédriques

Les chlorites tri-trioctaédriques ont 3 sites sur 3 remplis en octaédrique, que ce soit dans le feuillet TOT ou dans la couche octaédrique. Ces chlorites correspondent donc à l'empilement d'un feuillet TOT de type talc $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et d'un feuillet octaédrique de type brucite $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$.

Cette association nous donne la formule structurale suivante : $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, formule connue de serpentine (voir Chapitre 1). Ces chlorites trioctaédriques ont donc la même composition chimique que les serpentines. La différence entre les deux phases réside dans la structure du feuillet : les chlorites

trioctaédriques sont composées d'un feuillet de talc et d'un feuillet de brucite (empilement de 14,2 Å), alors que les serpentines sont formées d'un seul feuillet TO correspondant à un feuillet de talc dont la deuxième couche de tétraèdres serait tronquée (empilement de 7,15 Å). La chimie est donc forcément la même, mais l'une a une structure élémentaire de 4 couches (2 tétraédriques et 2 octaédriques) et l'autre une structure élémentaire faite de 2 couches seulement. Certaines chlorites montrent une telle structure d'épaisseur de 7 Å, elles sont appelées septochlorites ou « chlorites 7 Å ».

En dehors de la formule « idéale » donnée pour les chlorites trioctaédriques ci-dessus, le feuillet TOT des chlorites est presque toujours chargé négativement. L'essentiel de la charge négative du feuillet est d'origine tétraédrique : elle provient du remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} dans les sites tétraédriques. Ce déficit de charge est compensé par le remplacement dans les sites octaédriques de Mg^{2+} par des ions trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}). On reconnaît la substitution de Tschermak (TK) qui s'écrit :

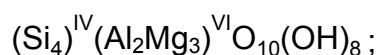


La substitution de Tschermak provoque une gamme de composition chimique possible très développée pour les chlorites trioctaédriques, depuis la composition de la serpentine $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Mg}_6)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ jusqu'à la composition de l'amésite $(\text{Si}_2\text{Al}_2)^{\text{IV}}(\text{Al}_2\text{Mg}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ en passant par la composition du clinochlore $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{AlMg}_5)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Figure 4).

Notons que dans toutes les chlorites le cation divalent présent dans les couches octaédriques peut être indifféremment du Mg^{2+} ou du Fe^{2+} . Dans les chlorites trioctaédriques, le cation bivalent du site octaédrique peut parfois être différent de Fe^{2+} ou de Mg^{2+} : on peut rencontrer ainsi une chlorite nickélique (la nimite : $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{AlNi}_5)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) ; une chlorite manganésifère (la pennantite : $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{AlMn}_5)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) ; ou encore une chlorite zincifère (le baileychlore : $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{AlZn}_5)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

2.2 - Les chlorites di-trioctaédriques

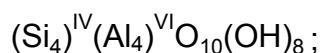
Les chlorites di-trioctaédriques sont formées de l'empilement d'un feuillet TOT dioctaédrique (de type pyrophyllite) $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et d'un feuillet octaédrique libre trioctaédrique (de type brucite) $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Cette association nous donne la formule structurale suivante :



Comme dans les chlorites trioctaédriques, la substitution de Tschermak décrite plus haut provoque une large gamme de compositions chimiques possibles pour les chlorites di-trioctaédriques, depuis $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_2\text{Mg}_3)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ jusqu'à $(\text{Si}_2\text{Al}_2)^{\text{IV}}(\text{Al}_4\text{Mg})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, en passant par la plus connue de ces chlorites, la **sudoite**, de formule $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{Al}_3\text{Mg}_2)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Figure 4).

2.3 - Les chlorites di-dioctaédriques

Les chlorites di-dioctaédriques sont formées de l'empilement d'un feuillet TOT dioctaédrique (de type pyrophyllite) $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et d'un feuillet octaédrique libre dioctaédrique (de type gibbsite) $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Cette association nous donne la formule structurale suivante :



Nous remarquons ici que la substitution de Tschermak n'est pas possible, puisqu'il n'y a pas de Mg^{2+} dans les sites octaédriques pouvant être remplacés par des Al^{3+} en cas de substitution $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ dans les sites tétraédriques.

Par contre, on peut mettre en évidence entre ces trois catégories de chlorites que nous avons séparées ici, une certaine continuité dans des compositions chimiques naturelles de chlorites. Ainsi il existe dans les chlorites une substitution dite « di/trioctaédrique », et qui fait passer un feuillet trioctaédrique à un feuillet dioctaédrique. Cette substitution s'écrit :



et ne concerne donc que les sites octaédriques. On voit ainsi que l'on peut passer progressivement des chlorites tri- à di-tri à di-dioctaédriques en remplaçant les cations divalents par des cations trivalents et des lacunes. Donc, selon la composition chimique dont on part, la substitution peut nous mener aux chlorites di-dioctaédriques allant d'une composition chimique $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ jusqu'à une composition de type $(\text{Si}_2\text{Al}_2)^{\text{IV}}(\text{Al}_{4.67})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, en passant par la plus connue de ces chlorites, la **donbassite**, de formule $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{Al}_{4.33})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Figure 4). Nous remarquons donc que ces chlorites dioctaédriques ne le sont pas tout à fait, puisqu'il y a entre 2 et 2,33 sites octaédriques occupés sur 3 ; au lieu de 2 sur 3 qui définit une structure dioctaédrique.

On peut donc représenter les variations de compositions des chlorites par des combinaisons linéaires entre trois pôles : un pôle siliceux de composition serpentine (ChS : $\text{Si}_4(\text{Mg,Fe})_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), un pôle alumineux de type amésite (Am : $\text{Si}_2\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), et un pôle di-dioctaédrique de type donbassite (Don : $\text{Si}_3\text{Al}(\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Les compositions entre ces pôles existent grâce à deux types de substitutions : une substitution Tschermak (TK) $\text{Si}^{\text{IV}}\text{Mg}^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$; et une substitution di/trioctaédrique (DT) $2\text{Al}^{\text{VI}} = 3\text{Mg}^{\text{VI}}$. Une troisième substitution est importante dans les chlorites : l'échange $\text{Mg}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ (FM). La Figure 4 représente les différents pôles purs et intermédiaires des chlorites, connus ou théoriques, et les substitutions faisant passer de l'un à l'autre.

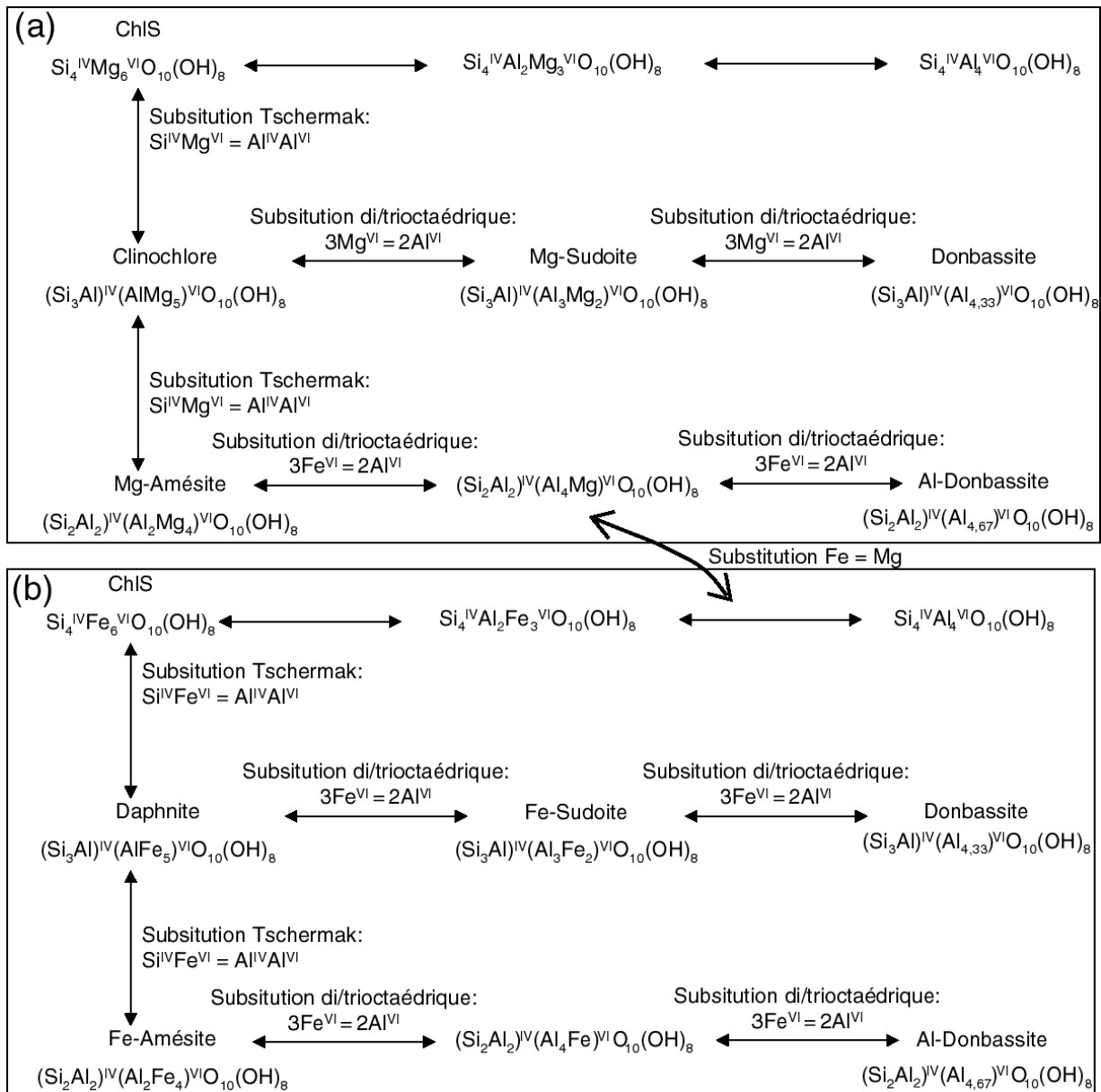


Figure 4 : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques) ; ainsi que les substitutions les reliant entre eux, pour les pôles Mg (a) et Fe (b).

Ces multiples possibilités de substitutions provoquent une grande variabilité chimique pour les chlorites. Elles ont ainsi un domaine chimique possible très vaste (Figure 5) entre les différents pôles, toute composition située dans la zone grisée de la Figure 5 pouvant être rencontrée dans une chlorite. Toute composition de chlorite peut être donc exprimée comme étant une combinaison linéaire de différents pôles connus reliés par une combinaison linéaire des différentes substitutions connues dans les chlorites.

Compositions des chlorites

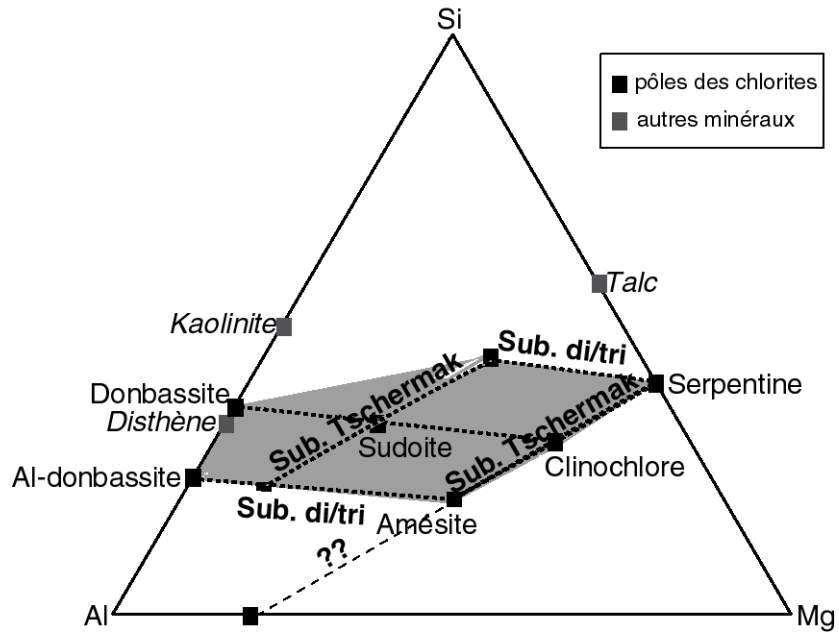


Figure 5 : Champ de composition des chlorites magnésiennes (champ grisé) dans un diagramme triangulaire Si – Mg – Al (projection depuis H₂O).

CHAPITRE 3 : LES ARGILES

Le terme d'argiles prête à confusion puisque tout minéral appartenant à la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ peut être considéré comme étant une particule argileuse, dans une définition purement physique. On peut toutefois réduire cette définition aux seuls phyllosilicates. Les phyllosilicates se formant dans des conditions d'altération formeront toujours de très petites particules de l'ordre de grandeur du μm , alors que d'autres qui existent dans le métamorphisme par exemple (chlorites, micas...) peuvent être bien plus grands que la « fraction argileuse ». Ces phyllosilicates que l'on rencontre à peu près exclusivement dans la fraction argileuse inférieure à $2\mu\text{m}$ sont donc communément appelés « argiles ».

Dans ce groupe des argiles est souvent ajoutée la kaolinite qui a ici été traitée dans le chapitre 1 pour des raisons de structure du feuillet. Nous nous sommes limités dans les argiles à ne considérer que les argiles sensu stricto (les autres comme l'illite ont été traitées auparavant). Les deux familles traitées ici (smectites et vermiculites) ont leur espace interfoliaire accessible à la solution.

1 - Famille des smectites

Il existe de nombreuses variétés de smectites du fait de substitutions tétra- et octaédriques. Ces substitutions entraînent un léger déficit de charge compris entre 0,2 et 0,6, compensé par des cations interfoliaires de nature variable (Besson et al., 1990a). Les principaux cations sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ avec des énergies d'hydratation différentes (nombre de couches d'eau variables d'un cation à l'autre), ce qui va fortement influencer les distances d_{001} . Ainsi, les smectites Ca et Mg sont caractérisées par des d_{001} de 14-15,5Å, alors que les smectites Na et K ont des d_{001} proches de 12,5 Å. Les smectites ont des CEC (capacité d'échange cationique) très

grandes (80 à 150 meq/100g) comparées aux autres phyllosilicates. Cette caractéristique permet de distinguer ces minéraux en DRX : la saturation à l'éthylène-glycol (grosse molécule organique) va faire gonfler l'espace interfoliaire (il y a échange entre la molécule organique et les cations) et le pic d001 va se déplacer vers 17 Å.

Ce nombre de couches d'eau dans l'interfoliaire d'une smectite varie de 1 à 3 (voire plus), en fonction de la nature du cation interfoliaire et de la concentration en électrolyte (Tableau 4). Les smectites saturées par des cations divalents montrent des états d'hydratation élevés et peu variables. Le comportement des smectites saturées par des cations monovalents est différent : le gonflement est moyen à faible pour le potassium ; le gonflement est indéfini (on l'appelle osmotique), portant la distance basale à 40 voire 130 Å, pour une montmorillonite sodique (Norrish 1954 ; Van Olphen, 1987 ; Sato et al., 1992). Ce gonflement s'apparente à une quasi-dispersion des feuillets en solution (Altaner et Betkhe, 1988).

Tableau 4 : Etats d'hydratation en fonction du type de smectite et de la nature du cation interfoliaire, dans l'eau, à 25°C (d'après Suquet et al., 1975 ; Berend et al., 1995).

M = montmorillonite ; B = beidellite ; S = saponite ; V = vermiculite

Etat d'hydratation	Cations échangeables					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺
Indéfini (3 couches d'eau)	MBSV	MB	M	--	--	--
3 couches d'eau	--	--	--	MB(S)	MBS	MBS
2 couches d'eau	V	BSV	M	(B)SV	(S)V	(S)V
1 couche d'eau	--	--	BSV	--	--	--
0 couche d'eau	--	--	V	--	--	--

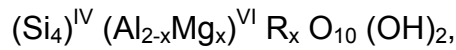
L'origine de ces différences d'état d'hydratation est à rechercher dans certaines caractéristiques propres à chaque cation : sa taille, sa charge et son énergie d'hydratation. L'énergie d'hydratation permet de distinguer deux groupes de cations :

- les cations à énergie d'hydratation faible : K⁺, Cs⁺, Rb⁺
- les cations à forte énergie d'hydratation : Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (Newman, 1987 ; Inoue et Utada, 1983 ; Eberl et Hower, 1977).

Comme les autres phyllosilicates, on peut distinguer, selon le type de remplissage de la couche octaédrique, des smectites dioctaédriques ou trioctaédriques (Tableau 5).

Les smectites dioctaédriques s'organisent en montmorillonites, beidellites et nontronites.

Les **montmorillonites**, smectites dioctaédriques, ont une structure TOT (2:1) accompagnée de cations interfoliaires compensant la charge du feuillet TOT (Millot, 1963). Cette charge est acquise par remplacement dans l'octaèdre de cations Al^{3+} par des cations Mg^{2+} . La montmorillonite a une formule structurale du type :



avec $R=Na^+$ ou $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, et x compris entre 0,3 et 0,7.

Les **beidellites** correspondent à une montmorillonite ayant subi une substitution de Tschermak : des remplacements $Si \leftrightarrow Al$ apparaissent dans les sites tétraédriques, et sont compensés par le remplacement de cations de magnésium par de l'aluminium dans les sites octaédriques.

Quant aux **nontronites**, ce sont des beidellites dont les sites octaédriques sont occupés par des cations Fe^{3+} au lieu d'être occupés par des cations Al^{3+} .

Les **saponites** sont des smectites trioctaédriques. La couche octaédrique est entièrement remplie de Mg^{2+} . La couche tétraédrique présente des remplacements cationiques, et la charge de feuillet résultante est compensée par des cations en position interfoliaire.

Tableau 5 : Compositions moyennes des smectites, de la pyrophyllite et du talc.

	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	Interfoliaire
Smectites dioctaédriques			
Pyrophyllite	Si_4	Al_2	-
Montmorillonite	Si_4	$Al_{1,67}Mg_{0,33}$	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$
Beidellite	$Si_{3,67}Al_{0,33}$	Al_2	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$
Nontronite	$Si_{3,67}Al_{0,33}$	Fe_2^{3+}	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$
Smectites trioctaédriques			
Talc	Si_4	Mg_3	-
Saponite	$Si_{3,67}Al_{0,33}$	Mg_3	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$
Hectorite	Si_4	$Mg_{2,67}Li_{0,33}$	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$
Sauconite	$Si_{3,35}Al_{0,65}$	$Zn_{4-5}(Mg, Al, Fe^{3+})_{2-1}$	$(1/2Ca, Na)_{0,33}$

Les compositions des smectites pouvant varier fortement autour de la formule moyenne donnée en Tableau 5, nous voyons que les smectites forment en fait une

série continue. La continuité chimique se fait par des substitutions cationiques dans le feuillet.

2 - Famille des vermiculites

Les vermiculites sont très voisines des smectites, mais elles ont un déficit de charge plus important (entre 0,6 et 0,9). Elles sont en général trioctaédriques, possèdent un déficit de charge dû à un remplacement $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ dans les sites tétraédriques qui est compensé par un remplissage cationique de l'interfoliaire.

3 - Les minéraux interstratifiés

L'interstratification résulte de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe *c*, de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en règle général). Les combinaisons possibles entre différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des interstratifiés naturels. La description des interstratifiés nécessite d'identifier les feuillets constitutifs, ainsi que leurs proportions. Ce dernier point est toujours matière à discussion puisque plusieurs modèles de structure d'une des familles de minéraux interstratifiés les plus communs, les interstratifiés illite/smectite (I/S), sont actuellement disponibles. L'un de ces modèles (Reynolds, 1985) suppose que l'édifice I/S est constitué de cristaux composés d'un empilement, ordonné ou désordonné, de feuillets élémentaires d'illites et de smectites intimement liés. Dans le modèle de Nadeau et al. (1984), les interstratifiés sont constitués de 3 types d'unités fondamentales : illite ou unité K, smectite ou unité glycol, et chlorite.

Un des critères importants de distinction entre les minéraux interstratifiés est l'ordre ou le désordre suivant lequel les feuillets sont empilés. On définit dans ce cas le terme Reichweite *R*, qui représente en fait la probabilité, étant donnée une particule A, que sa voisine soit une particule B. Dans un système contenant deux composants A et B, les proportions de A et B sont liées par la relation $P_A + P_B = 1$. D'un point de vue mathématique, cela signifie que la somme des probabilités de trouver un feuillet A et de trouver un B est de 1. Dans le cas où $P_{AB} = 1$ et $P_{AA} = 0$, l'ordre est régulier et la probabilité de trouver un A suivi d'un B est de 1. On parle alors d'ordre *R1*. Certains minéraux comme les I/S sont représentés par des séquences ISII. On parle alors de *R3*, ce qui signifie que chaque feuillet de smectite est entouré d'au moins 3 feuillets d'illite.

Les minéraux parfaitement ordonnés (réguliers) sont remarquables en DRX car ils présentent des réflexions pour des valeurs de d correspondant à la somme des d_{001} des minéraux qui les constituent. C'est ce qu'on appelle des sur-structures (la régularité de l'empilement fait apparaître les deux feuillets comme une seule et même structure). Par exemple, la corrensite (chlorite / smectite) présente une d_{001} à 28 Å ($14\text{Å} + 14\text{Å}$) qui se déplace à 31 Å après traitement à l'éthylène-glycol ($14\text{Å} + 17\text{Å}$).

La nature thermodynamique de ces interstratifiés est complexe et toujours discutée à l'heure actuelle (Blanc, 1996). Leur cristallisation éventuelle dans nos expériences pourrait apporter des éléments de réponse à cette discussion.

PARTIE II:

**ETUDE EXPÉRIMENTALE DES
TRANSITIONS DE PHASE DES
PHYLLOSILICATES SOUS GRADIENT
DE TEMPÉRATURE**

**CHAPITRE 4 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET
TECHNIQUES ANALYTIQUES DES EXPERIENCES SOUS
GRADIENT DE TEMPERATURE**

Le protocole des expériences sous gradient thermique s'inspire des travaux de Goffé et al. (1987). Dans ces travaux, les auteurs développent une méthode expérimentale en autoclaves à joints froids dans laquelle s'établit un gradient thermique stable entre 500 et 400°C. Ils peuvent ainsi développer des expériences sous gradient de température, et tester l'influence de la présence de ce gradient sur les phénomènes de dissolution, transport et cristallisation. Les auteurs suggèrent qu'ils peuvent, par cette méthode, évaluer le transport des éléments chimiques en solution le long d'un gradient thermique.

Ici nous allons utiliser la base de cette méthode pour la possibilité qu'elle offre d'observer la formation de phases minérales à toute température comprise entre les deux valeurs extrêmes du gradient thermique appliqué à l'expérience. On veut donc tester ce type d'expérience dans un champ d'application relatif à la stabilité thermique des phases. Le domaine de température exploré est situé entre 200°C et 350°C afin de se mettre dans les conditions propices à la cristallisation des phases dont on cherche à déterminer la stabilité en fonction de la température : les phyllosilicates.

L'intérêt de ces expériences sous gradient thermique dans la détermination du dynamisme du transport des éléments apparaîtra en Partie III, dans le cadre d'une application au site de géothermie de Soultz-sous-Forêts.

1 - Le dispositif expérimental

Les expériences se déroulent dans des autoclaves, enceintes cylindriques étanches permettant d'isoler le milieu expérimental du milieu extérieur. Le système d'autoclaves permet d'imposer les conditions thermodynamiques souhaitées (pression, température). De plus le caractère horizontal des autoclaves permet de s'affranchir des phénomènes gravitaires en ce qui concerne le transport des éléments en solution et éventuellement de la matière solide.

Le chauffage est assuré par un four englobant l'autoclave, ce qui leur vaut le nom de « chauffage externe » ; et la température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel. Le vecteur de pression utilisé est l'eau, présente dans le corps de l'autoclave où se trouve le tube expérimental. Le circuit complet comprenant l'échantillon, l'autoclave, la mise sous pression et le contrôle de la température est présenté sur la Figure 6.

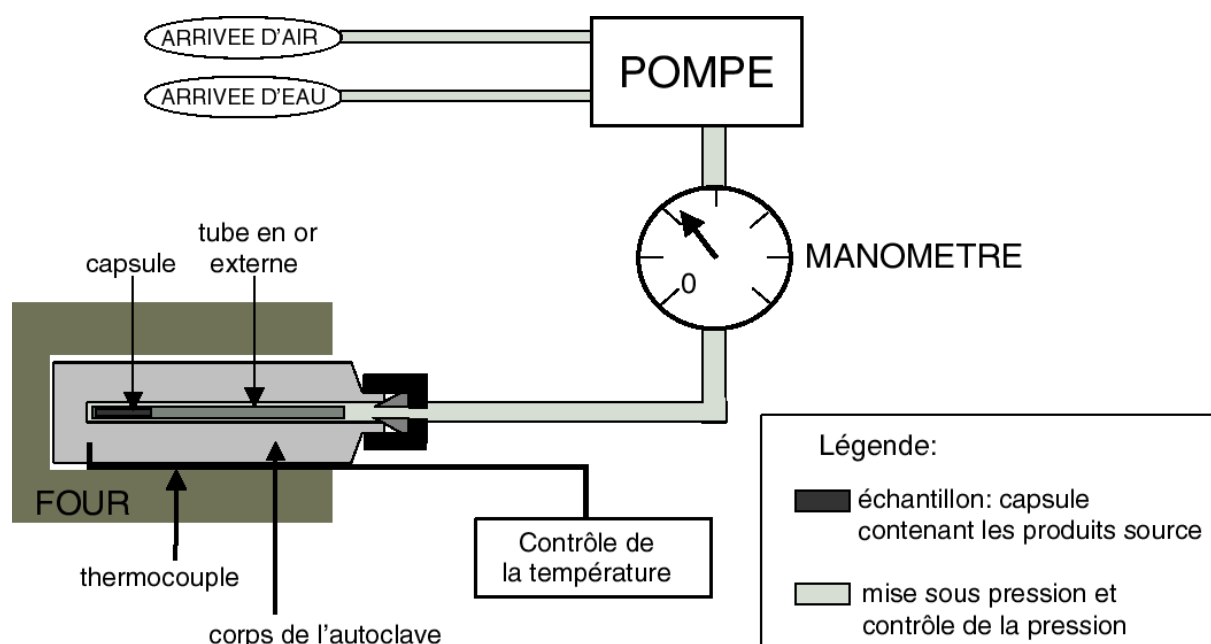


Figure 6 : Schématisation du circuit d'un autoclave

Le long du corps de l'autoclave existe un gradient de température, entre l'extrémité entourée du four et l'extrémité donnant sur le milieu extérieur à 25°C. Le thermocouple permet la mesure et le contrôle de la température au niveau de l'autoclave entouré du four, donc à l'endroit le plus chaud. Dans la suite de cette étude, ce point de mesure

du thermocouple sera toujours dénommé POINT CHAUD, car il représente la zone la plus chaude de l'expérience.

Entre ce point chaud et l'autre extrémité de l'expérience, appelée POINT FROID, il faut déterminer par la mesure, la forme du gradient thermique afin de connaître les conditions thermiques en tout point. La mesure du gradient thermique est effectuée par des thermocouples que l'on dispose le long de l'enceinte du four (Vidal, 1997). Le gradient dépend bien sûr de la valeur de température imposée au point chaud, mais la forme reste la même. La Figure 7 présente le gradient thermique le long du tube expérimental pour un point chaud à 350°C.

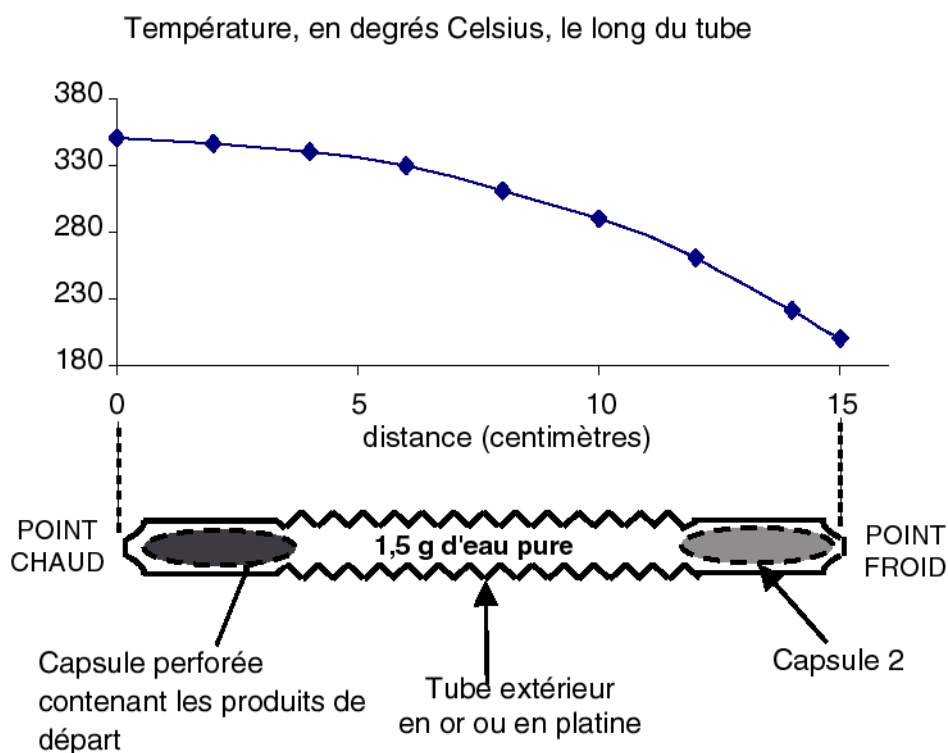


Figure 7 : Position du gradient de température le long du tube expérimental à deux capsules.

2 - Préparation des capsules et des réactifs

La capsule est confectionnée à partir d'un tube en or de 50 mm de longueur et de diamètre juste inférieur à celui du tube, soit 3 mm de diamètre externe et 2,6 mm de diamètre interne. Elle est d'une longueur de 4 à 4,5 cm, est nettoyée de la même façon que le tube et fortement pincée à son extrémité.

Les réactifs utilisés (gels dans cette partie, minéraux naturels dans la Partie III) sont pesés sur une balance de précision et mélangés. Pour les minéraux naturels, ceux-ci sont d'abord broyés à l'aide d'un mortier en agathe jusqu'à une taille inférieure à 30 μm . Une fois les mélanges préparés, 0,05 à 0,20 g de ces mélanges sont introduits dans la capsule.

Dans la mesure où les expériences menées dans cette partie visent à déterminer la stabilité relative des phyllosilicates, il est important de s'affranchir des cinétiques de dissolution de chaque phase.

La deuxième extrémité de la capsule est également pincée, puis on réalise des très petits trous (environ un dixième de mm) à l'aide de la pointe d'une aiguille sur l'ensemble de la capsule afin de permettre (a) l'interaction entre les phases de la capsule et la solution contenue dans le tube, (b) la diffusion des éléments en solution de la capsule vers le tube, (c) sans pour autant permettre le passage de particules à l'état solide dans le tube.

3 - Préparation du tube métallique

Toutes les expériences ont été réalisées dans des tubes expérimentaux en métaux inertes : en or ou en platine de 0,3 mm d'épaisseur, 15 cm de long et 4,0 mm de diamètre externe. L'utilisation de ces métaux pour constituer les limites du milieu dans lequel se déroule l'expérience permet d'être sûr que le contenant ne réagira pas avec le milieu réactionnel : en effet ces métaux sont inertes au contact des silicates. De plus ils sont imperméables aux ions et leur température de fusion est très élevée (1063°C pour l'or). Les tubes soigneusement nettoyés à l'eau distillée, sont ensuite chauffés au rouge au bec benzène afin d'une part de brûler les éventuels résidus d'hydrocarbures utilisés lors de l'usinage, et d'autre part de ramollir les tubes, ce qui leur permet de mieux transmettre la pression extérieure.

Une des extrémités du tube est ensuite soudée à l'arc électrique. On place alors la capsule contenant les réactifs dans le tube et à son extrémité. Si l'on réalise une expérience à deux capsules, la deuxième capsule est alors disposée à l'extrémité encore libre du tube avant d'introduire à l'aide d'une pipette le volume requis d'eau déionisée. Dans tous les cas, la deuxième extrémité du tube est alors soudée à l'arc électrique en veillant à ne pas vaporiser l'eau qu'il contient. Une perte de poids à la pesée après soudure permet de détecter une éventuelle vaporisation de l'eau du tube.

L'étanchéité des soudures est alors testée par un passage en étuve à 50°C pendant 24h, précédé et suivi d'une pesée. Toute perte de poids témoigne d'une fuite du tube, lequel est alors écarté.

Enfin, le tube est pincé à intervalles réguliers afin de donner un aspect en accordéon (Figure 7) qui favorisera le piégeage topographique des minéraux et diminuera les risques de déplacement des cristallisations secondaires au cours des déplacements du tube.

4 - Mise en place de l'autoclave et démarrage de l'expérience

Les autoclaves utilisés sont des autoclaves à joints froids de type Tuttle (1949) ayant un diamètre interne utile de 5 mm. L'autoclave contenant le tube est rempli d'eau déionisée puis fermé (système cônes sur cônes) en veillant à respecter les contraintes de serrage en fonction des conditions de l'expérience. L'autoclave est alors disposé dans le four horizontal, relié au système de pression comme le montre la Figure 6.

La montée en température dans les fours est contrôlée par des régulateurs automatiques. La phase initiale de montée en température est rapide : 30°C/min. Le dépassement de température est alors d'environ 5°C, et la température se stabilise au niveau du point de consigne en 10 minutes environ. Une fois les conditions expérimentales atteintes, la température du point chaud est réglée à $\pm 1^\circ\text{C}$ par les régulateurs électroniques. Le réglage de la pression est effectué manuellement jusqu'à 600 bars ou 1kbar suivant les expériences. Il est nécessaire d'augmenter pression et température simultanément de manière à décrire une courbe proche d'un isochore et ainsi d'éviter des surpressions pouvant mener à la destruction du tube.

5 - Arrêt de l'expérience et ouverture des tubes

L'arrêt de l'expérience se fait par refroidissement de l'autoclave à l'aide d'air comprimé de manière à abaisser la température externe à 80°C, alors que dans le même temps la pression est descendue manuellement. La descente en température se fait en 5 à 10 minutes. Lorsque que la température est à 80°C, l'autoclave est sorti du four et plongé dans l'eau froide. Enfin, le tube en or est retiré de l'autoclave à l'aide d'une tige filetée, et plongé directement dans l'azote liquide, ce qui permet de figer le système. Durant cette période, tube et autoclave sont maintenus en permanence horizontaux pour éviter tout déplacement de matière.

Le tube est ensuite coupé en morceaux de 2 à 3 cm de long ; lesquels sont ensuite ouverts dans le sens de la longueur. Les morceaux du tube ainsi dépliés sont collés à l'aide d'une colle conductrice sur des lames de verre puis métallisés au carbone afin de faire des observations au microscope électronique à balayage.

6 - Protocole d'étude des phases néoformées

La phase de dépouillement des expériences vise à caractériser le plus précisément possible les phases minéralogiques ayant cristallisé, leur composition chimique et leur position de cristallisation dans le tube, c'est à dire vis-à-vis du paramètre température. A cet effet, nous avons utilisé de manière couplée différentes techniques d'étude du solide permettant une analyse in-situ : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (STEM), analyse par spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS couplée au MEB et au MET). Des diffractions aux rayons X ont été également effectuées, toutefois la faible quantité de matière produite dans les expériences n'a pas toujours permis d'obtenir un signal clair.

MEB : Jeol JSM 840 avec une tension d'accélération de 15 kV, et une distance de travail de 14 mm entre l'échantillon et la lentille objectif lors des prises de vues.

EDS-MEB: système d'analyses Tracor TN 5500 avec un détecteur Silicium – Lithium (Si-Li). La distance entre la lentille objectif et l'échantillon est de 39 mm. La quantification des éléments est effectuée à l'aide d'une correction ZAF et d'une bibliothèque de spectres étalons.

STEM : Philips CM12 opérant à une tension d'accélération de 120 kV et un spot de diamètre 25 nm. La surface balayée est en général de 300 nm de côté. Pour les observations au MET, les échantillons sont prélevés par grattage, directement sur le tube en or ou en platine et dispersés dans de l'eau déionisée. Une goutte de cette suspension est alors prélevée à l'aide d'une pipette Eppendorf et déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane en polymère (Formvar) et métallisée par un film de carbone.

EDS-STEM : système d'analyses Edax PV 9900 équipé d'un détecteur Si-Li. La quantification des éléments est effectuée selon la méthode de Cliff-Lorimer (Cliff et Lorimer, 1975) associée à un étalonnage réalisé sur des minéraux standards internationaux.

DRX: les diffractions des rayons X ont été effectuées dans l'équipe Géochimie de l'Environnement du LGIT de Grenoble, d'une part sur un diffractomètre Siemens D5000 à anticathode au cuivre et détecteur Si-Li ; d'autre part sur un diffractomètre Siemens D501 à anticathode au cobalt.

Les analyses EDS, qu'elles soient effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) ou au microscope électronique à balayage couplé à un microscope électronique à transmission (STEM en anglais), ont permis le calcul de formules structurales permettant, une fois la phase identifiée, de mettre en évidence différentes populations de chimies différentes pour une même phase. Les formules structurales des phyllosilicates TOT (micas, illites, smectites, vermiculites...) ont été calculées sur 22 oxygènes ; les TOT O (chlorites) sur 28 oxygènes ; et la kaolinite (TO) sur 28 oxygènes (la formule structurale est alors doublée).

7 - Transferts de matière et de chaleur dans les expériences sous gradient

Les transferts et transports de matière en solution peuvent se faire soit à la faveur de déplacements du fluide qui transporte alors passivement les éléments, c'est la **convection**; soit alors que le fluide est immobile, les éléments se déplacent par

agitation moléculaire, c'est la **diffusion**. Chacun de ces deux termes peut avoir comme moteur un gradient thermique et/ou un gradient chimique.

7.1 - Transport des éléments par le mouvement convectif du fluide

Le mouvement du fluide est décrit par sa vitesse donnée dans l'équation de Navier-Stockes :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \cdot \nabla P + \nu \cdot \nabla^2 V + \rho g$$

avec V la vitesse du fluide, P la pression, ρ la masse volumique, ν la viscosité cinématique et g l'accélération de la pesanteur. Ces mouvements de fluide sont mis en place par des transferts convectifs de la chaleur, permettant la mise en place de courants longitudinaux qui vont influencer le transport des éléments en solution. Même si l'on ne peut ici accéder à toutes les caractéristiques physiques du milieu expérimental (le tube), l'important est de déterminer quels sont les modes de transferts prépondérants. Pour ce faire, nous allons comparer la convection avec la diffusion de Fick.

7.2 - La diffusion de Fick

Un gradient spatial de concentration provoque un déplacement des particules depuis la zone à concentration la plus élevée vers la zone à concentration la moins élevée : la diffusion se met en place pour réhomogénéiser une distribution hétérogène des concentrations. La loi régissant ces transport d'éléments par diffusion est dite loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C$$

avec C la concentration, D le coefficient de diffusion de l'espèce chimique étudiée.

Pour comparer l'efficacité des transports d'éléments par convection et par diffusion, on utilise le nombre adimensionnel de Schmidt (Sch) qui exprime le rapport entre les diffusivités intervenant respectivement dans l'expression de la vitesse du fluide lors de la convection (loi de Navier-Stockes) et dans celle de la variation de la concentration au cours du temps lors de la diffusion (loi de Fick) :

$$Sch = \frac{\nu}{D}$$

avec $\nu = \mu/\rho$. A 300°C, nous obtenons un nombre de Schmidt de l'ordre de 2,5 (données de Oelkers et Helgeson, 1988 ; Balashov, 1995), ce qui indique que le

transport d'éléments par diffusion et par convection ont une importance équivalente, avec une légère prédominance de la convection.

7.3 - Influence de la thermodiffusion

La thermodiffusion est un phénomène de transport couplé : un gradient thermique imposé au système peut directement provoquer des flux d'éléments en solution et faire varier les concentrations d'éléments. C'est l'**effet Soret** ou **thermodiffusion**, caractérisant la diffusion d'éléments chimiques sous l'impulsion d'un moteur thermique uniquement.

La diffusion des éléments en solution dans un système sous gradient thermique peut donc être exprimée par la somme de deux termes : la diffusion de Fick et la thermodiffusion, ce qui est traduit par la formule du flux J de l'espèce chimique i :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + C_i D'_i \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

avec D le coefficient de diffusion, x la distance le long du tube, C_i la concentration en l'élément i considéré, et D' le coefficient de thermodiffusion (ou de Dufour). On voit que le type de transport par diffusion qui aura le plus d'effet dépend des valeurs relatives des deux coefficients D et D' . On utilise généralement le coefficient de Soret S_T qui compare ces deux termes. Pour un système binaire de deux constituants i et j , on a (De Groot, 1951 ; De Groot et Mazur, 1962) :

$$S_T = \frac{D}{D'} = - \frac{1}{C_i C_j} \cdot \frac{\vec{\nabla} C_i}{\vec{\nabla} T} \quad (2)$$

La ségrégation chimique dans le gradient de température dépend directement de ce coefficient Soret et s'exprime pour chaque espèce chimique i par q_s :

$$q_s = \frac{C_i^{froid}}{C_i^{chaud}} = \exp[S_T \cdot \Delta T] \quad (3)$$

Or les coefficients Soret de la plupart des espèces sont positifs (Schott, 1973 ; Thornton et Seyfried, 1983 ; Costesèque, 1985), donc les éléments migrent vers le point froid du système et les concentrations sont plus fortes au point froid qu'au point chaud du système. Toutefois ces coefficients Sorets sont faibles, de l'ordre de 10^{-3}°C^{-1} , donc les différences de concentrations entre les deux extrémités restent faibles. Dans un gradient thermique de 100°C , cela donne un q_s de l'ordre de 1,1 ; soit

une différence dans la concentration de l'élément entre le point chaud et le point froid de l'ordre de 10%.

Pour cette raison nous pouvons dire que l'influence de la thermodiffusion est négligeable sur la mise en place de gradients de concentration, et que la diffusion de Fick tend à homogénéiser les concentrations en solution le long du tube.

7.4 - Importance relative des modes de transport des éléments dans les expériences sous gradient thermique

L'étude de différents travaux dans des conditions variées peut apporter des réponses sur les phénomènes à réellement prendre en compte dans les expériences en gradient de température.

Jullien et al. (1997) ont étudié les transformations induites par un gradient de température dans une barrière ouvragée compactée. Ils montrent des transferts d'éléments similaires à ceux observés par Poinssot et al. (1996) dans des expériences sous gradient thermique d'altération de verres nucléaires : enrichissement en fer et en aluminium dans la zone froide, enrichissement en calcium dans la zone chaude. La nature physique du milieu (milieu poreux au lieu de milieu aqueux continu) ne semble donc pas affecter l'établissement des transferts élémentaires sous gradient. De la même façon, l'absence de convection avancée par Jullien et al. n'affecte pas non plus ces transferts.

Des expériences similaires aux nôtres ont été montées par Poinssot (1998) dans différents systèmes essentiellement liés à l'altération des verres nucléaires. Dans ces expériences, l'auteur ne procède pas au pincement des tubes leur donnant la forme en accordéon visible sur la Figure 7. Cette différence profonde de la géométrie modifie considérablement la convection éventuelle. Or les zonations minéralogiques observées par l'auteur restent comparables à celles de nos tubes déformés. La modification de la convection ne semble donc pas déterminante dans les transferts d'éléments en solution dans ces tubes.

L'ensemble de ces observations semble attester de la faible importance des phénomènes de transport convectif dans l'établissement des transferts élémentaires sous gradient. La distribution des phases néoformées dans le gradient de température doit donc être majoritairement liée à l'évolution de la solubilité des phases en fonction de la température. La précipitation des minéraux s'inscrit alors dans un équilibre thermodynamique local (Thompson, 1959). La composition de la solution dans le tube

reflète l'équilibre avec les dernières phases précipitées localement et non avec les réactifs.

C'est cette approche, déjà utilisée par certains auteurs (Goffé et al., 1987 ; Vidal, 1997, Poinssot 1998) que nous utiliserons ici pour déterminer la stabilité relative des phyllosilicates, en supposant que la répartition des minéraux dans le tube est significative de l'évolution de leur solubilité.

CHAPITRE 5 : RESULTATS DANS LE SYSTEME SI-AL-MG-H₂O

Les expériences présentées dans toute cette Partie II sont des expériences à deux capsules sources, chacune contenant un matériel différent. Chaque expérience est montée parallèlement à son expérience miroir, c'est à dire avec la position des deux capsules inversée par rapport au gradient thermique, tous les autres paramètres restant identiques. Ce doublement des expériences permet de déterminer l'influence de la distance à la source d'éléments chimiques sur la cristallisation des phases dans le tube. En effet, il est nécessaire de déterminer si la cristallisation est contrôlée par les paramètres de stabilité thermodynamique de la phase ou par la chimie disponible dans le fluide au point de cristallisation.

Le développement d'expériences dans ce système chimique magnésien permet de se placer dans le domaine de composition des chlorites, donc de favoriser leur cristallisation éventuelle et ainsi de permettre l'étude de l'évolution de leur composition dans le gradient thermique expérimental. En effet, il existe de nombreux modèles de solution solide pour les chlorites, proposés par Holland et al. (1998) et par Vidal et al. (2001), et qui montrent que la composition des chlorites cristallisant dépend des conditions thermodynamiques. La prise en compte par Vidal et al. de la substitution di/trioctaédrique leur permet de calculer les conditions d'équilibre pour des assemblages de type chlorite + quartz, et d'obtenir ainsi un géothermomètre. Il reste toutefois des inconnues liées en particulier à l'évolution de la substitution di/trioctaédrique avec la température. Le but des expériences menées dans ce système chimique est, dans le cas où des chlorites cristallisent, d'obtenir de nouvelles

données sur les substitutions intervenant dans les chlorites : Tschermak (TK) et di/trioctaédrique (Di/Tri).

Comme nous allons le voir, la cristallisation de chlorites n'a pas été systématique dans les expériences ci-dessous. Les résultats des expériences nous permettent toutefois de dégager des informations sur d'autres phases, en particulier sur la stabilité relative des smectites dioctaédriques et trioctaédriques ; donc sur la substitution D/T dans les smectites.

1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-Mg-H₂O

Des expériences à deux capsules ont donc été menées dans ce système. Un premier jeu de deux expériences comporte une capsule de silice amorphe et une capsule de gel de clinochlore (expériences n°1 et 2, Figure 8). Le gel de clinochlore est l'équivalent non cristallisé de la chlorite de formule $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Un deuxième jeu d'expériences (n°3 et 4) est monté dans un système à une capsule de gel de clinochlore et une capsule contenant du kaolin (Figure 9). Ainsi les composants chimiques sont les mêmes que dans les expériences précédentes, mais la composition chimique globale du milieu expérimental est appauvrie en silicium et enrichie en aluminium (Figure 10, Tableau 6).

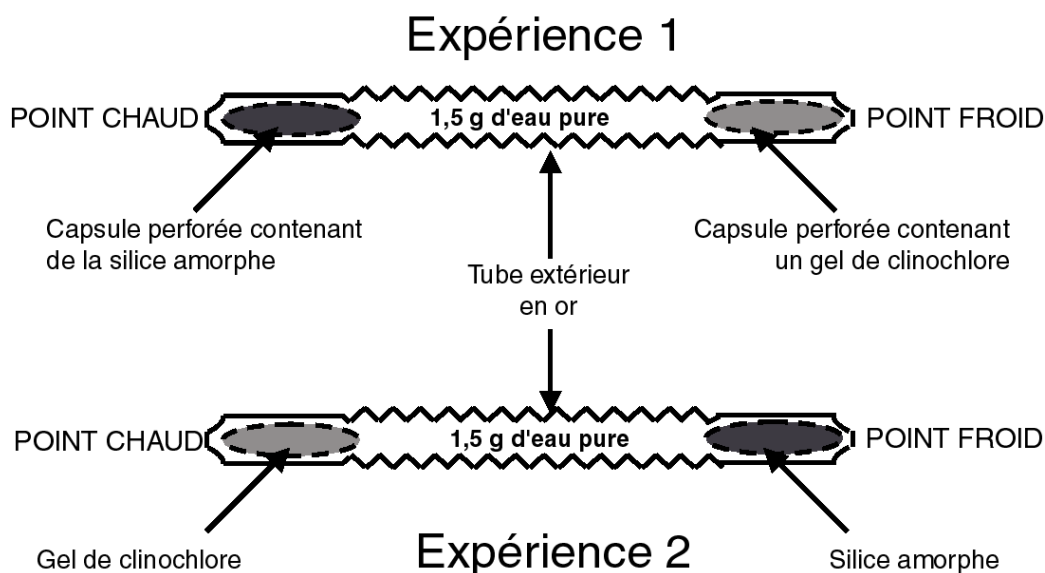


Figure 8 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 1 et 2

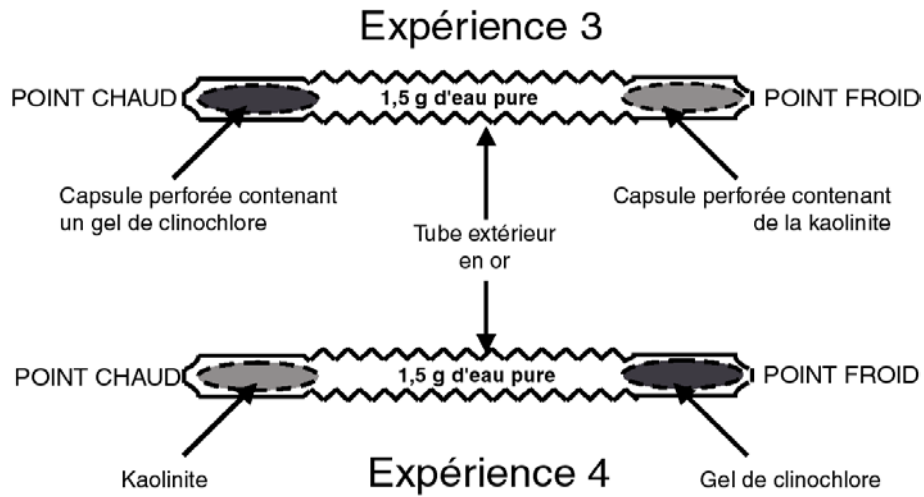


Figure 9 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 3 et 4

Compositions des mélanges de départ
Expériences 1, 2, 3, et 4.

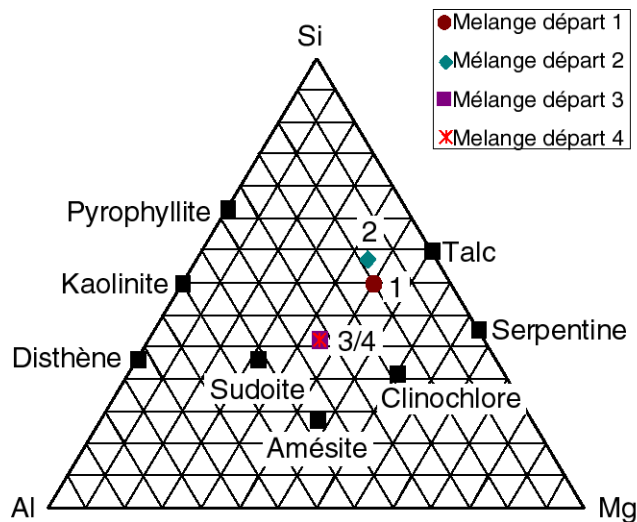


Figure 10 : Diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H_2O montrant la composition chimique globale des expériences 1, 2, 3 et 4.

Tableau 6 : Composition chimique des expériences 1, 2, 3 et 4 en 10^{-4} moles.

	Si	Al	Mg
Expérience 1	13.30	3.84	9.60
Expérience 2	15.65	3.66	9.14
Expérience 3	10.68	8.82	9.29
Expérience 4	9.59	7.94	8.25

Nous voyons sur cette Figure 10 que les compositions globales des expériences 3 et 4 (ces deux points étant confondus sur le diagramme triangulaire) sont plus proches

du triangle de composition des chlorites que les expériences 1 et 2. Nous pouvons donc nous attendre à une cristallisation plus probable des chlorites dans ces expériences 3 et 4. Le kaolin utilisé dans les expériences 3 et 4 étant d'origine naturelle, sa composition est plus complexe que celle d'un matériel uniquement composé du minéral kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Le Tableau 7 donne l'analyse chimique du kaolin utilisé dans les expériences.

Tableau 7 : Composition chimique du kaolin naturel utilisé comme produit de départ.

	% poids	% moles
SiO₂	55,318	66,40
Al₂O₃	43,624	32,89
Na₂O	0,506	0,61
K₂O	0,120	0,08
Ca	2,058.10⁻⁴	négligeable
Mg	1,706.10⁻⁴	négligeable
TOTAL	99,567	99,98

On voit que les proportions Si/Al caractéristiques de la kaolinite sont respectées, et que la présence d'éléments alcalins en particulier, si elle est avérée, reste largement minoritaire. On peut donc se considérer dans un système Si-Al-Mg dans ces expériences 3 et 4.

Les expériences ont été toutes menées dans les mêmes conditions afin d'être comparables (Tableau 8). Les écarts de pression (± 100 bars autour de 1,1 kbar) proviennent du fait qu'elle est ajustée manuellement.

Tableau 8 : Conditions expérimentales des expériences 1, 2, 3 et 4.

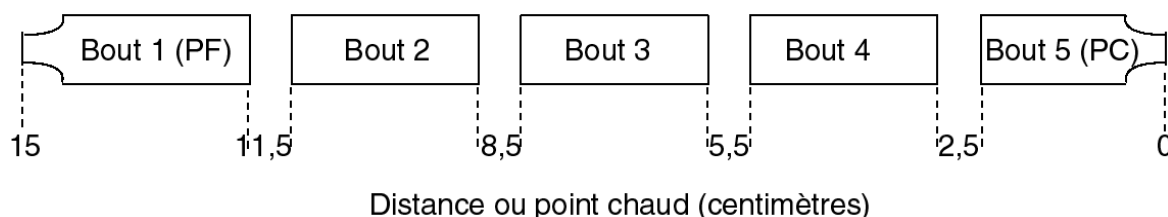
Nom de l'expérience	Température au point chaud (°C)	Pression (kbars)	Temps de l'expérience
Expce 1	350	1,13	84 jours
Expce 2	350	1,22	75 jours
Expce 3	350	1,09	81 jours
Expce 4	350	1,05	84 jours

Après un temps d'expérience de presque 4 mois, le dépouillement des données expérimentales donne les résultats présentés ci-dessous.

2 - Résultats expérience 1 : silice au point chaud – gel de clinocllore au point froid

Après ouverture de l'expérience et plongement du tube dans l'azote liquide, le tube est toujours fractionné en 5 morceaux numérotés de « Bout 1 » à « Bout 5 » en allant du morceau le plus froid vers le morceau le plus chaud. La Figure 11 donne le découpage des morceaux du tube pour l'expérience 1.

Figure 11 : Configuration des morceaux du tube de l'expérience 1 après leur découpage.



Nous observons des cristallisations continues sur la paroi interne du tube. L'expérience montre que le système possède un dynamisme chimique suffisant pour provoquer des cristallisations sur l'ensemble du tube.

2.1 - Etude morphologique au MEB

L'étude morphologique montre une variété importante des formes cristallisées. Toutefois il est clair sur les images que nous avons à faire à des minéraux présentant des formes caractéristique des phyllosilicates : voiles, alvéoles, agglomérats de petites structures planaires. Les différentes morphologies rencontrées sont présentées sur les planches des Figure 12 et Figure 13.

Les seules exceptions à ces morphologies de phyllosilicates sont les images de silice amorphe recouvrant la paroi interne du tube (Figure 12f) : cette couche discontinue de produits issus de la trempe de l'autoclave lors de sa sortie du four n'est pas caractéristique de l'équilibre local pendant l'expérience, mais elle indique la présence de silice en solution à la fin de l'expérience. En effet, une solution contenant de la silice à 300 ou 200°C peut passer brutalement en sursaturation vis à vis de la silice amorphe lors du refroidissement. Ces « produits de trempe » liés à la sursaturation lors de l'arrêt des expériences et du retour de la température à la température ambiante ont été couramment observés dans ce genre d'expériences (Robert et Goffé, 1993 ; Poinssot, 1998). Cette silice amorphe se déposant lors de la trempe, elle recouvre les minéraux cristallisés pendant l'expérience et va provoquer lors de l'analyse semi-quantitative un décalage fréquent des points vers le pôle Si.

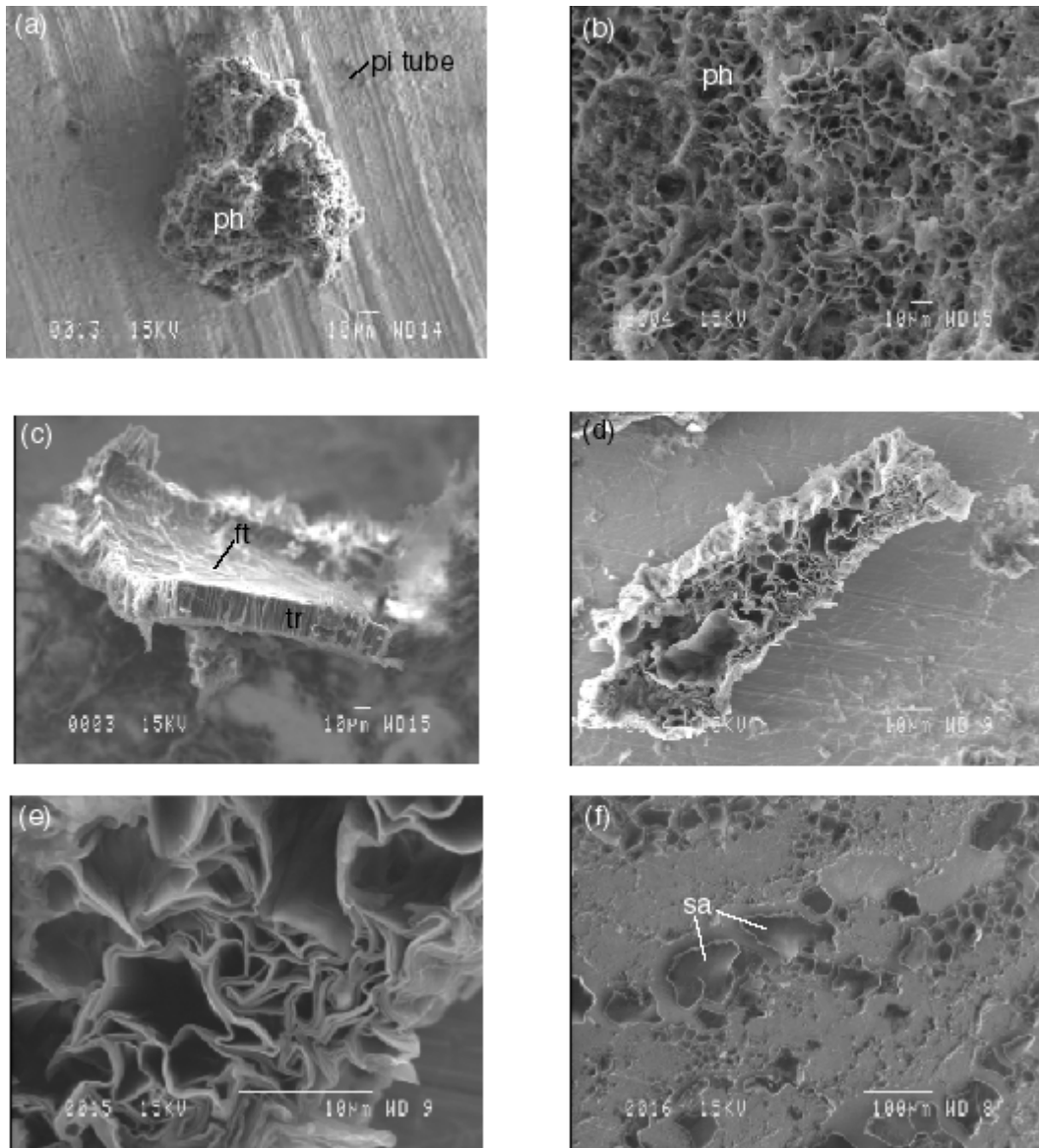


Figure 12 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 1.

(a) : Bout 1 (point froid) amas globuleux de phyllosilicates (ph) posé sur les paroi interne du tube (pi tube).

(b) et (c): Bout 2 (b) : réseau de phyllosilicates (ph) en nids d'abeilles ;

(c) : tapis de phyllosilicates décollé du tube et observable sur la tranche (tr), la face supérieure est la face initialement posée sur la paroi du tube (ft) ;

(d), (e) et (f) : Bout 3 ; (d) : fragment du tapis de phyllosilicates montrant leur réseau alvéolaire ; (e) : détail de (d) ; (f) : couche de silice amorphe (sa).

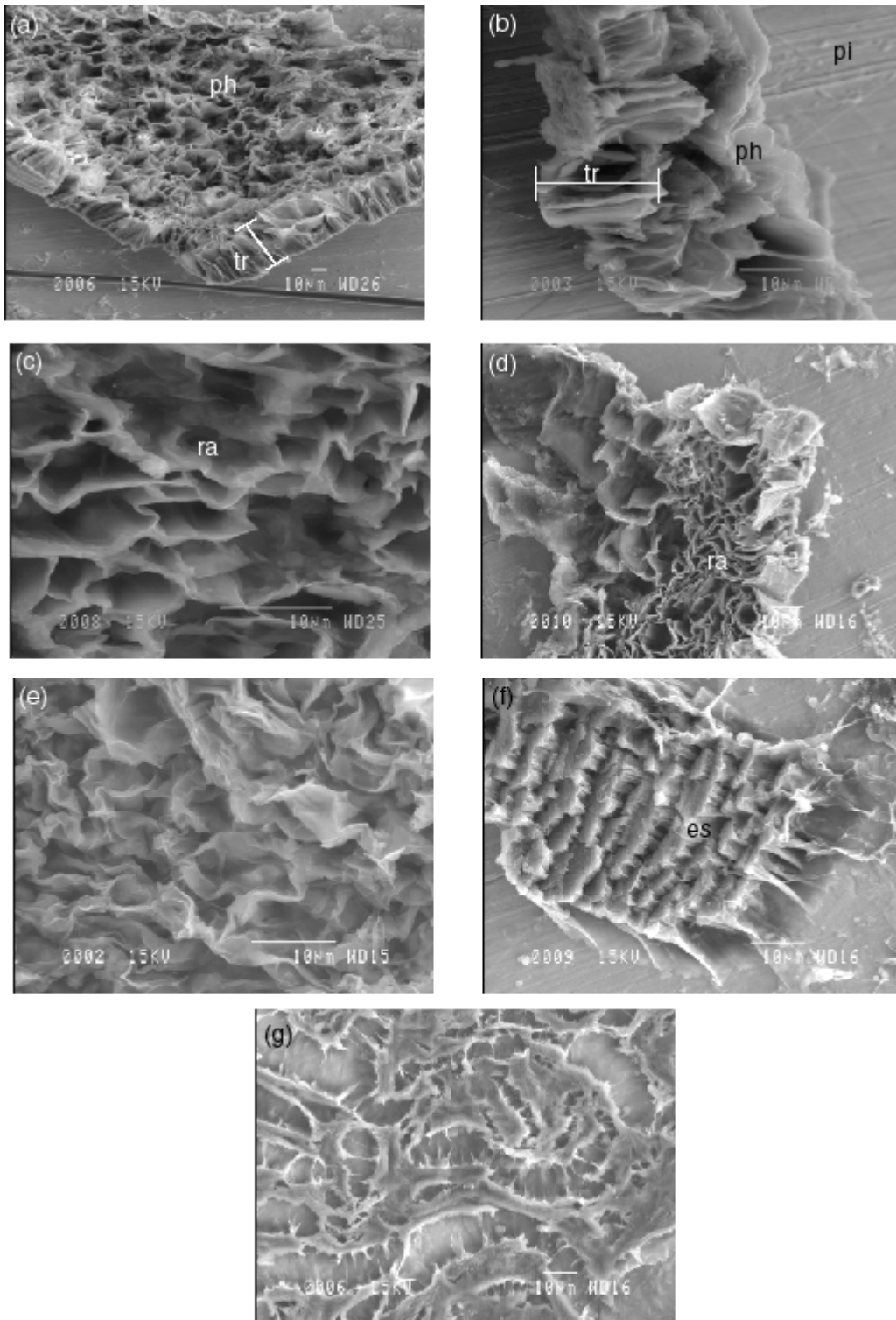


Figure 13 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 1.
(a), (b) et (c) : Bout 4 ; (a) et (b) : fragments du tapis de phyllosilicates (ph) dont on distingue la tranche (tr) ; (c) : réseau alvéolaire (ra) de phyllosilicates.
(d), (e), (f) et (g) : Bout 5 (Point chaud) ; (e) : voiles de phyllosilicates ; (f) : structure en marches d'escalier (es) ; (g) : réseau anastomosé de silice.

Les Figure 12b, d, et e, montrent des réseaux alvéolaires ou en nid d'abeilles caractéristiques des phyllosilicates, et plus particulièrement des smectites. Ces phyllosilicates cristallisent en tapis plus ou moins continus sur la paroi interne du tube. On peut en voir la tranche (Figure 12c) au profit d'un fragment de tapis décollé de la paroi du tube : ce tapis a une épaisseur de l'ordre de la dizaine de μm .

La partie chaude du tube (Bouts 4 et 5, Figure 13) montre aussi des structures typiques de phyllosilicates en alvéoles et en voiles, ainsi qu'une morphologie en marches d'escalier plus originale. Le tube présente donc, du point froid vers le point chaud, une succession de morphologie de phyllosilicates, d'abord rassemblés en amas, puis en tapis plus ou moins continu formé d'un réseau alvéolaire, et enfin en marches d'escalier. De la silice amorphe apparaît régulièrement.

2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)

La composition chimique des phases néoformées montre une évolution nette entre le point chaud et le point froid. Les analyses semi-quantitatives des minéraux cristallisés le long du tube sont reportées (Figure 14) dans un diagramme triangulaire Si – Al –Mg avec projection depuis H_2O ,

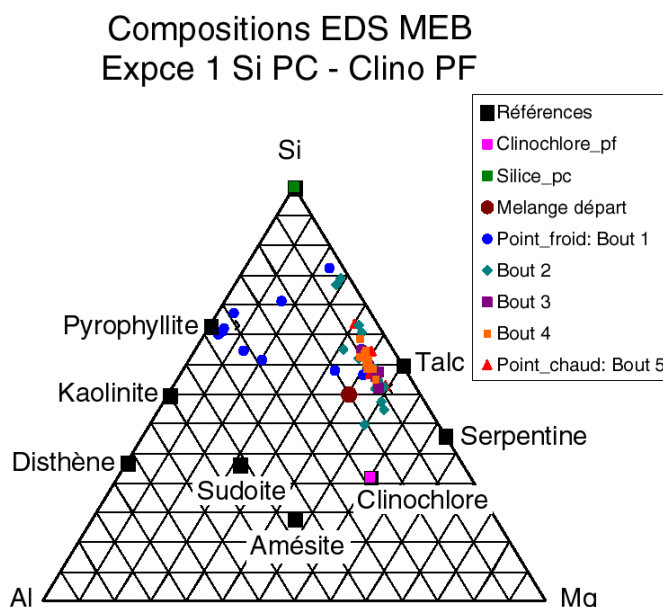


Figure 14 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H_2O) des minéraux précipités dans l'expérience 1 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.

Le premier résultat est l'absence de points dans le triangle serpentine – amésite – sudoite, où se situent les compositions chimiques des chlorites. Il n'y a donc pas eu de cristallisation de chlorites contrairement à nos attentes.

Nous voyons sur la Figure 14 deux groupes de compositions chimiques. Un premier groupe de points, mesuré uniquement au point froid du tube, se situe à proximité directe de la pyrophyllite. Toutefois les habitus de ces particules (Figure 12) ne semblent pas être ceux de la pyrophyllite. Le deuxième groupe de points représente les mesures du bout 2 jusqu'au point chaud du tube, soit plus de 10 centimètres. Ces points sont situés à proximité immédiate du talc, légèrement plus enrichis en aluminium. Les points ne recouvrent pas la position du talc, qui n'a probablement pas cristallisé. Les points situés au-dessus d'un joint pyrophyllite – talc vers le pôle Si s'expliquent par l'épaisseur traversée par le faisceau du MEB : dans le tube en place, plusieurs phases peuvent avoir cristallisé de façon superposée et ainsi la chimie mesurée n'est que le reflet d'un mélange entre deux pôles. Ici ces points sont le mélange des phyllosilicates cristallisés et des couches de silice amorphe (observées sur la Figure 12) qui se déposent sur les phyllosilicates au moment de la trempe.

Une étude de la chimie plus précise, car effectuée sur des particules isolées, a été menée par EDS au STEM sur les Bouts 1 et 5 (points chaud et froid, Figure 15).

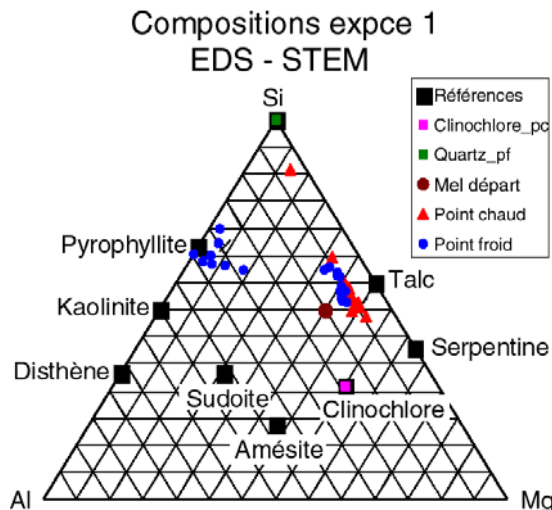


Figure 15 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H₂O) des minéraux précipités dans l'expérience 1. Analyses semi-quantitatives sur particules isolées au STEM.

Déarrassés de l'effet de « couches superposées », nous voyons une répartition très claire des phases cristallisant dans le tube. Les compositions chimiques des minéraux cristallisés s'organisent sur le joint pyrophyllite – talc, en formant deux groupes distincts chacun proche de l'un de ces minéraux. Nous voyons que le point froid est presque dépourvu de magnésium (rapport Al/Mg moyen de l'ordre de 10), alors que le point chaud est pauvre en aluminium (rapport Mg/Al moyen de 5,5).

Ces compositions chimiques ne correspondent pas à des phases prédécrites dans ce système chimique à basse température. Ces points représentent donc soit des mélanges entre des phases connues, soit des phases particulières non décrites. Afin de déterminer les types de phases présentes, nous effectuons des diffractions des rayons X sur des fragments des différents morceaux du tube.

2.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

a - Les spectres de diffraction

L'étude par diffraction aux rayons X permet de déterminer la ou les famille(s) de phyllosilicates présente(s) dans les échantillons. Ici les diagrammes de diffraction présentent des formes tout à fait originales (Figure 16).

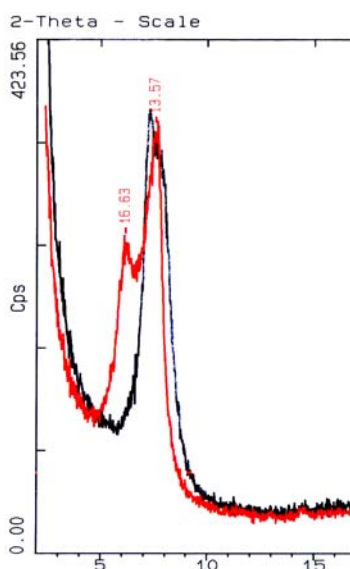


Figure 16 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le matériel du Bout 2 (proche du point froid) de l'expérience 1. Le trait noir représente le diagramme naturel, et le trait rouge le diagramme après traitement à l'éthylène glycol.

Le premier passage sans traitement (trait noir, Figure 16) montre un pic formé à 13,8 Å, ce qui indique une phase de type chlorite mais un peu basse (les chlorites diffractent plutôt vers 14 Å). Le passage à l'éthylène glycol (trait rouge, Figure 16) marque un dédoublement du pic : une partie se décale à 16,63 Å et une autre partie diminue à 13,57 Å. Ce dédoublement peut être interprété de deux manières : soit il y a un mélange de deux phases dont l'une gonfle à l'éthylène glycol et l'autre pas, soit c'est une phase seule ayant un comportement original.

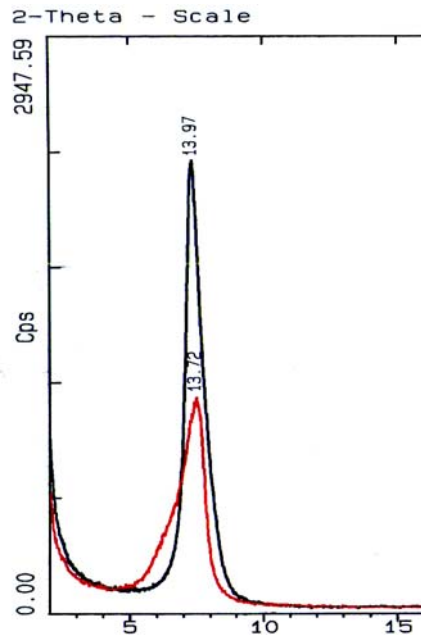


Figure 17 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur Bout 5 (point chaud) de l'expérience 1. Trait noir : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Au point chaud du tube (Bout 5, Figure 17), la phase diffracte à 13,97 Å, c'est à dire très proche d'une chlorite, mais nous observons lors du traitement à l'éthylène glycol un décalage d'une partie du pic, comme précédemment (Figure 16), provoquant cette fois-ci une dissymétrie de la base du pic.

Ces comportements à l'éthylène glycol suggèrent une ressemblance avec les comportements gonflants des smectites. L'absence dans notre système chimique d'éléments alcalins ou alcalino-terreux semble plaider en défaveur d'une phase smectitique, mais ce comportement timide de gonflement serait peut être justement explicable par l'absence d'alcalins dans l'interfoliaire, et par leur remplacement par des cations magnésiens dont les faibles capacités d'hydratation empêchent un gonflement franc et caractéristique des smectites à l'éthylène glycol. Pour lever cette indétermination, nous procédons à une saturation de l'échantillon par des ions Sr²⁺, provoquant alors l'échange avec tout autre ion présent dans l'interfoliaire. Si nous sommes en présence de smectites, le remplissage forcé par du strontium doit provoquer l'apparition des propriétés classiques de gonflement des smectites à l'éthylène glycol.

b - Les spectres après saturation au Sr(NO₃)₂

(i) - Protocole de saturation au Sr(NO₃)₂

Le matériel cristallisé sur le morceau de tube est passé aux ultrasons pour être décollé et mis en suspension dans de l'eau distillée. Cette suspension est mise en solution avec une solution à 10^{-2} M de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. La solution est laissée sous agitateur environ 12 heures afin que s'effectue l'échange cationique. La solution est alors filtrée par passage dans une seringue avec un diamètre de pores du filtre de $0,025 \mu\text{m}$. Le filtrat est jeté, et le filtre est passé aux ultrasons afin de récupérer la matière dans un peu d'eau distillée. Une lame de verre est préparée de façon classique, avant passage dans le diffractomètre.

(ii) - Spectres après échange cationique $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$

Nous voyons sur la Figure 18 que le spectre du Bout froid est très difficile à interpréter pour cause de manque de matière. Il nous semble distinguer une diffraction vers 15 \AA , ce qui traduirait la présence de smectites, mais ce spectre n'est pas suffisamment significatif pour conclure.

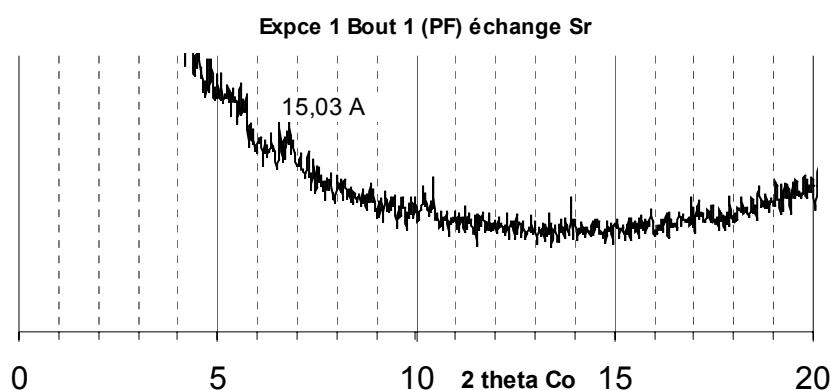


Figure 18 : Diagramme de DRX du Bout 1 (point froid), expérience 1 ; après remplissage cationique par le Sr^{2+} .

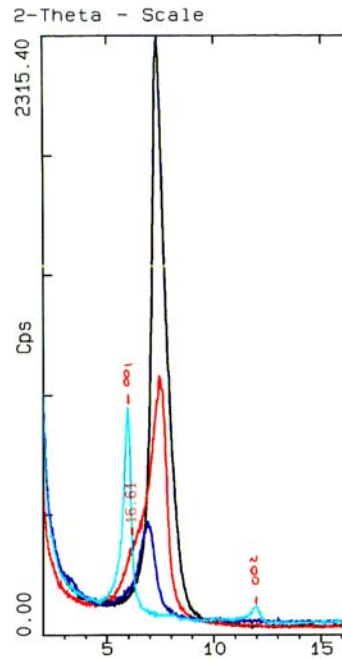


Figure 19 : Diagramme de DRX sur le Bout 5 (point chaud), expérience 1. Trait noir : naturel ; trait rouge après éthylène glycol ; trait bleu sombre : après saturation au SrCl₂ ; trait bleu ciel : après saturation au SrCl₂ puis traitement à l'éthylène glycol.

Sur la Figure 19 sont représentés les quatre spectres du Bout 5 (point chaud). Nous voyons qu'après saturation au strontium (trait bleu sombre), le pic se décale à 14,86 Å, soit une valeur caractéristique de smectites. Par ailleurs l'échantillon saturé en strontium, après traitement à l'éthylène glycol, montre un déplacement vers les petits angles (16,8 Å) typique également des smectites. Le dédoublement de pic a disparu.

Le comportement après échange cationique avec le Strontium est donc sans équivoque : nous avons donc bien à faire à des smectites. Le remplissage cationique par des cations uniquement magnésiens est une caractéristique qui n'est pas décrite dans le milieu naturel, ce qui semble compréhensible dans la mesure où aucun milieu naturel n'est réduit à une chimie de type Si-Al-Mg-H₂O comme nous l'avons ici. Nous pouvons donc considérer que nous avons forcé le remplissage par Mg²⁺ dans la mesure où il est ici le seul cation disponible hormis Si⁴⁺ et Al³⁺. Cette observation semble appuyer l'idée d'une description des smectites sous forme de combinaison linéaire de plusieurs pôles purs, on aurait formé ici le(s) pôle(s) théorique(s) purement magnésiens.

Ces smectites ont toutefois une composition variable entre les points chaud et froid (Figure 14 et Figure 15). Même dans un système chimique aussi simple que celui

présenté ici, le gradient de température semble provoquer la cristallisation de deux smectites magnésiennes différentes au point froid et dans le reste du tube. Afin de distinguer les différences entre ces deux types de smectites magnésiennes, il nous faut en déterminer précisément la structure cristallographique. Cette détermination se fait par DRX de la raie 060 et par diffraction au MET.

2.4 - Cristallographie par diffraction des RX et par diffraction électronique

a - Position de la raie 060

La détermination de la position de la raie 060 des smectites permet de faire la distinction entre les smectites dioctaédriques et les smectites trioctaédriques. L'obtention d'un spectre de DRX sur la raie 060 nécessite d'avoir un échantillon sous forme de poudre désorientée. L'acquisition d'un tel échantillon est très difficile dans notre cas, puisque la quantité de matière disponible est très faible pour chaque échantillon. Il n'a été possible d'obtenir un spectre que dans l'échantillon contenant le plus de matériel, c'est à dire le Bout 4. Le spectre est présenté ci-dessous sur la Figure 20.

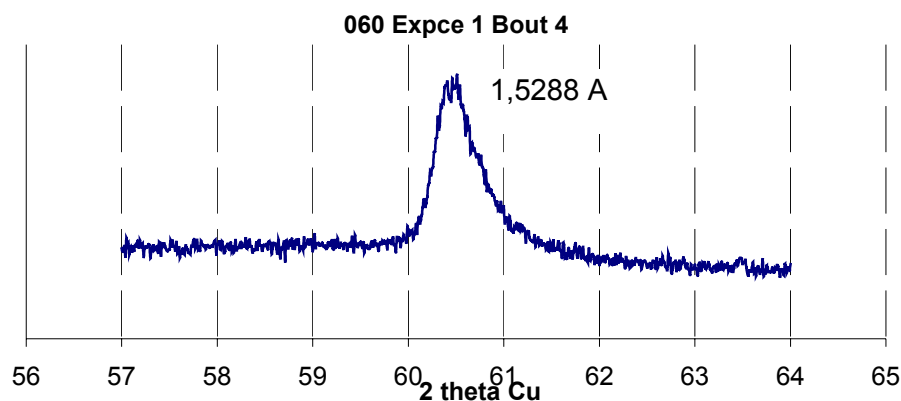


Figure 20 : Spectre DRX de la raie 060 des smectites du Bout 4.

Nous voyons une diffraction de la raie 060 à environ 1,53 Å (Figure 20), ce qui est caractéristique, pour les smectites, d'une phase trioctaédrique (Brindley et Brown, 1980).

b - Diffraction électronique

Les Bouts 1 et 5, respectivement points froid et chaud du tube, ont été observés en diffraction électronique. Plusieurs clichés de diffraction semblables à celui présenté en

Figure 21 ont été effectués. Les mesures de distance $d(hkl)$ faites à partir de ces clichés sont présentés sur le Tableau 9.

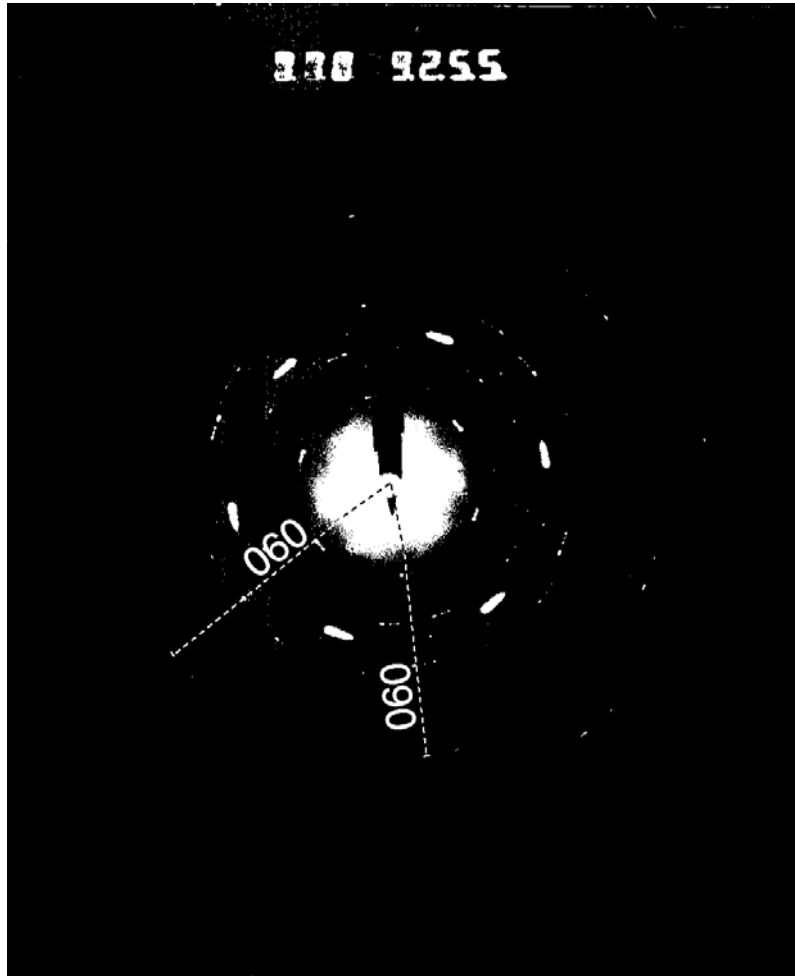


Figure 21 : Cliché de diffraction électronique du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 1, montrant une structure de smectite trioctaédrique.

Tableau 9 : Mesures obtenues sur les clichés de diffraction électronique.

Numéro du cliché	Position de l'échantillon dans le tube	d (hkl) Å	Raie mesurée
9559	Bout 1 – Point froid	1,49	060
9553	Bout 1 – Point froid	1,52	060
9557	Bout 1 – Point froid	1,53	060
9554	Bout 1 – Point froid	1,52	060
9254	Bout 5 – Point chaud	1,53	060
9255	Bout 5 – Point chaud	1,53	060
9256	Bout 5 – Point chaud	1,54	060
9257	Bout 5 – Point chaud	1,54	060
9248	Bout 5 – Point chaud	1,54	060
9251	Bout 5 – Point chaud	1,53	060
9253	Bout 5 – Point chaud	1,53	060

La diffraction électronique effectuée au microscope électronique à transmission présente une distance caractéristique de 1,53 à 1,54 Å attribuée à la raie 060 au point chaud. C'est une mesure caractéristique d'une smectite trioctaédrique. Au point froid par contre, on voit la coexistence d'une phase trioctaédrique avec une distance de 1,52 à 1,53 Å, et d'une smectite dioctaédrique avec une distance de 1,49 Å. Cela est cohérent avec les analyses chimiques montrant que le point froid possède deux populations de minéraux, une proche de la pyrophyllite, qui serait donc la smectite dioctaédrique, et une proche du talc, qui serait la smectite trioctaédrique.

A partir de ces données de structure, nous pouvons établir des formules structurales de ces smectites en s'appuyant sur les analyses EDS effectuées au MET. Les formules structurales pour les smectites sont calculées sur 22 oxygènes. Les formules structurales de smectites issues de ces calculs sont présentées en Tableau 10. Les sites tétraédriques sont remplis par Si puis par Al à raison de 8 pour 8 sites; l'aluminium restant est mis en site octaédrique. Le site octaédrique est complété par les cations de magnésium jusqu'à remplir 2 ou 3 sites selon la nature de la smectite (di ou trioctaédrique).

Tableau 10 : Formules structurales de smectites calculées à partir des analyses MET couplées à des diffractions électroniques donnant la phase.

Bout du tube	Phase	Numéro de l'analyse chimique	Formule structurale
Bout 1 – Point froid	Smectite dioctaédrique	Exp 1-1_2	(Si _{7,6} Al _{0,4}) ^{IV} (Al _{2,97} Mg _{1,03}) ^{VI} Mg _{0,715}
Bout 1 – Point froid	Smectite dioctaédrique	Exp 1-1_9	(Si ₈) ^{IV} (Al _{3,63} Mg _{0,37}) ^{VI} Mg _{0,19}
Bout 1 – Point froid	Smectite dioctaédrique	Exp 1-1_10	(Si _{7,59} Al _{0,41}) ^{IV} (Al _{3,6} Mg _{0,4}) ^{VI} Mg _{0,26}
Bout 1 – Point froid	Smectite dioctaédrique	Exp 1-1_11	(Si _{7,56} Al _{0,38}) ^{IV} (Al _{3,79} Mg _{0,21}) ^{VI} Mg _{0,16}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_1	(Si _{7,49} Al _{0,51}) ^{IV} (Al _{0,44} Mg _{5,56}) ^{VI} Mg _{0,04}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_2	(Si _{7,11} Al _{0,89}) ^{IV} (Al _{0,11} Mg _{5,89}) ^{VI} Mg _{0,39}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_4	(Si _{7,12} Al _{0,88}) ^{IV} (Al _{0,2} Mg _{5,8}) ^{VI} Mg _{0,34}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_5	(Si _{7,08} Al _{0,92}) ^{IV} (Al _{0,32} Mg _{5,68}) ^{VI} Mg _{0,3}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_7	(Si _{7,25} Al _{0,75}) ^{IV} (Al _{0,18} Mg _{5,82}) ^{VI} Mg _{0,28}
Bout 5 – Point chaud	Smectite trioctaédrique	Exp 1-5_8	(Si _{7,35} Al _{0,65}) ^{IV} (Al _{0,24} Mg _{5,76}) ^{VI} Mg _{0,2}

Nous pouvons voir que les déficits de charges ne sont pas tout à fait nuls : les formules structurales donnent entre 43,49 et 44 charges positives suivant les cas. Les charges manquantes peuvent être attribuées à la diffusion des éléments légers (principalement K, Na et Mg) sous le faisceau que l'on a pu observer durant les analyses EDS au MET. Ainsi les analyses sont probablement sous-évaluées en magnésium, donc les formules structurales également.

Nous avons donc dans l'expérience 1 la répartition suivante de minéraux secondaires :

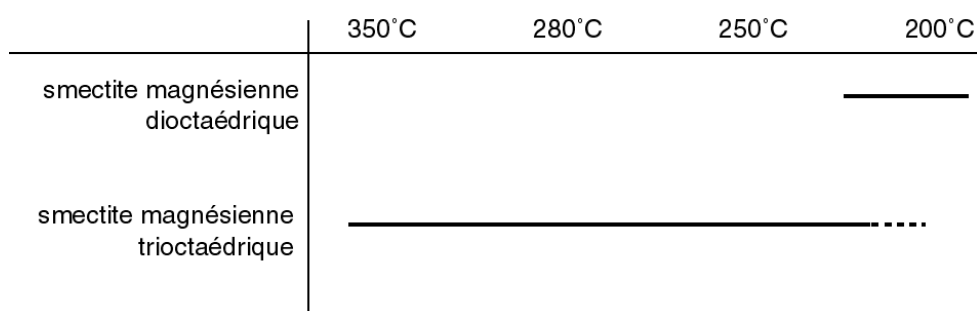


Figure 22 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 1.

3 - Résultats expérience 2 : gel de clinochlore au point chaud – silice au point froid

3.1 - Etude morphologique au MEB

L'étude morphologique montre deux types de formes cristallisées. D'une part on voit des minéraux présentant des formes caractéristiques des phyllosilicates cristallisés en tapis plus ou moins continus (Figure 23a et b ; Figure 24). Ces phyllosilicates, présents dans toutes les zones du tube, représentent la phase majoritaire. D'autre part nous pouvons observer ponctuellement, surtout dans la partie froide du tube, quelques cristaux automorphes de quartz présentant parfois des figures de dissolution (Figure 23c et e). Dans la partie chaude du tube, les phyllosilicates sont présents en tapis quasi-continu (Figure 24a, c, d, e) ou sous forme de structure en rose (Figure 24b). On peut voir, au profit de zones décollées de la paroi interne du tube, que l'épaisseur de ce tapis de phyllosilicates est d'une dizaine de μm , comme dans l'expérience 1.

On rencontre également une couche discontinue de produits issus de la trempe de l'autoclave lors de sa sortie du four (Figure 23d). C'est de la silice amorphe, de la même façon que dans l'expérience 1 (Figure 12f).

On rencontre ainsi des phyllosilicates tout le long du tube, et quelques cristaux de quartz éparpillés surtout dans la partie froide du tube. La présence de quartz, même si elle est rare, est une différence importante avec l'expérience miroir décrite précédemment.

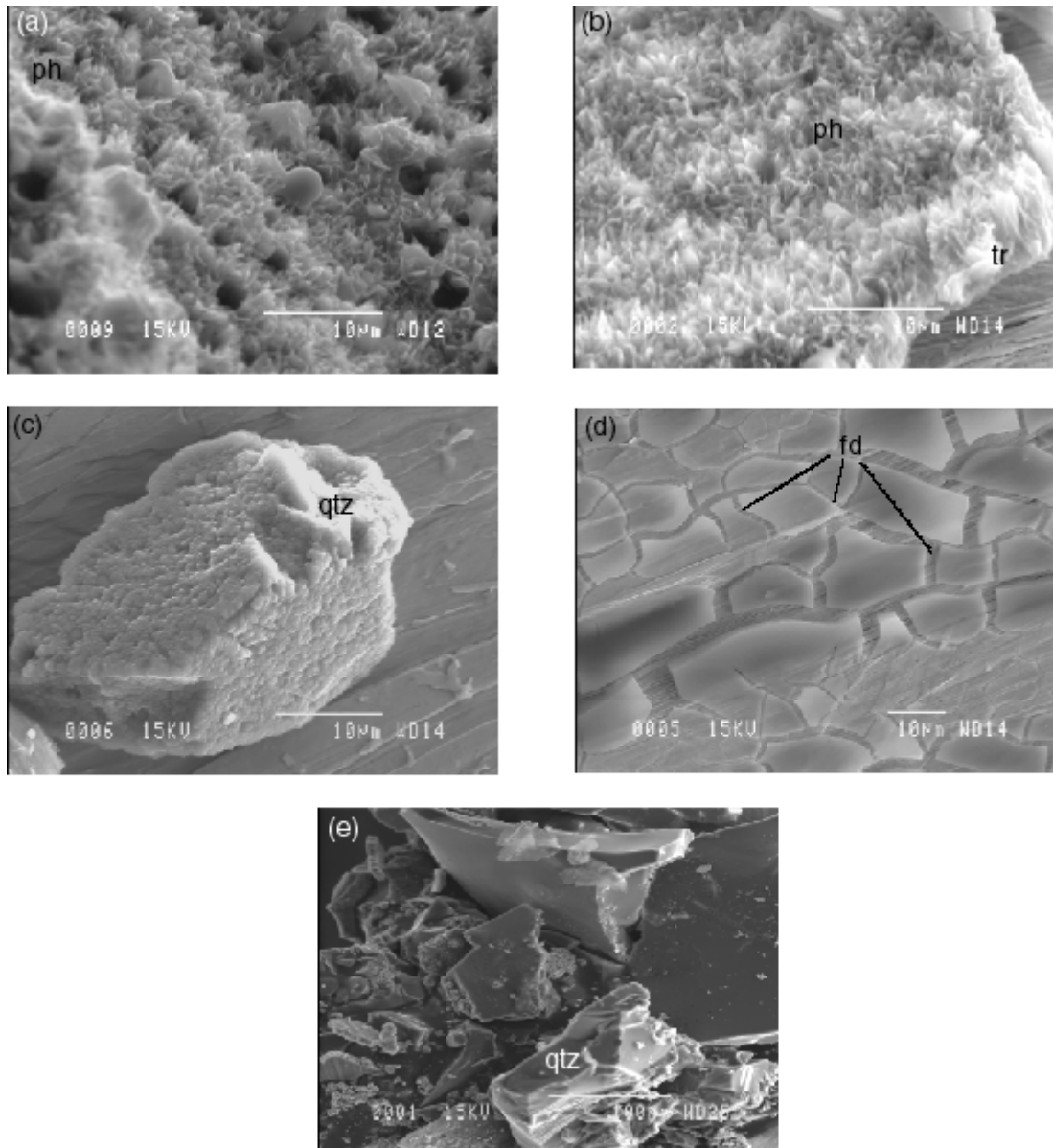


Figure 23 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 2.

- (a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) (a) :tapis de phyllosilicates (ph) ;
 (b) : tapis de phyllosilicates dont on voit la tranche (tr) ;(c) : grain de quartz isolé ;
 (d) : silice amorphe issue de la trempe découpée par de nombreuses fentes de dessiccation (fd)
 (e) : Bout 2 : quelques grains de quartz isolés, la phase majoritaire est le phyllosilicate disposé
 en tapis sur la paroi interne du tube, comme sur les photos (a) et (b).**

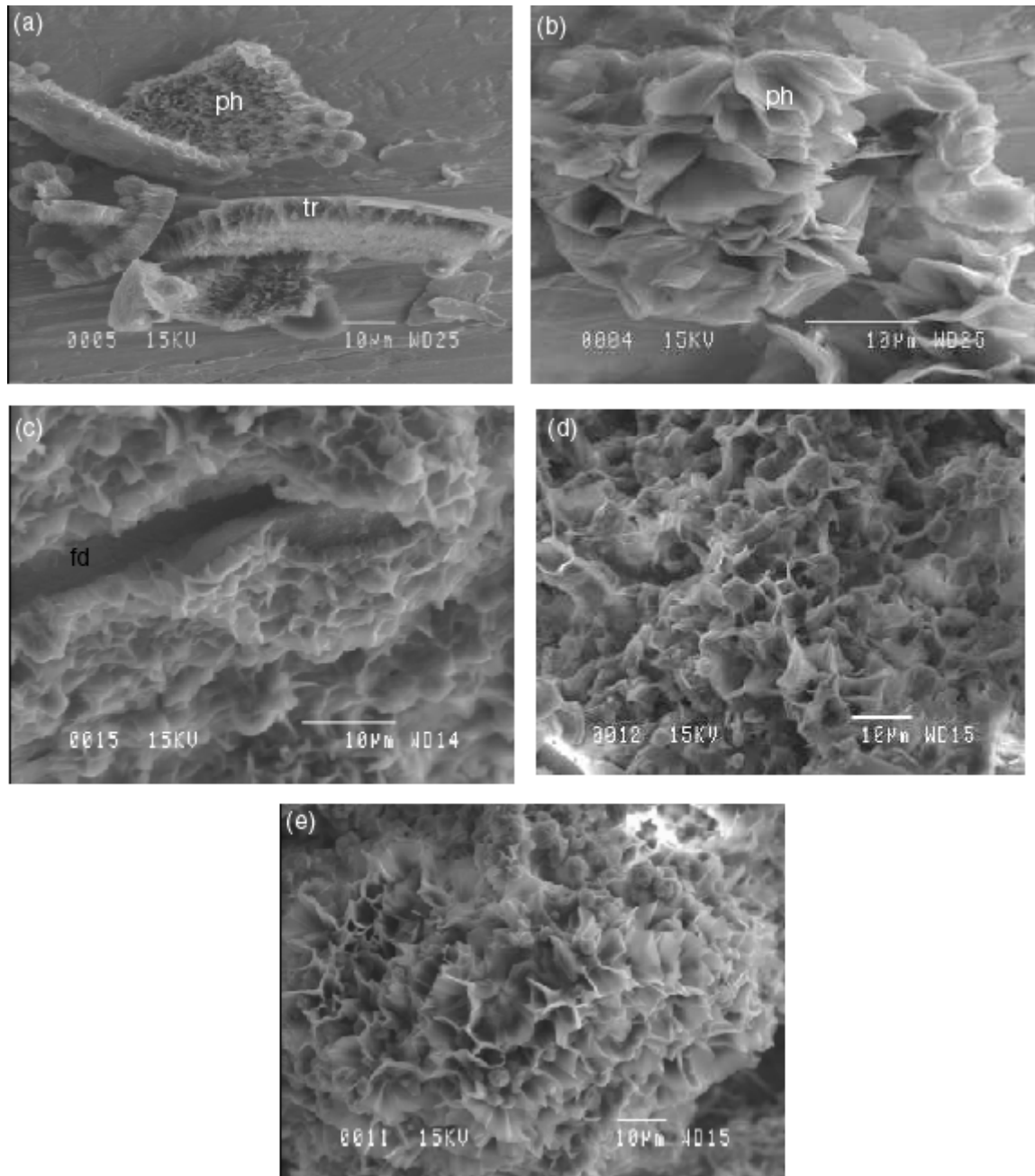


Figure 24 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 2.

(a) : Bout 3 : fragments de tapis de phyllosilicates (ph) décollés de la paroi interne du tube.

(b) : Bout 4 : phyllosilicates en rose des sables.

(c), (d) et (e) : Bout 5 (point chaud) ; (c) : tapis de phyllosilicates présentant des fentes de dessiccation (fd) ; (d) et (e) : phyllosilicates.

3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)

La chimie des phases cristallisées montre une évolution nette entre le point chaud et le point froid. La Figure 25 montre, dans un diagramme triangulaire de composition Si – Al – Mg avec projection depuis H₂O, la composition chimique semi-quantitative des minéraux cristallisés le long du tube en fonction du morceau sur lequel ils ont été identifiés. Ces mesures ont été effectuées au MEB.

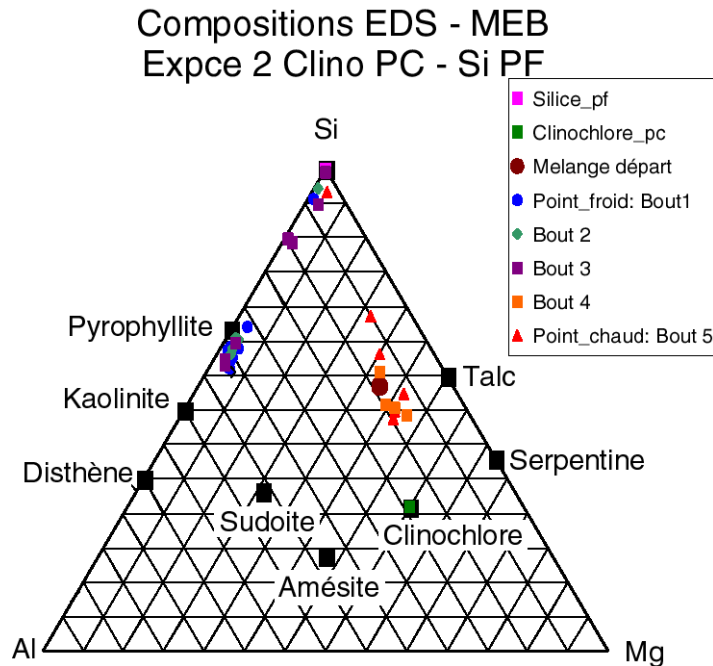


Figure 25 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H₂O) des minéraux précipités dans l'expérience 2 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.

La similitude des mesures avec l'expérience précédente est frappante. De la même façon que dans l'expérience 1, on n'observe pas la présence de points dans le triangle de composition chimique des chlorites. Nous voyons cependant sur cette Figure 25 trois groupes de compositions chimiques. Un premier groupe de points, mesuré du point froid du tube jusqu'au milieu du tube (Bout 3), se situe à proximité directe de la pyrophyllite. Le deuxième groupe de points représente les mesures des bouts 4 et 5 c'est à dire la partie chaude du tube. Ces points sont situés à proximité immédiate du talc, légèrement plus enrichis en aluminium. Comme dans l'expérience 1, nous voyons sur la Figure 25 que les points ne recouvrent pas la position du talc, qui n'a probablement pas cristallisé. Le troisième groupe est très proche de la silice pure. On peut remarquer qu'il y a des points de mesure dans ce groupe provenant de tous les morceaux du tube. L'observation de cristaux automorphes au MEB correspondant à

ces mesures de silice presque pure confirme la cristallisation d'une phase siliceuse (probablement du quartz) tout le long du tube.

Il ne faut cependant pas oublier que des couches de silice amorphe (observées sur la Figure 23) se déposent sur les phyllosilicates au moment de la trempe. Tous les points de mesure allant vers le pôle silicium ne sont donc pas forcément représentatifs d'une phase siliceuse cristallisée.

Une étude de la chimie plus précise, car effectuée sur des particules isolées, a été menée par EDS au STEM. Seuls les Bouts 1 et 5, correspondant respectivement aux points froid et chaud, ont été analysés. La Figure 26 montre ces analyses.

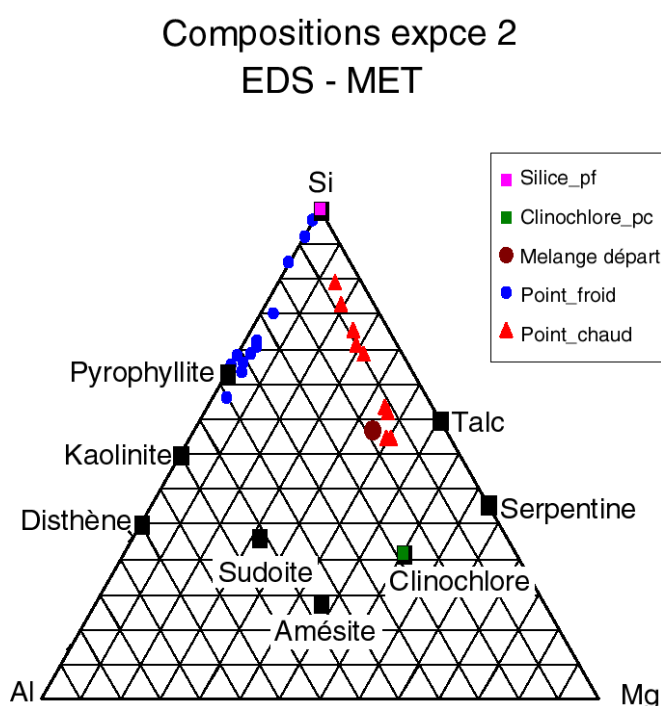


Figure 26 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H_2O) des minéraux précipités dans l'expérience 2. Analyses semi-quantitatives au STEM.

Nous retrouvons une répartition très claire des phases cristallisant dans le tube. Les compositions en deux groupes, l'un proche de la pyrophyllite, et l'autre du talc, de la même façon que dans l'expérience 1. Il y a par contre une tendance à partir de ces deux groupes de points vers le pôle silicium de façon nette et importante, qui ne s'exprimait pas dans l'expérience précédente.

Il semble donc y avoir trois phases dans ce tube : deux phases proches de celles rencontrées dans l'expérience 1 (des smectites magnésiennes, l'une riche en magnésium et l'autre très alumineuse), et une phase siliceuse.

3.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

La détermination de ces phases se fait grâce à la diffraction des rayons X. On retrouve sur ces diagrammes de diffraction des comportements originaux déjà décrits dans l'expérience 1.

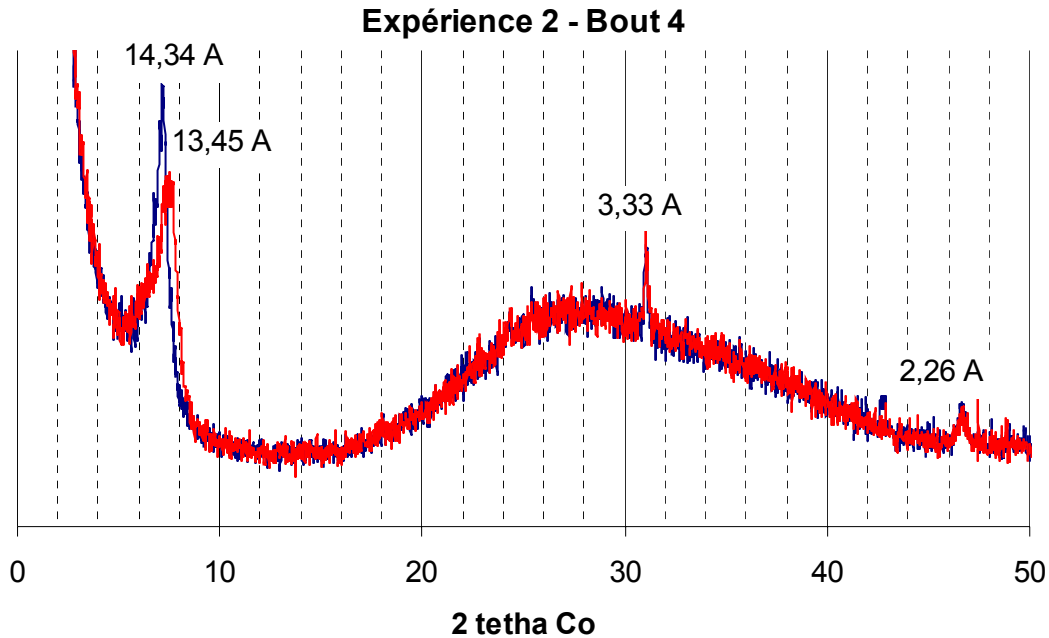


Figure 27: Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 4 de l'expérience 2. Trait noir : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Ainsi sur la Figure 27, l'échantillon naturel (trait bleu) diffracte très nettement à 14,34 Å, qui pourrait par exemple être caractéristique d'une chlorite. On peut toutefois noter que ce pic est dissymétrique. Un deuxième pic de diffraction apparaît à 3,33 Å, caractérisant la présence de quartz comme nous l'avons vu au MEB (Figure 23). Après traitement à l'éthylène-glycol (trait rouge), le pic du quartz reste à 3,33 Å ; par contre le pic à 14,43 Å subit deux transformations : le pic se décale vers les grands angles, à 13,45 Å, et sa base devient encore plus dissymétrique. De la même façon que dans l'expérience 1 (Figure 17), une partie seulement du pic a tendance à exprimer un gonflement de la structure lors du traitement à l'éthylène glycol.

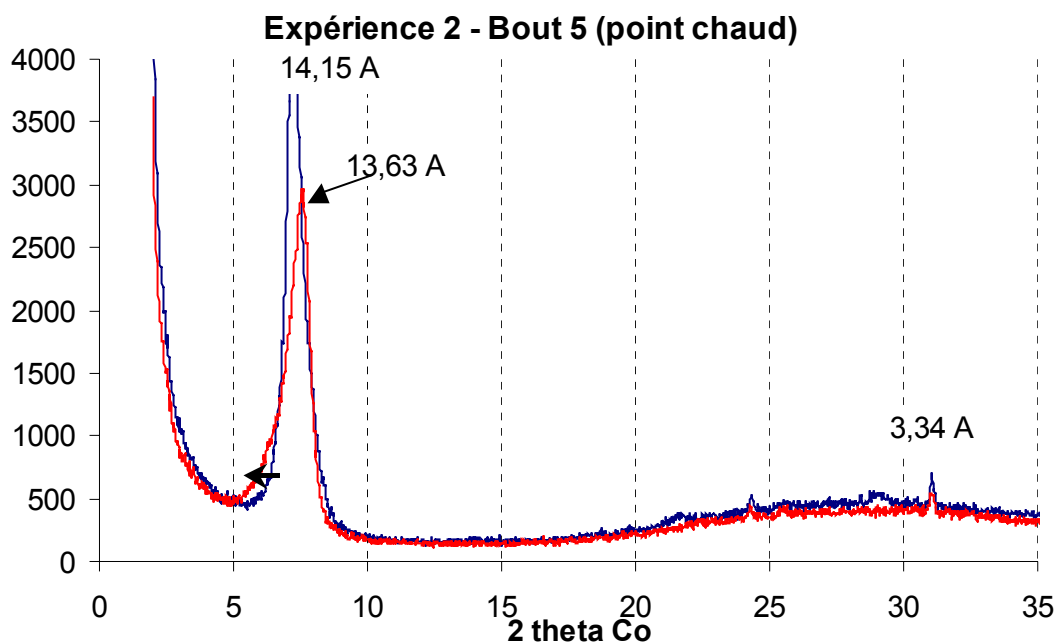


Figure 28: Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 2. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Nous retrouvons le même type de comportement au point chaud (Figure 28) pour la phase « semi-gonflante » ; par ailleurs il y a aussi un peu de quartz (faible pic à $3,34 \text{ \AA}$). On peut y voir le même type de phase que dans l'expérience 1 : des smectites magnésiennes avec un comportement particulier après traitement à l'éthylène glycol.

La détermination de la structure des smectites rencontrées dans le tube se fait grâce à la détermination de la raie 060. L'acquisition de ce diagramme présente les mêmes difficultés que précédemment, liées à la très faible quantité de matière disponible. Il n'a été possible d'obtenir un spectre que dans l'échantillon Bout 1, situé au point froid du tube. Le diagramme est présenté ci-dessous sur la Figure 29.

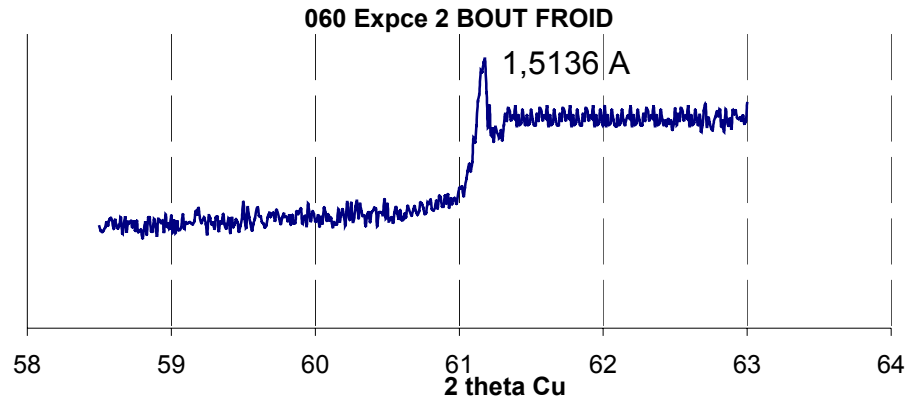


Figure 29 : Spectre DRX de la raie 060 des smectites du Bout 1 (Point froid) de l'expérience 2.

La diffraction de la raie 060 des smectites du point froid du tube se fait à environ 1,51 Å (Figure 29). La phase majoritaire cristallisant entre 200°C et 280°C est donc une smectite dioctaédrique (Brindley et Brown, 1980).

3.4 - Cristallographie par diffraction électronique

Les Bouts 1 et 5, respectivement points froid et chaud du tube, ont été soumis à la diffraction électronique. Plusieurs clichés de diffraction ont été effectués comme celui présenté en Figure 30 et effectué au point chaud (Bout 5) de l'expérience 2. Les mesures de distance $d(hkl)$ faites à partir de ces clichés sont présentées sur le Tableau 11.

Tableau 11 : Mesures obtenues sur les clichés de diffraction électronique, expérience 2.

Numéro du cliché	Position de l'échantillon dans le tube	$d(hkl)$ Å	Raie mesurée
9689	Bout 1 – Point froid	1,48	060
9692	Bout 5 – Point chaud	1,53	060
9694	Bout 5 – Point chaud	1,53	060

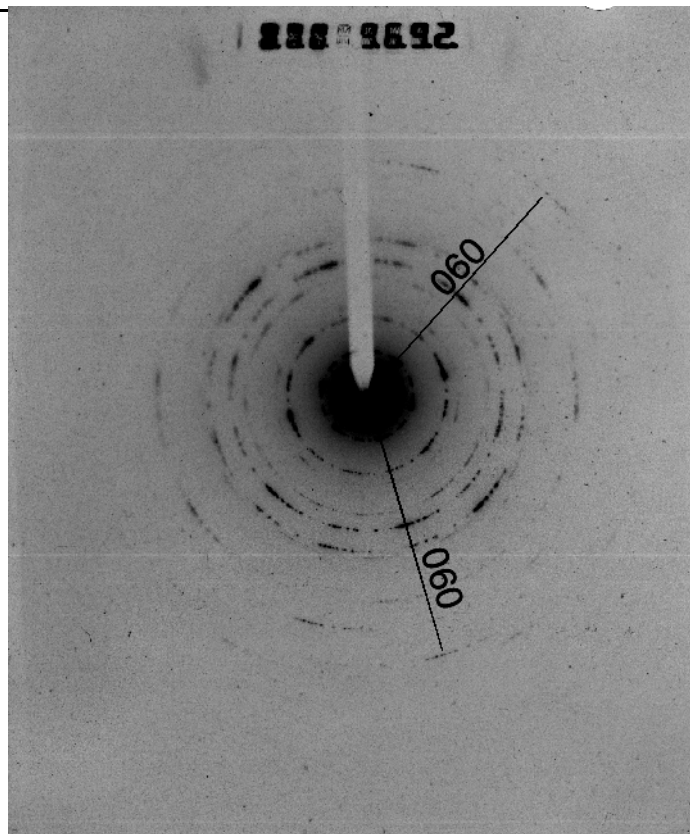


Figure 30 : Cliché de diffraction électronique du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 2, montrant une structure de smectite trioctaédrique.

La diffraction électronique effectuée au microscope électronique à transmission n'a donné que peu de mesures sur ces échantillons. Toutefois nous pouvons remarquer que les valeurs données en Tableau 11 sont cohérentes avec celles du Tableau 9. En effet au point froid nous rencontrons une smectite dioctaédrique (1,47 Å), et au point chaud des smectites trioctaédriques (> 1,53 Å).

Nous avons donc dans l'expérience 2 la répartition suivante de minéraux secondaires :

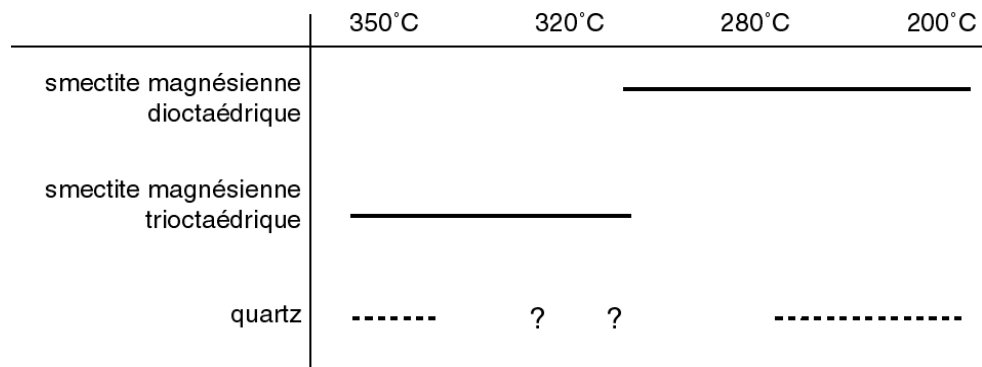


Figure 31 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 2.

Il est donc raisonnable de penser que nous avons à peu près la même séquence de cristallisation que dans l'expérience 1, mais un peu décalée vers le point chaud, et avec ici la présence rare de cristaux de quartz.

4 - Conclusion des expériences gel de clinochlore / silice amorphe

La similarité des séquences de cristallisation entre les deux expériences montre que les expériences sont réversibles : l'inversion des capsules sources entre deux expériences miroirs donne une séquence de cristallisation semblable. Ces expériences semblent donc avoir une signification thermodynamique réelle : les cristallisations dépendent de l'évolution des solubilités des minéraux avec la température et fournissent des renseignements sur les domaines de stabilité thermique des argiles di- et trioctaédriques dans le système chimique Si-Al-Mg. Nous pouvons donc considérer chaque point du tube comme caractéristique d'un équilibre entre les minéraux cristallisés, la solution et la température.

La séquence de cristallisation s'organise avec des smectites magnésiennes trioctaédriques au point chaud et des smectites magnésiennes dioctaédriques au point froid. Cette répartition des smectites en fonction de la température se retrouve dans les cristallisations observées à proximité des containers de stockage des déchets radioactifs (Jullien et Pozo, 1997).

Toutefois la répartition des smectites dans le champ de composition entre la smectite dioctaédrique magnésienne et la smectite trioctaédrique magnésienne n'est pas continue, comme on peut le voir sur la Figure 14 et la Figure 15. Ainsi la solution solide entre les pôles di- et trioctaédriques ne s'exprime pas totalement, montrant l'existence d'un domaine d'immiscibilité correspondant à un solvus au changement de phase : $3 \text{ Mg} + \text{smectite di-} \leftrightarrow \text{smectite trioctaédrique} + 2 \text{ Al}$. Une telle solution solide

incomplète est cohérente avec les résultats expérimentaux de Grauby et al. (1993) qui montrent pour la série beidellite-saponite qu'il y a un solvus entre ces deux pôles.

L'absence de chlorites cristallisées dans ces expériences montre qu'il est plus facile ici de former des smectites plutôt que l'assemblage chimiquement équivalent chlorite + quartz. Ceci peut être dû soit à un contrôle de la nucléation par des facteurs cinétiques favorisant les smectites, soit par stabilité thermodynamique favorable des smectites.

5 - Résultats expérience 3 : gel de clinochlore au point chaud – kaolin au point froid

5.1 - Etude morphologique au MEB

Dans cette expérience, l'extrémité froide du tube (Bout 1) montre des morphologies sub-hexagonales s'organisant d'une manière très caractéristique des kaolinites (Figure 32a, b). C'est la phase majoritaire dans la zone froide. La kaolinite est accompagnée d'une autre phase phylliteuse se présentant sous forme de fins voiles (Figure 32c). Cette phase devient majoritaire du Bout 2 (Figure 32c, d, e, et Figure 33a, b et c) jusqu'au Bout 4 ; dans ces zones on rencontre rarement quelques kaolinites éparpillées. Au point chaud du tube, la kaolinite est absente, mais on rencontre toujours une phase phylliteuse. Toutefois cette phase semble changer de morphologie puisqu'elle se présente sous des formes de coussinets (Figure 33e). Ce serait peut-être une phase différente.

Les phyllosilicates changent de morphologie entre les zones froides et chaudes : sur la Figure 32, les phyllites se présentent sous forme de fins voiles ; sur la Figure 33a, b et c, les voiles se font plus grossiers ; jusqu'à se présenter sous forme de coussinets au point chaud sur la Figure 33d et e.

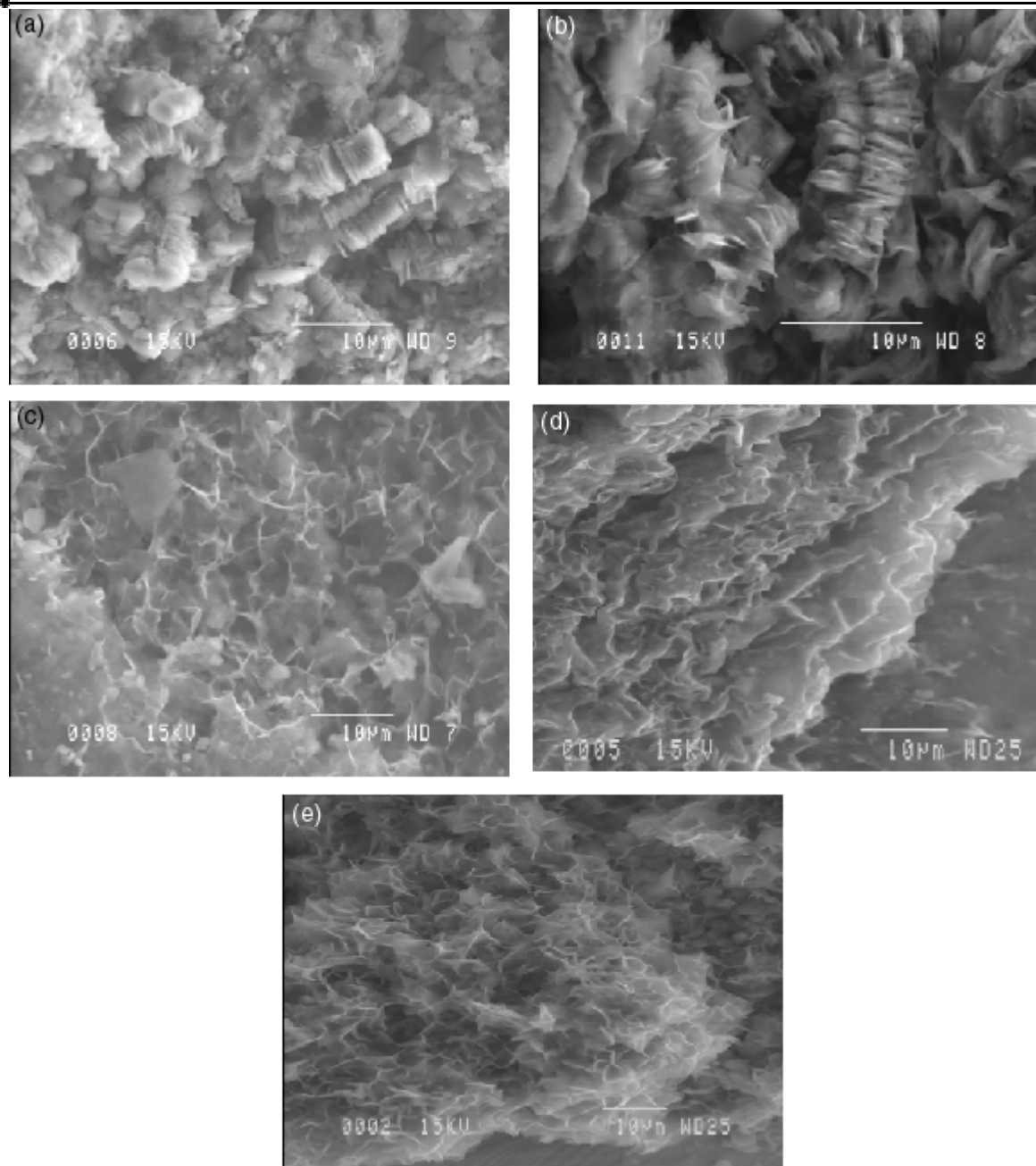


Figure 32 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 3.
(a), (b) et (c) : Bout 1 (point froid) ; (a) et (b) : cristaux pseudo-hexagonaux de kaolinite ;
(c) : tapis de phyllosilicates formant des voiles fins. (d) et (e) : Bout 2 : tapis de phyllosilicates.

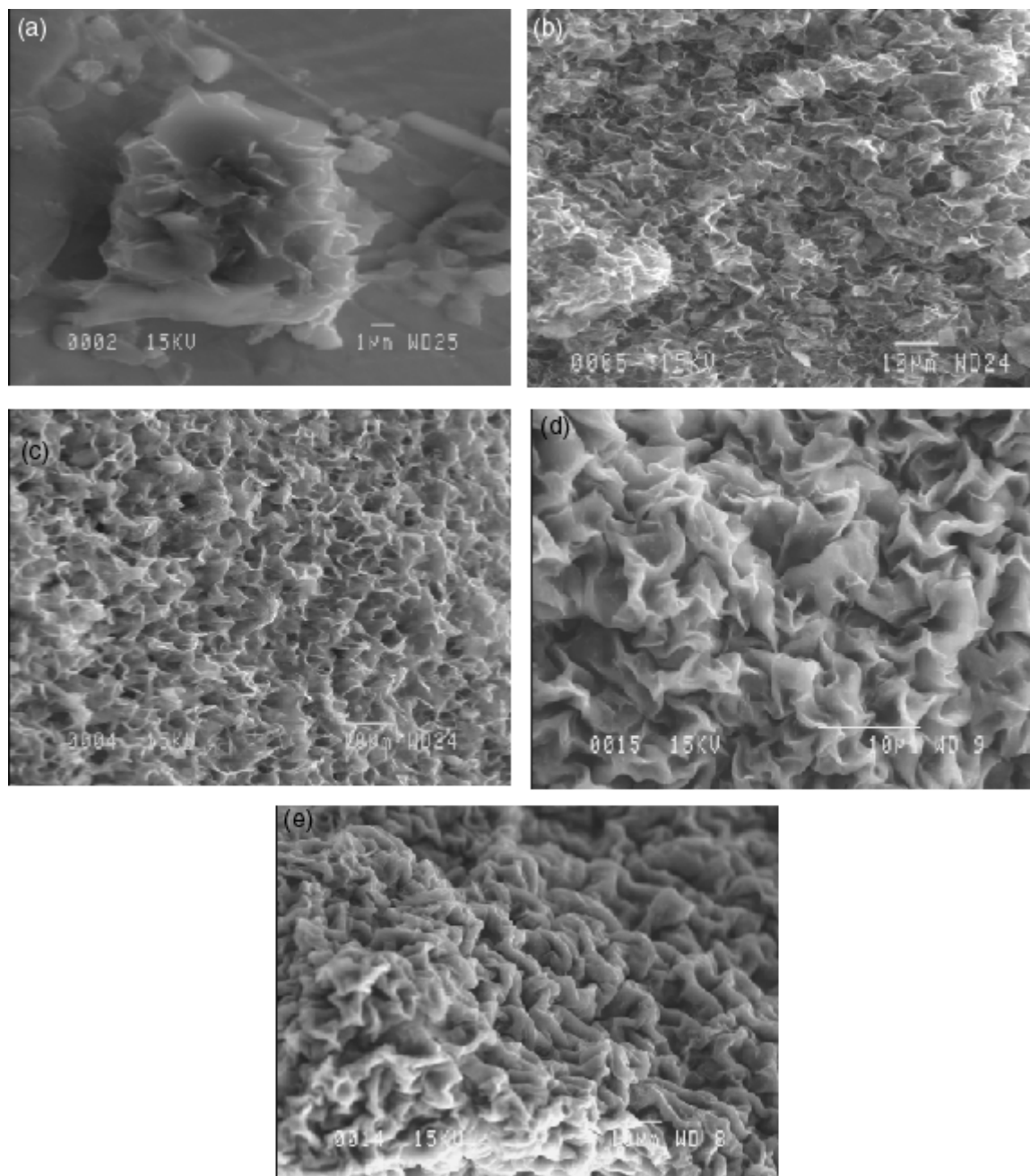


Figure 33 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 3.

(a) : Bout 3 : particule isolée de phyllosilicate.

(b) et (c) : Bout 4 : tapis de phyllosilicates en voiles.

(d) et (e) : Bout 5 (point chaud) : phyllosilicates en coussins.

5.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)

Les phases cristallisées présentent une chimie complexe. La Figure 34 montre les valeurs de composition chimique semi-quantitative obtenues au MEB dans les échantillons du tube.

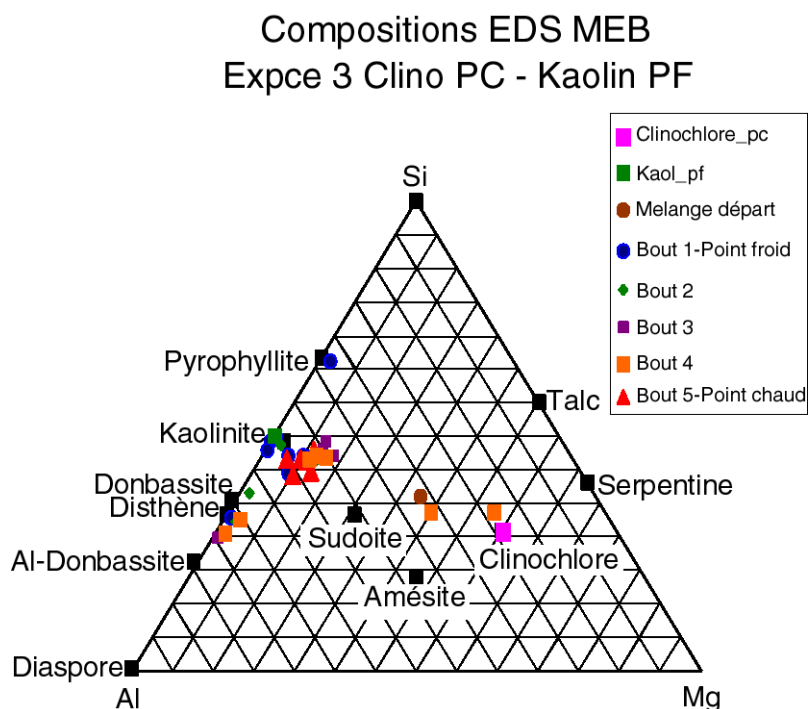


Figure 34 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H₂O) des minéraux précipités dans l'expérience 3 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.

Nous pouvons voir un premier groupe de points (Bout 1, point froid) situé sur la kaolinite, qui semblerait correspondre aux cristaux de kaolinite rencontrés dans le tube. Un deuxième groupe légèrement décalé vers la sudoite (Bouts 3 à 5 et quelques points du Bout 1), qui représenterait les phyllosilicates cristallisant dans la moitié chaude du tube.

Deux autres types de mesures peuvent être mis en évidence, bien qu'étant beaucoup moins représentés. Deux points issus du Bout 4 du tube tombent dans le triangle de composition des chlorites, suggérant qu'une phase de ce type cristallise de façon ponctuelle. Un petit groupe de points quant à lui, issu des mesures des Bouts 1 à 4, se retrouve à proximité immédiate du disthène de formule SiAl₂O₅, légèrement plus alumineux que celui-ci. Cette mesure semble étonnante par sa forte teneur en aluminium et sa pauvreté en magnésium. Dans la mesure où aucune morphologie typique d'un silicate d'alumine de formule SiAl₂O₅ n'a été identifiée au MEB, ces mesures pourraient être interprétées comme un mélange entre le phyllosilicate proche

de la kaolinite et une phase purement alumineuse de type gibbsite ou diaspore par exemple.

Des analyses chimiques sur particules isolées n'ont pu être effectuées que sur le Bout 5 (point chaud), remettant à l'étude des DRX l'interprétation de ces points situés sous le disthène.

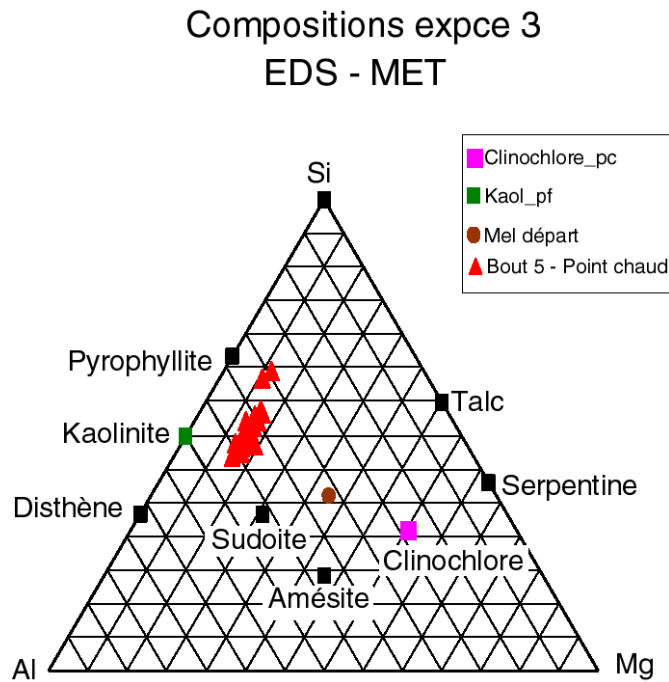


Figure 35 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H₂O) des minéraux précipités dans l'expérience 3. Analyses semi-quantitatives au STEM.

L'étude de la Figure 35 montrant les analyses chimiques effectuées sur le Bout 5 au MET permet de voir de façon très nette que le phyllosilicate cristallisant au point chaud se distingue totalement de la kaolinite. Il y a donc bien un phyllosilicate de composition à peu près intermédiaire entre la pyrophyllite et la sudoite qui cristallise sur les Bouts 4 et 5, voire sur le Bout 3 vu la position des points sur la Figure 34.

5.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

Les diagrammes de DRX montrent une évolution du point froid vers le point chaud.

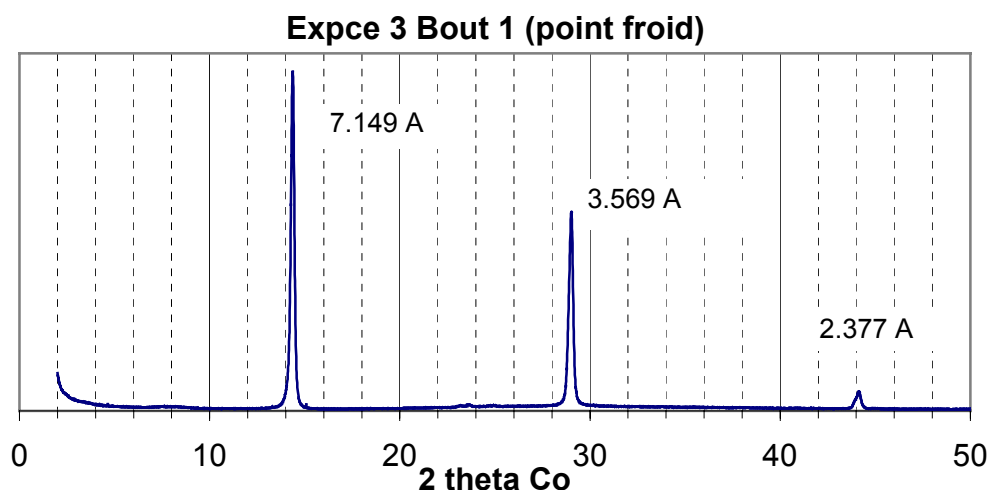


Figure 36 : Diagramme de DRX au point froid de l'expérience 3.

Nous voyons sur la Figure 36 qu'au point froid du tube, seule la présence très majoritaire de la kaolinite apparaît, malgré l'observation au MEB de phyllites associées.

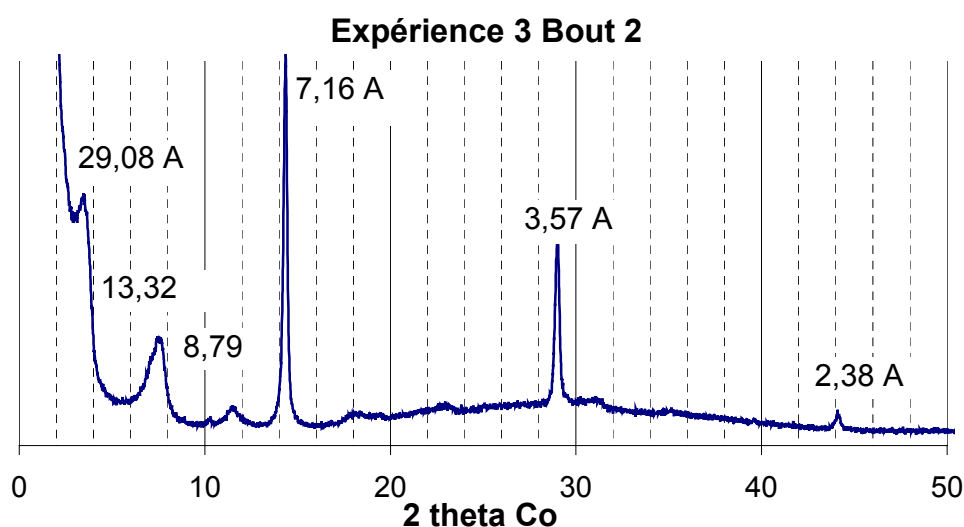


Figure 37 : Diagramme de DRX du bout 2 de l'expérience 3.

En allant vers le point chaud, nous voyons apparaître une nouvelle phase en plus de la kaolinite. La Figure 37 montre que le Bout 2 contient de la kaolinite (pics à 7,16 et 3,57 Å), ainsi qu'une autre phase diffractant vers les petits angles (29,08 Å). C'est un interstratifié composé d'une couche de smectite et d'une couche de chlorite : la corrensite. C'est cet interstratifié qui est présent tout le long de tube et qui a une composition intermédiaire entre pyrophyllite et sudoite.

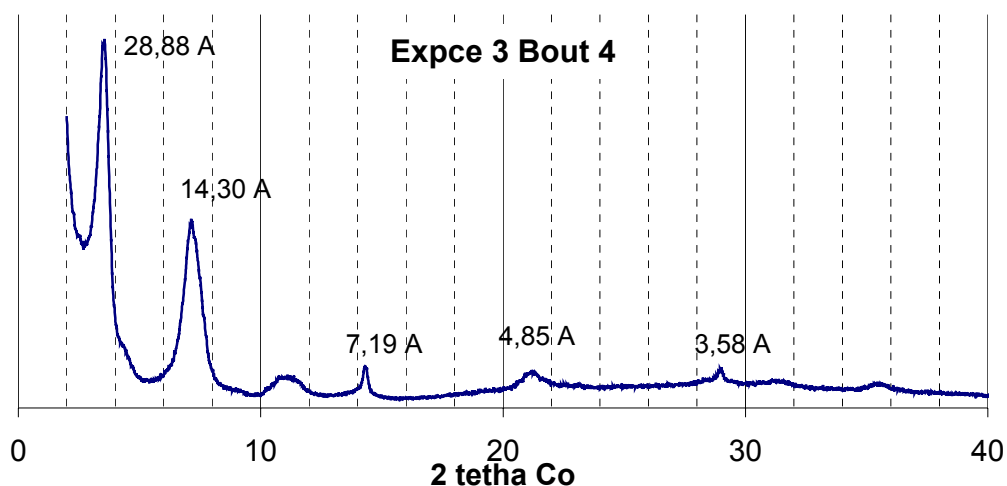


Figure 38 : Diagramme de DRX du Bout 4 de l'expérience 3.

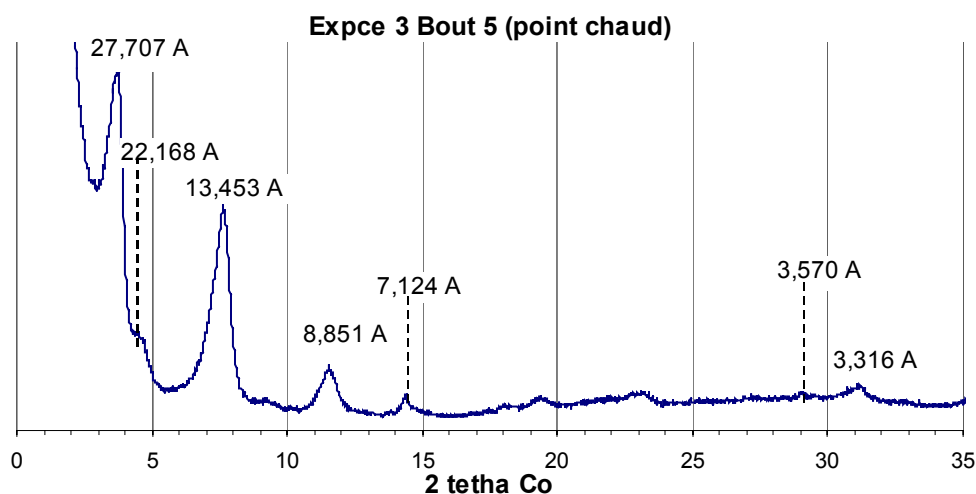


Figure 39 : Diagramme de DRX au point chaud de l'expérience 3.

Dans la partie chaude du tube (Figure 38 et Figure 39), on voit que c'est la phase corrensite qui devient nettement majoritaire. Il y a donc une évolution conjointe et inverse des proportions de kaolinite et de corrensite du point froid vers le point chaud.

La corrensite présente aux DRX un pic à 8,85 Å (Figure 39). Ce pic à 8,85 Å n'apparaît en modélisation par NEWMOD© (Reynolds, 1985) que dans le cas d'un empilement désordonné ($R=0$) de deux feuillets dioctaédriques dans la corrensite (Figure 40 et Figure 41).

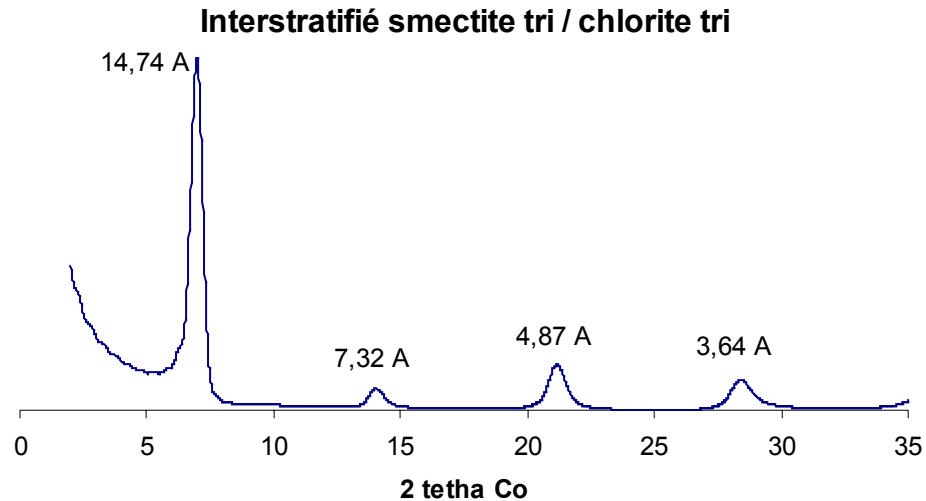


Figure 40 : Diagramme de diffraction des RX obtenu par NEWMOD© d'un interstratifié désordonné ($R=0$) smectite trioctaédrique / chlorite trioctaédrique.

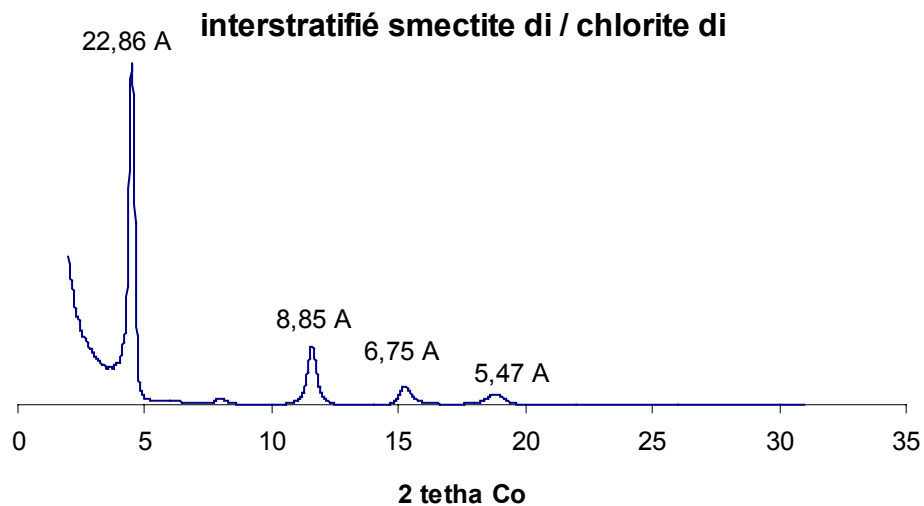


Figure 41 : Diagramme de diffraction des RX obtenu par NEWMOD© d'un interstratifié désordonné ($R=0$) smectite dioctaédrique / chlorite dioctaédrique.

Il faudrait donc que la corrensité soit composée d'une smectite dioctaédrique et d'une chlorite dioctaédrique.

La Figure 42 donne les compositions chimiques des corrensités cristallisant dans cette expérience. On peut décomposer cette composition entre une contribution à 50 % des smectites magnésiennes et à 50 % des chlorites. Si nous choisissons un feuillet de smectite dioctaédrique, situé donc quelque part sur le joint beidellite magnésienne – montmorillonite magnésienne, nous voyons que la chlorite impliquée est forcément une chlorite très alumineuse (Figure 42), de type donbassite.

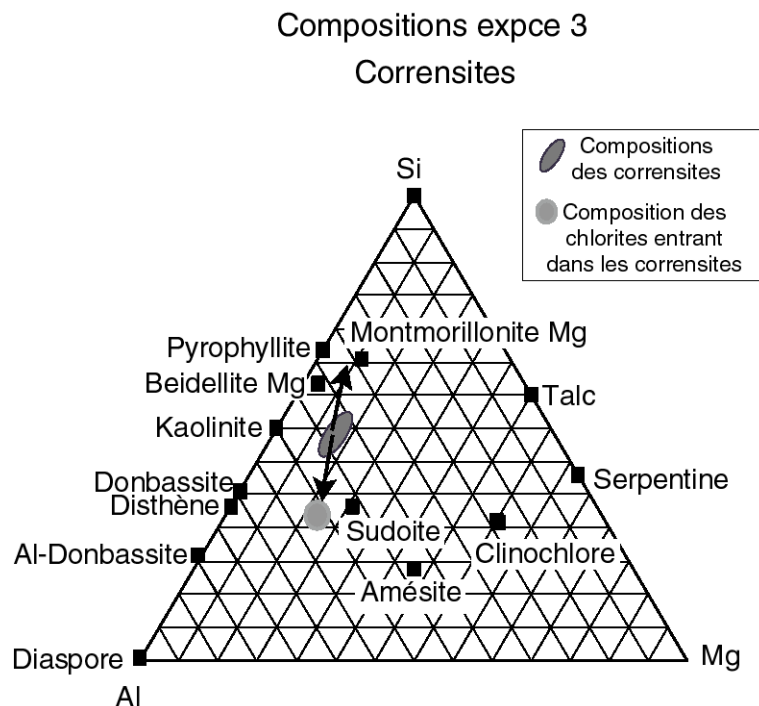


Figure 42 : Décomposition des compositions chimiques des corrensites cristallisant dans l'expérience 3 entre un feuillet smectite dioctaédrique et un feuillet chlorite.

Cette intervention de la donbassite dans les corrensites peut permettre d'expliquer les points d'analyses de la Figure 42 proches du disthène. En effet on n'observe pas de morphologies de silicates d'alumine au MEB ni de pics caractéristiques sur les DRX. De plus, les DRX ne sont pas incompatibles avec la présence de cristaux de chlorites, puisque les pics à 14 et 7 Å seraient masqués dans ceux de la corrensité. Ces analyses très alumineuses seraient donc de la donbassite.

De la même façon, les deux points vus dans le Bout 4 et situés dans le triangle des chlorites (Figure 42) semblent être des chlorites trioctaédriques. En effet leur analyse chimique est compatible et il n'y a pas d'autre pics de diffraction.

Nous obtenons donc comme séquence de cristallisation pour l'expérience 3 :

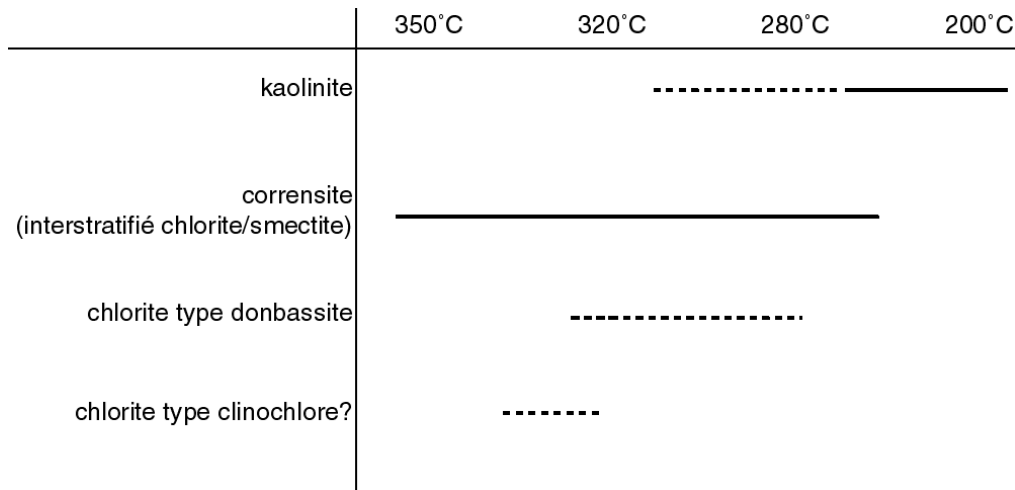


Figure 43 : Séquence de cristallisation de l'expérience 3.

6 - Résultats expérience 4 : kaolin au point chaud – gel de clinochlore au point froid

6.1 - Etude morphologique au MEB

Au point froid du tube (Bout 1), la paroi interne est totalement recouverte d'un épais tapis de kaolinites (Figure 44a). La kaolinite est la phase majoritaire jusqu'au milieu du tube. Ponctuellement on rencontre aussi au point froid des morphologies de phyllosilicates en plaques très fines et à composition de chlorites (Figure 44b). Dans le Bout 2, le recouvrement de la paroi par des tapis de kaolinites reste important, mais la proportion de phyllosilicates de type chlorite augmente sensiblement (Figure 44c). Ces phyllosilicates se rencontrent toujours plus nombreux dans le Bout 3 (Figure 44d), les kaolinites y sont présentes sous formes de tapis fragmentés. Dans la partie chaude du tube (Bouts 4 et 5), les kaolinites sont rares et éparpillées, et l'on rencontre surtout des phyllosilicates agglomérés (Figure 44e et f).

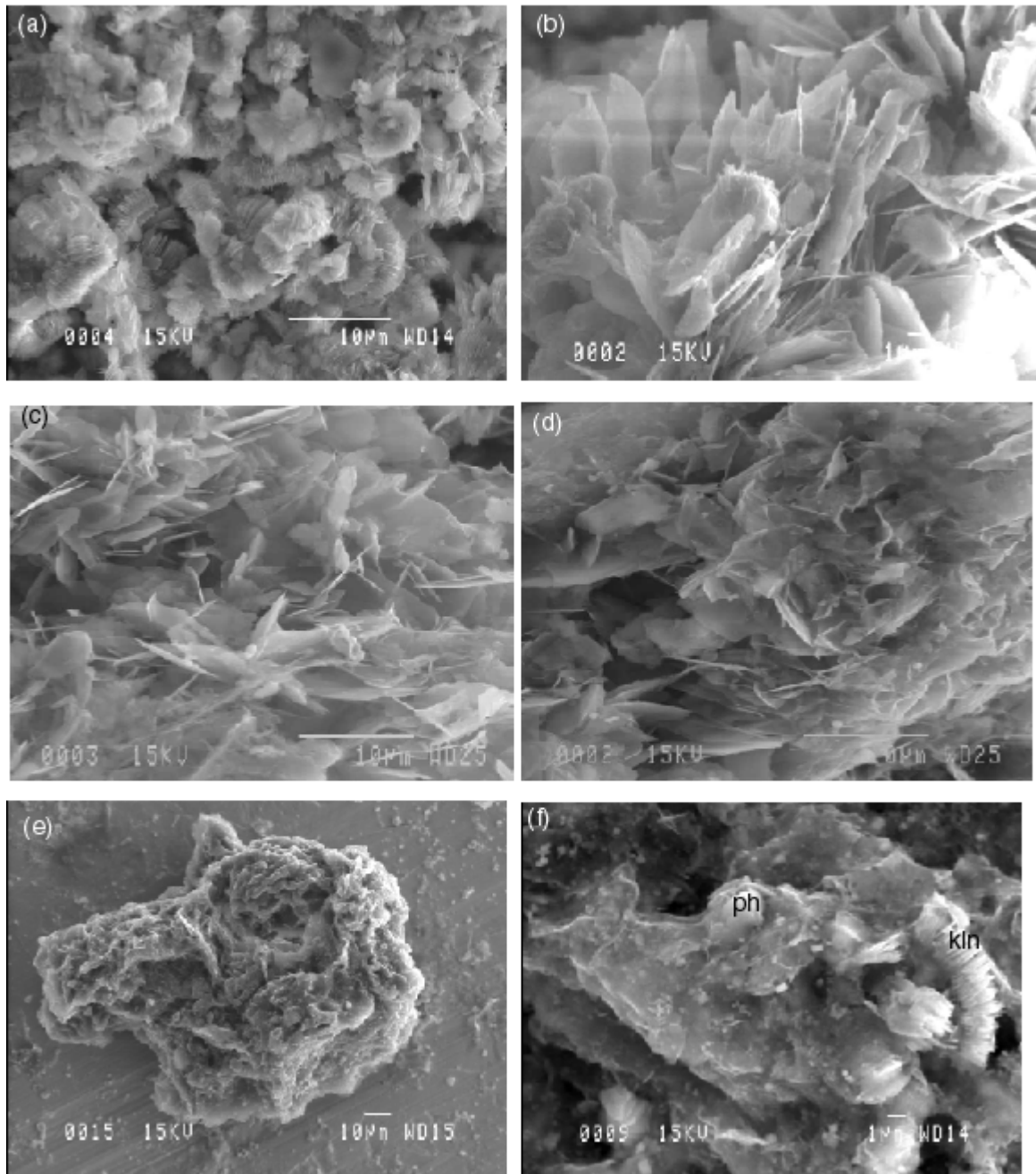


Figure 44 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 4.
(a) et (b) : Bout 1 (point froid) ; (a) : tapis de kaolinite ; (b) : phyllosilicates proches de chlorites ;
(c) : Bout 2, chlorites ; (d) : Bout 3 : chlorites ; (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ;
(e) : agrégat de phyllosilicates ; (f) : mélanges de phases phylliteuses (ph) et de kaolinite (kln).

6.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB)

La Figure 45 montre les valeurs de composition chimique semi-quantitative obtenues au MEB dans les échantillons du tube.

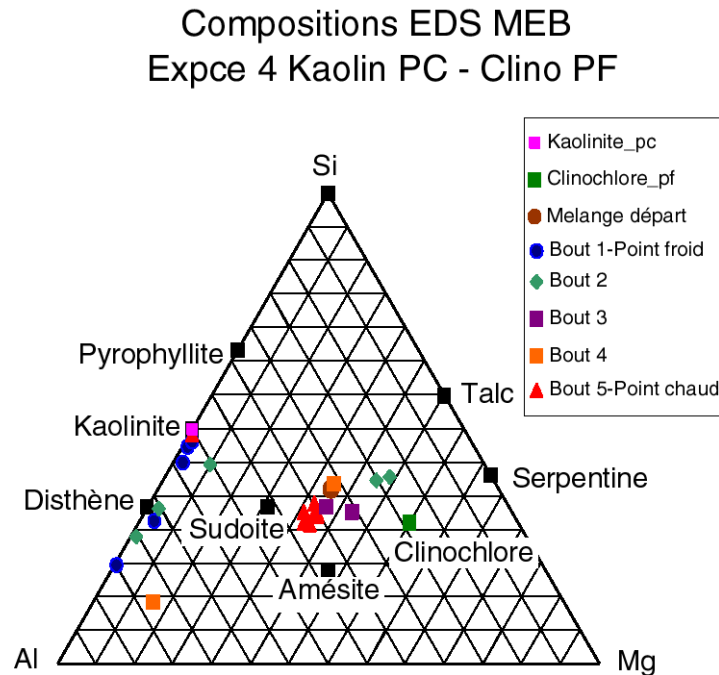


Figure 45 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H_2O) des minéraux précipités dans l'expérience 4 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.

Nous voyons sur la Figure 45 qu'au point froid (Bout 1) de nombreuses analyses correspondent à de la kaolinite, conformément à ce qui a été observé au MEB. Un deuxième type de phase se trouve dans ce bout froid, qui semble être de la donbassite par sa forte teneur en aluminium. Le bout 2 présente une association de compositions de kaolinite, donbassite et chlorite trioctaédrique. A partir du Bout 3 et jusqu'au Bout 5, nous rencontrons essentiellement des compositions de chlorites trioctaédriques intermédiaires entre le clinochlore et la sudoite, ainsi que quelques rares analyses de kaolinite.

La détermination des phases se fait par diffraction des rayons X sur des portions des morceaux du tube.

6.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

Le diagramme de DRX du point froid ne montre que les pics de la phase majoritaire : la kaolinite (pics à 7,15 et 3,56 Å de la Figure 46). La kaolinite est bien la phase principale cristallisant dans la zone froide du tube.

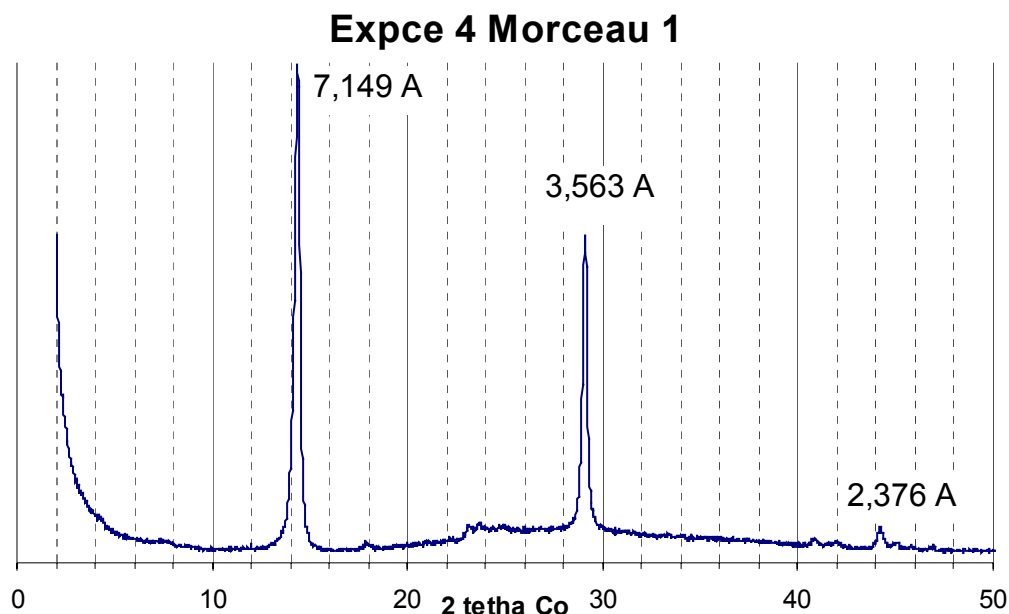


Figure 46 : Diagramme de DRX du Bout 1 (point froid) de l'expérience 4.

On retrouve cette kaolinite jusqu'au point chaud du tube (Figure 47). Les pics à 7,15 et 3,56 Å restent importants, témoignant de la présence de la kaolinite dans toute l'expérience. Toutefois on voit nettement apparaître une phase à 14,15 Å, qui peut être de la chlorite. Ceci est confirmé par la présence d'un pic à 3,51 Å, nettement distinct du pic à 3,56 Å de la kaolinite, et qui correspond à une phase de type chlorite.

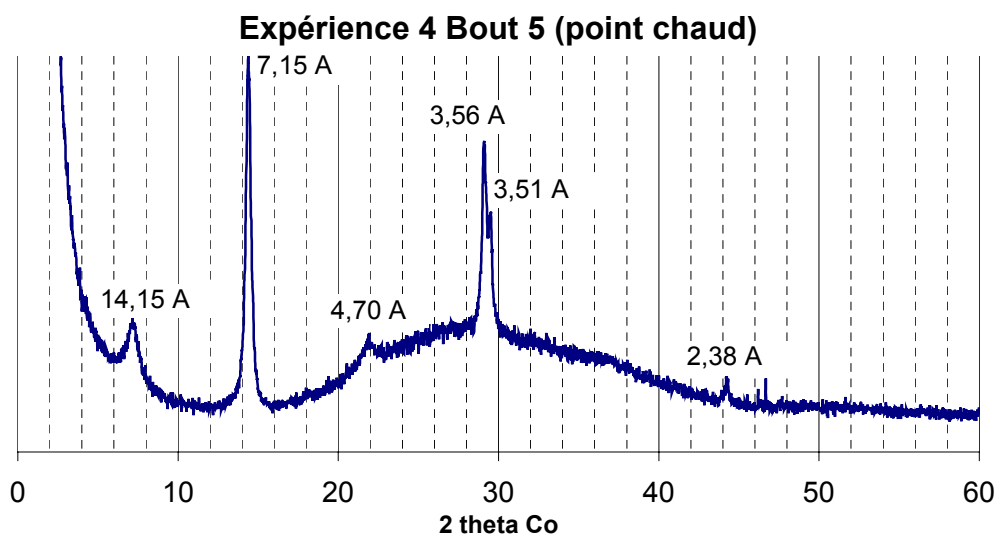


Figure 47 : Diagramme de DRX du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 4.

Nous obtenons donc dans cette expérience une séquence de cristallisation organisée autour de la kaolinite et des chlorites, comme présenté sur la Figure 48 :

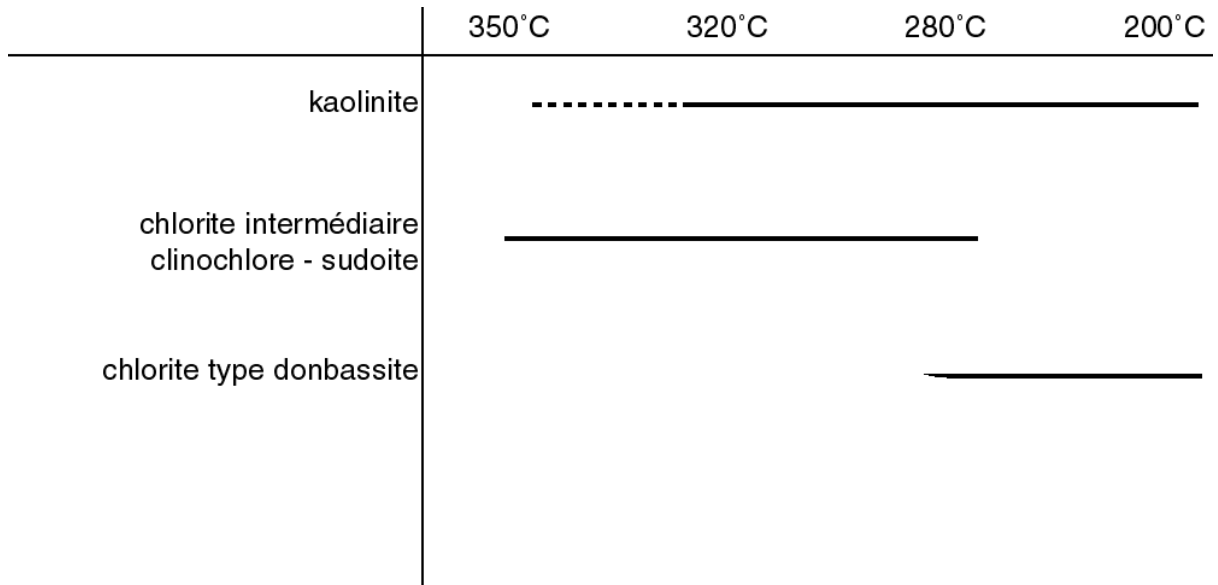


Figure 48 : Séquence de cristallisation de l'expérience 4.

7 - Conclusion sur les expériences en système magnésien

La réversibilité des expériences semble bien établie pour le premier jeu d'expériences, faites à partir de silice amorphe et de gel de clinocllore (expériences 1 et 2). Ces expériences permettaient donc de dire que les cristallisations observées avaient une signification thermodynamique réelle et qu'elles dépendaient directement d'un équilibre entre les minéraux cristallisés, la solution et la température. La position dans le tube de chaque phase, donc son lieu de cristallisation par rapport à la température pouvait être considérée comme significative. Toutefois cette réversibilité ne semble pas à première vue établie dans le jeu d'expériences suivant, comprenant un gel de clinocllore et du kaolin comme matériel de départ (expériences 3 et 4). En effet nous pouvons constater l'absence dans l'expérience 4 de la phase majeure qui cristallise dans l'expérience 3 : la corrensite, interstratifié chlorite / smectite. C'est une différence importante. Mais pour les autres phases, nous constatons une grande cohérence au contraire : la kaolinite est présente dans les parties froides des deux expériences, une chlorite intermédiaire entre clinocllore et sudoite cristallise dans les

zones chaudes, et une chlorite très alumineuse de type donbassite cristallise dans la partie intermédiaire du tube. Cette séquence se décale en fonction de l'expérience : la kaolinite apparaît presque jusqu'au point chaud dans l'expérience 4, la donbassite y est présente dès le point froid. Mais l'ordre de cette séquence reste fondamentalement le même entre les deux expériences. Ces expériences montrent donc également une quasi-réversibilité. Dans ce cas, il faut déterminer ce que signifie la présence d'un interstratifié supplémentaire dans l'une des expériences. On peut remarquer que lorsqu'il cristallise, la présence des chlorites se fait beaucoup plus rare, comme si cette phase cristallisait aux dépens des chlorites. On peut alors penser que c'est dans de tels cas que peut jouer la disponibilité des éléments dans la solution : l'utilisation du magnésium par la corrensite diminue d'autant le magnésium disponible pour synthétiser des chlorites. Autrement dit, en l'absence de corrensite on aurait retrouvé une cristallisation massive de chlorites, puisqu'on voit qu'elles cristallisent déjà en faible quantité en présence de corrensite. Ainsi leur stabilité n'est pas compromise. La cristallisation de corrensite pourrait alors ne pas être significative d'un domaine de stabilité propre, puisqu'elle ne cristallise pas dans les deux expériences, ce qui met en doute sa qualité de phase, et permettrait de penser qu'elle ne représente pas de phase phyllosilicatée stable.

Les séquences de cristallisation montrent deux types d'organisation des phyllosilicates en milieu magnésien. D'une part une répartition des smectites en fonction de la température : smectites dioctaédriques vers 200°C, smectites trioctaédriques au delà de 300°C, ce qui est décrit (Jullien et Pozo, 1997) pour des smectites alcalines, alors qu'ici nous faisons des smectites purement magnésiennes, non observées jusqu'alors. Par ailleurs Grauby et al. (1994) montrent que des smectites dioctaédriques peuvent être obtenues à 200°C avec des rapports Al/Mg variés. La transformation de ces smectites dioctaédriques en smectites trioctaédriques a déjà été évoquée pour expliquer la formation de saponite dans les altérations de sédiments au voisinage d'événements sous-marins (Haymond et Kastner, 1986), en invoquant la réaction céladonite + nontronite = saponite. Cette transformation a été également observée expérimentalement par Guillaume (2002) : en présence d'oxydes de fer (magnétite ou hématite), l'auteur montre que des montmorillonite se déstabilisent pour former de la saponite à 300°C. Ceci est comparable à nos résultats, mais en l'absence de fer.

D'autre part nous voyons une répartition au sein des chlorites : tout d'abord des chlorites tri-tri à di-trioctaédriques au-delà de 280°C, jusqu'à des chlorites très alumineuses de type di-dioctaédrique vers 200°C, elles-mêmes précédées et associées à de la kaolinite. Ces observations sont très proches de celles faites dans le milieu naturel (Merceron et al., 1992), où les auteurs montrent à partir d'évènements hydrothermaux successifs altérant un granite, qu'en absence de quartz, les champs de la kaolinite et de la donbassite se succèdent en température : le champ de la kaolinite est remplacé à partir de 240°C par celui de la donbassite si l'on est inférieur à un logarithme de l'activité de SiO₂ (a_{SiO_2}) de -2.25. Au delà de cette valeur, les auteurs montrent que l'on retrouve le champ de la pyrophyllite, et la transition très connue kaolinite + quartz = pyrophyllite + eau (Figure 49).

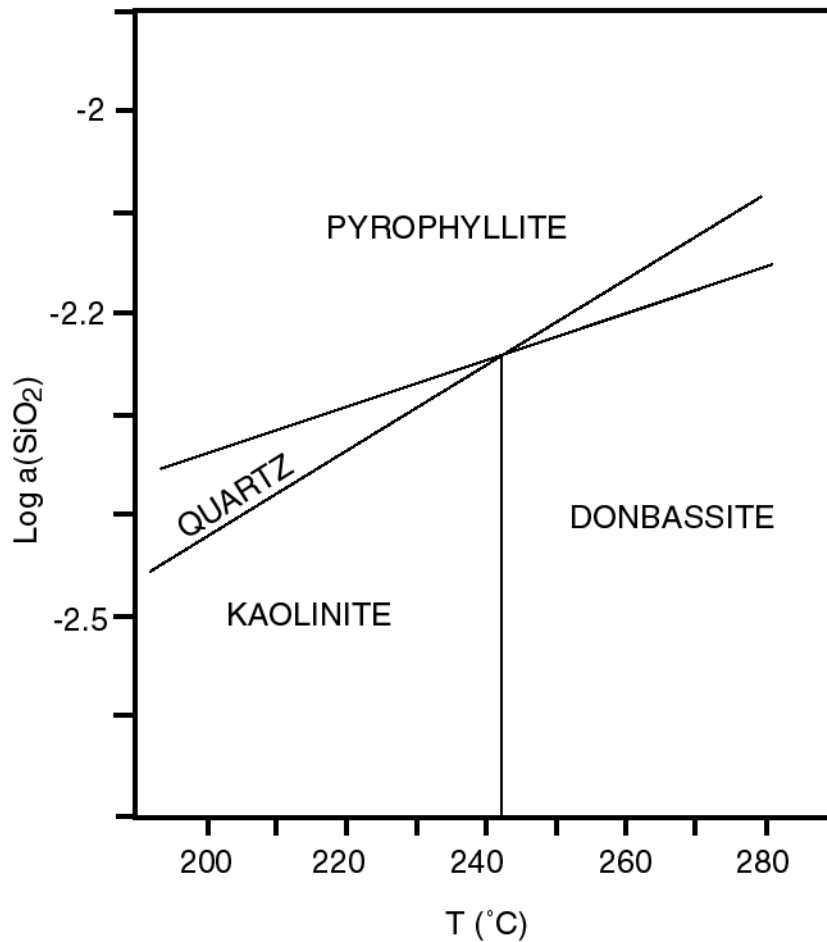


Figure 49 : Diagramme de stabilité de la kaolinite, de la pyrophyllite, de la donbassite ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et du quartz en fonction de la température et de l'activité de SiO₂ ; d'après Merceron et al., 1992.

Dans nos expériences 3 et 4 à) plus faible teneur en silicium, nous pouvons penser que nous sommes proches des conditions de stabilité de la donbassite présentées sur la Figure 49 : activité de SiO_2 inférieure à $-2,25$ et température supérieure à 240°C . Par ailleurs l'apparition d'un interstratifié de type chlorite/smectite (la corrensite), si elle n'est pas reproductible dans nos expériences, est cependant observée par Guillaume (2002). En effet l'auteur montre que lorsqu'il effectue des expériences en présence de fer métal et de magnétite, il observe à 300°C la transformation des montmorillonites dioctaédriques en un interstratifié désordonné chlorite/smectite puis en une chlorite proche d'une amésite.

CHAPITRE 6: RESULTATS DANS LE SYSTEME SI-AL-K-H₂O

Le passage en milieu potassique va nous permettre d'aborder les relations entre les phyllosilicates se formant dans ces types de milieux chimiques : les illites et les smectites. Ces minéraux font l'objet d'une discussion sur leur nature thermodynamique. De nombreux auteurs ont étudié les interactions entre minéraux argileux et solutions aqueuses à partir de l'hypothèse selon laquelle la smectite et l'illite sont des phases à part entière. Ces études ont été menées sur le plan théorique (Stoessel, 1981 ; Tardy et Fritz, 1981 ; Giggenbach, 1981 ; Aagard et Helgeson, 1983 ; Garrels, 1984 ; Giggenbach, 1985) ou d'un point de vue expérimental (Rouston et Kittrick, 1971 ; Reesman, 1974 ; Kittrick, 1984 ; Sass et al., 1987 ; Aja et al., 1991a, 1991b). Pourtant d'autres auteurs ont montré que les interactions entre minéraux argileux et solution, parcequ'elles se déroulent à relativement basse température, sont entièrement contrôlées par des facteurs cinétiques (Lippmann, 1977 ; 1979 ; 1981 ; Jiang et al., 1990), hors équilibre. La smectite et l'illite ne seraient alors que des formes métastables d'assemblages plus stables tels que feldspath-quartz-muscovite ou pyrophyllite-muscovite mais qui ne se forment pas à basse température, faute de l'apport d'énergie nécessaire à l'activation de la précipitation (Lippman, 1981).

Cette question de la nature thermodynamique des phases argileuses est particulièrement discutée pour les phyllosilicates interstratifiés. En effet les auteurs présentent les interstratifiés de type illite/smectite soit comme une solution solide entre un pôle illite et un pôle variant de beidellite à montmorillonite (Meunier et Velde, 1989 ; Ransom et Helgeson, 1993, Blanc et al., 1997) ; soit comme un mélange mécanique

entre deux phases différentes que sont l'illite et la smectite (Nadeau et al., 1984 ; Garrels, 1984).

Ces questions sont particulièrement importantes lorsque l'on s'intéresse aux évolutions de bassins sédimentaires dans lesquels on reconnaît la transformation minéralogique smectite → interstratifié I/S → illite, avec la profondeur (donc avec la température). Si ces évolutions ne sont pas des changements de phase sous dépendance de la température, elles ne peuvent être utilisées comme paléothermomètres des bassins sédimentaires et comme marqueurs de l'enfouissement. Or ce sont ces transformations qui sont actuellement utilisées pour retracer l'histoire thermique d'un bassin sédimentaire afin de déterminer ses capacités à avoir développé des conditions favorables au développement d'hydrocarbures. C'est donc un point crucial pour les géochimistes des argiles.

Inversement si ces transformations représentent des transitions de phases, nous devons les retrouver dans nos expériences. En particulier la cristallisation d'interstratifiés dans les deux expériences miroirs serait un argument en faveur de l'existence propre de ces phases.

1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-K-H₂O

Des expériences à deux capsules ont été menées dans ce système chimique. Un premier jeu de deux expériences comporte une capsule de silice amorphe et une capsule de gel de muscovite (expériences n°7 et 8, Figure 50). Le gel de muscovite est l'équivalent non cristallisé du mica de formule $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$.

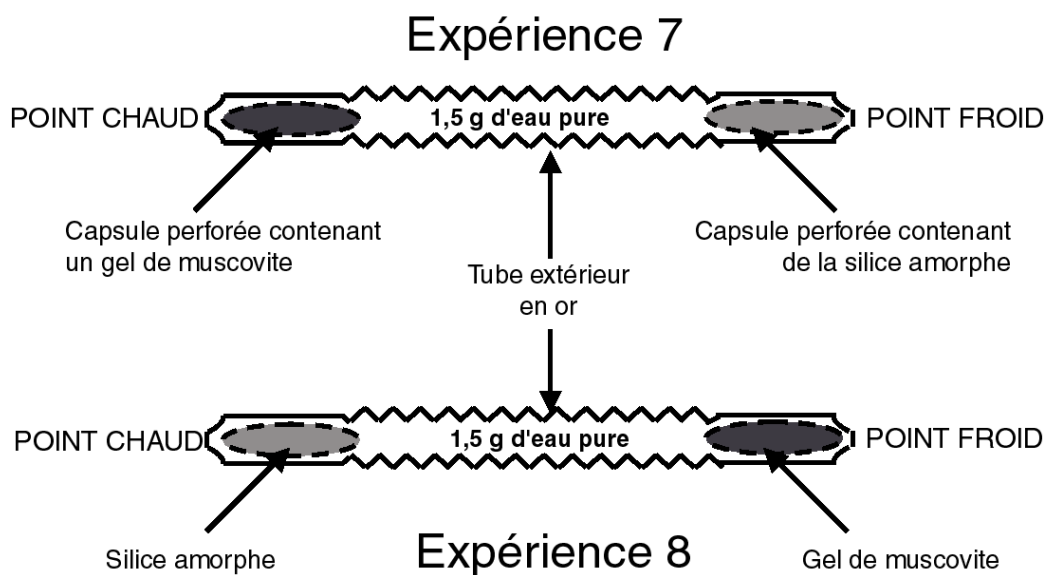


Figure 50 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 7 et 8

Un deuxième jeu d'expériences (n°9 et 10) est mené avec une capsule de gel de muscovite et une capsule contenant du kaolin (Figure 51). Nous restons donc dans un système chimique Si-Al-K-H₂O, mais la composition globale est enrichie en aluminium et appauvrie en silicium par rapport aux expériences 7 et 8 (Figure 52).

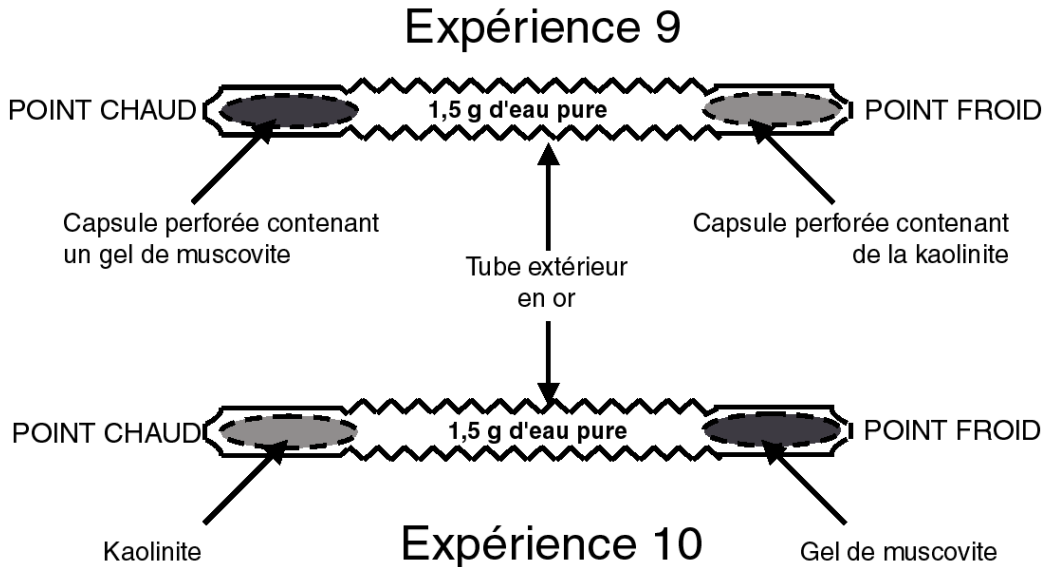


Figure 51 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 9 et 10

Compositions mélanges de départ
Expériences 7, 8, 9 et 10.

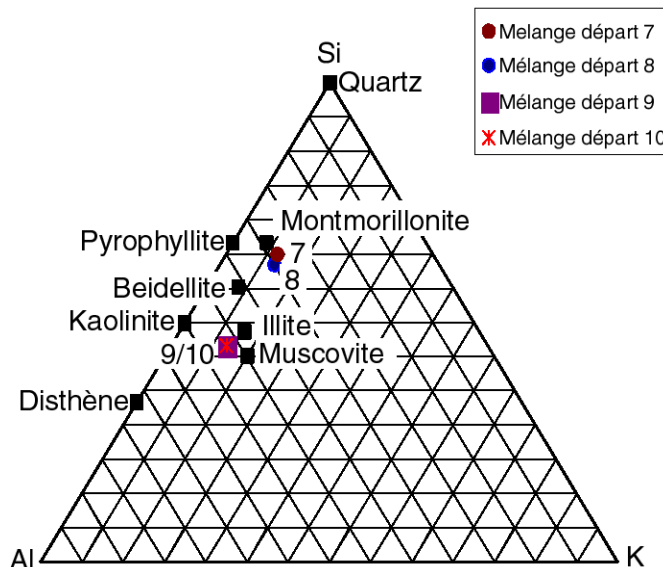


Figure 52 : Diagramme ternaire Si-Al-K (projection depuis H₂O) montrant la composition chimique globale des expériences 7, 8, 9 et 10.

La Figure 52 montre que les expériences 7 et 8, de compositions globales proches des smectites, peuvent permettre de mettre en lumière les relations des smectites avec la température. Quant aux expériences 9 et 10, nous voyons que la composition

globale de ces expériences, étant très proche des micas, pourrait nous permettre de faire cristalliser des micas et des illites, et ainsi de déterminer leurs relations en fonction de la température.

Le kaolin utilisé dans les expériences 9 et 10 est le même kaolin d'origine naturelle que celui utilisé dans les expériences 3 et 4 (voir Partie II, Chapitre 5). Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 7. Nous pouvons voir sur ce tableau que la composition de ce kaolin nous permet de considérer les expériences comme se produisant dans un système chimique purement Si-Al-K-H₂O.

Les conditions d'expérimentation sont semblables dans les différentes expériences (Tableau 12) et comparables à celles des expériences précédemment menées (Tableau 8).

Tableau 12 : Conditions expérimentales des expériences 7, 8, 9 et 10.

Nom de l'expérience	Température au point chaud (°C)	Pression (kbars)	Temps de l'expérience
Expce 7	350	1,08	84 jours
Expce 8	350	1,06	82 jours
Expce 9	350	1,05	84 jours
Expce 10	350	1,06	81 jours

2 - Résultats expérience 7 : gel de muscovite au point chaud – silice au point froid

2.1 - Etude morphologique au MEB

L'observation au microscope électronique à balayage des morceaux du tube de l'expérience 7 montre assez peu de matériel cristallisé, ce qui posera des difficultés pour l'obtention de diagrammes de diffraction RX. Toutefois des particules, même isolées, sont observées dans tous les morceaux du tube.

Au point froid du tube (Bout 1), nous voyons des morphologies de phyllosilicates (Figure 53a et b). Ces phyllosilicates sont organisés en fragments d'environ 70 µm de côté (Figure 53a) posés sur la paroi interne du tube. Lorsqu'on peut les observer sur la tranche (Figure 53b : tr) on voit qu'ils ont une épaisseur d'environ une quinzaine de µm. Quand ces fragments sont décollés du tube, nous pouvons voir une face plane qui est la face au contact du tube pendant l'expérience (Figure 53b : ft). Ces

phyllosilicates sont toujours associés dans ce bout froid à des petits cristaux de quartz d'une dizaine de μm de côté (Figure 53a et c) et à des fibres de silice amorphe (Figure 53c : fi si).

En se déplaçant vers le point chaud, dans le Bout 2, nous retrouvons la même association de phyllosilicates et de quartz (Figure 53e). Les plaques de phyllosilicates (ph) sont toujours bien individualisées, on peut voir que leur épaisseur est là encore d'une quinzaine de μm (Figure 53f).

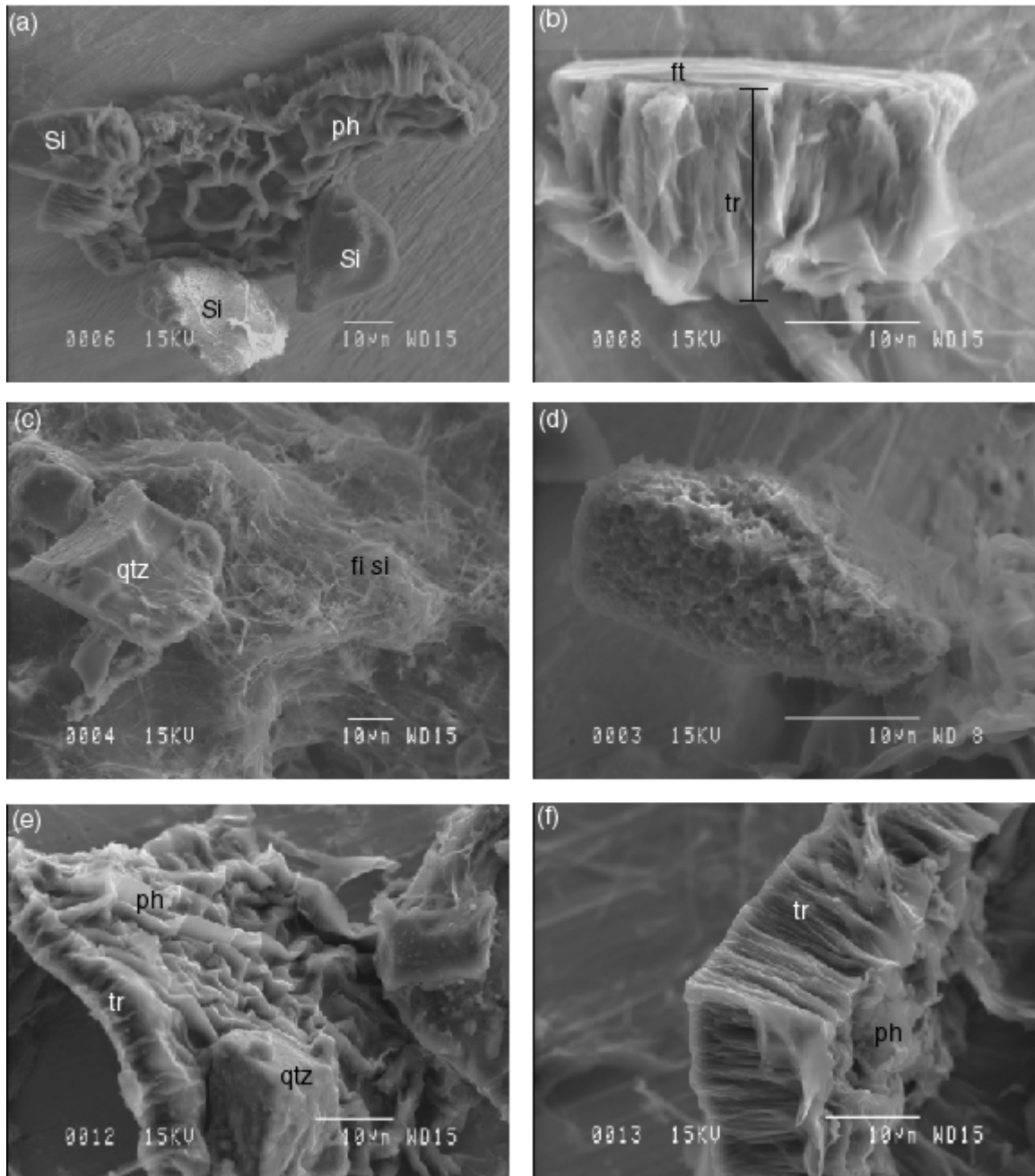


Figure 53 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 7.

(a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) ;

(a) : plaque de phyllosilicates (ph) associée à des grains de quartz (Si)

(b) : plaque de phyllosilicates vue sur la tranche (tr) ;

(c) : association d'un grain de quartz (qtz) et de fibres de silice (fi si) ; (d) : silice en dissolution ;

(e) et (f) : Bout 2 ; plaques de phyllosilicates (ph) associées à des grains de quartz (qtz).

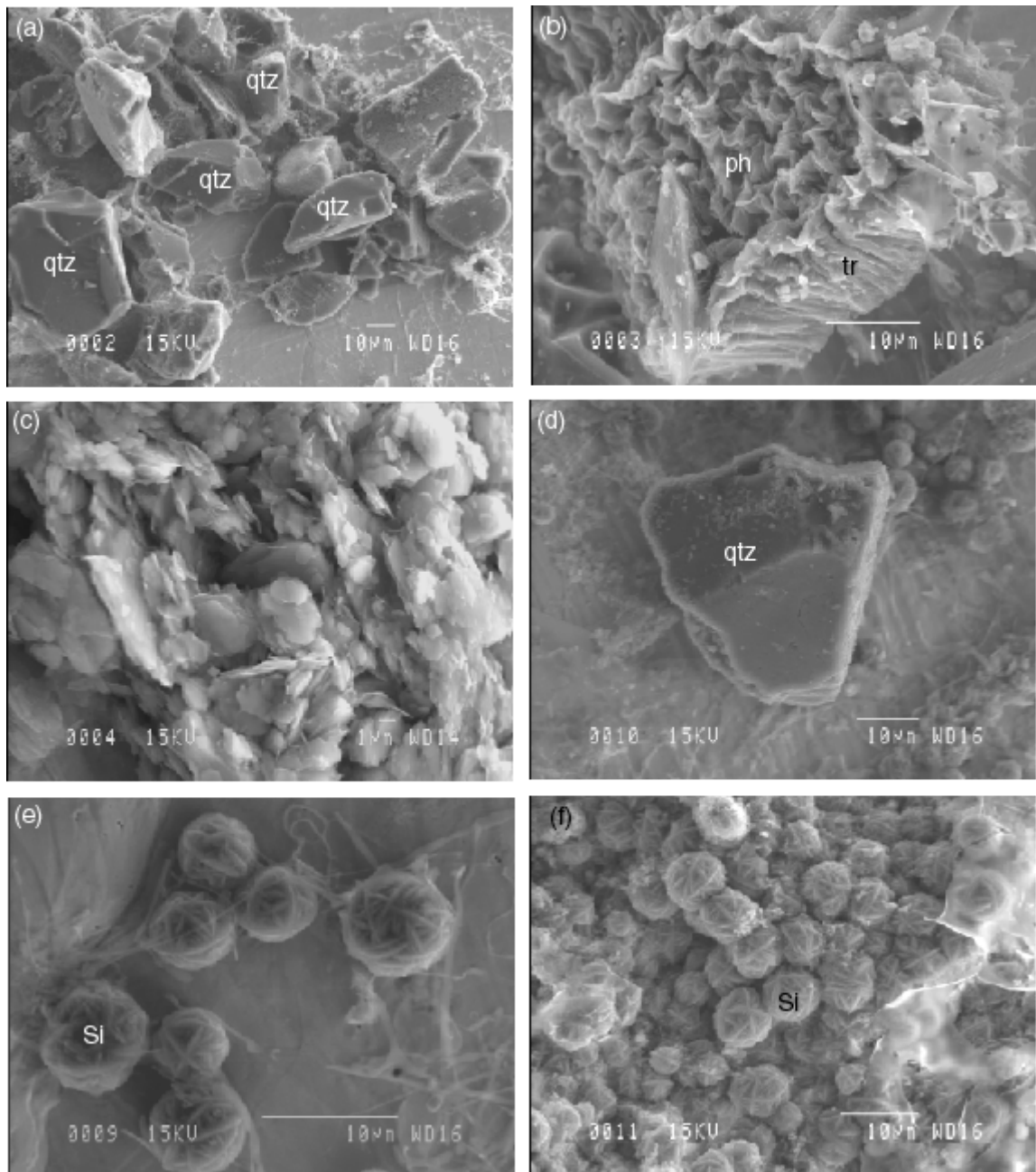


Figure 54 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 7.

(a) et (b) : Bout 3 ; (a) : grains de quartz (qtz) ; (b) : plaque de phyllosilicates (ph).

(c) : Bout 4 ; agglomérat de fines plaquettes de phyllosilicates.

(d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; (d) : grain de quartz (qtz) ; (e) et (f) : pelotes de silice.

Le Bout 3 montre les mêmes associations que dans les morceaux précédents du tube. En effet nous pouvons voir de nombreux grains de quartz (Figure 54a), de la silice amorphe et des phyllosilicates en formations épaisses (Figure 54b). Toutefois ces phyllosilicates sont présents en très faibles proportions ici, et sont difficiles à trouver dans cet échantillon.

Dans le Bout 4, nous observons essentiellement quelques grains de quartz éparpillés sur la paroi du tube. En deux endroits nous avons pu identifier des phyllosilicates, qui en plus d'être rares montrent une morphologie très différente de ceux décrits jusqu'ici. En effet ils se présentent sous forme de petites plaquettes fines agglomérées les unes sur les autres (Figure 54c) et non plus en tapis épais. Cette morphologie nouvelle peut faire penser à une occurrence d'une nouvelle phase phylliteuse dans l'expérience, même si cette occurrence est faible et très ponctuelle.

Au point chaud du tube (Bout 5), nous n'avons pas observé de phyllosilicates. Cet échantillon est essentiellement recouvert de silice en forme de pelotes (Figure 54e et f), ainsi que de quelques rares grains de quartz (Figure 54d).

Une étude de la chimie des particules observées au MEB est présentée ci-dessous pour nous permettre de déterminer les phyllosilicates pouvant avoir cristallisé.

2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB)

Les analyses chimiques semi-quantitatives effectuées au MEB sont représentées dans le diagramme triangulaire de la Figure 55.

Nous pouvons y voir que le point froid du tube présente des analyses sur un joint beidellite – montmorillonite (points bleus sur la Figure 55). Ceci correspond bien à l'observation précédemment au MEB d'une phase phylliteuse, qui serait donc une smectite intermédiaire entre ces deux phases. On retrouve, en allant vers le point chaud, cette composition de smectite intermédiaire entre beidellite et montmorillonite dans les Bout 2 (losanges verts) et Bout 3 (carrés violets). Nous voyons également que cette phase smectitique est associée, dans toute cette zone froide à intermédiaire du tube, à des analyses de silice pure correspondant aux observations au MEB soit de quartz soit de silice amorphe dans ces échantillons.

Les analyses chimiques changent brutalement dans le Bout 4 (carrés oranges). On n'observe plus cette phase smectitique, mais quelques compositions proches de la kaolinite mesurées sur les morphologies en petites plaquettes vues sur la Figure 54c. Les analyses purement siliceuses restent présentes, correspondant aux grains de quartz et à la silice.

Compositions expce 7
Musco pc - Si pf

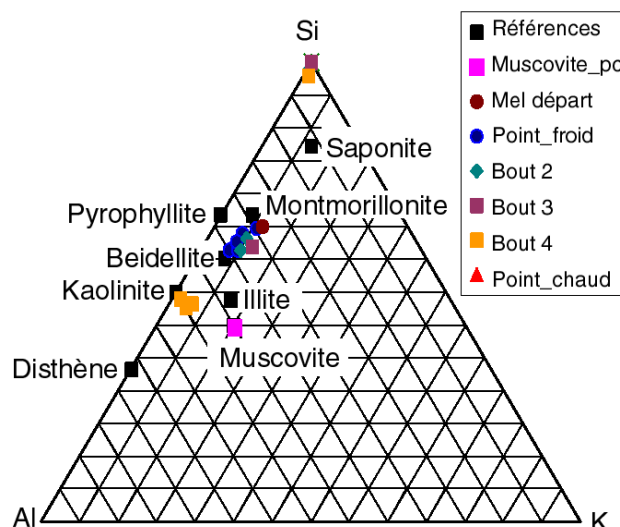


Figure 55 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H₂O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 7 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB.

Au point chaud du tube (Bout 5), nous n'avons pu observer que des analyses purement siliceuses. Il ne semble pas que des phyllosilicates aient cristallisé ici.

Afin de déterminer le type de phyllosilicates observés au MEB, et de déterminer si le changement morphologique et chimique des phyllosilicates dans le Bout 4 correspond également à un changement de phase, nous avons effectué des diffractions RX.

2.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

L'obtention de diffractions dans les échantillons de cette expérience a été difficile. En effet le faible nombre de particules cristallisées dans ce tube n'a permis d'observer qu'un pic de diffraction au mieux. Dans certains cas, en particulier pour le Bout 4, seul apparaît le bombement caractéristique de la lame de verre aux alentours de 28 Å, et aucun pic de diffraction minéralogique. Le diagramme de cet échantillon n'est donc pas présenté ici.

Au point froid du tube (Bout 1), nous voyons sur la figure ci-dessous un seul pic de diffraction à 13,58 Å. Ce pic se décale très légèrement après passage à l'éthylène glycol à 13,80 Å. Ces valeurs sont caractéristiques de smectites purement potassiques (voir Chapitre 3). En effet le nombre de molécules d'eau dans l'interfolaire, et donc la valeur de l'espacement interfolaire donné par la DRX, dépendent de l'énergie d'hydratation du ou des cations présents dans cet espace

interfoliaire. Or le potassium est un cation s'hydratant difficilement, donc la plupart des feuillets composant la smectite n'auront qu'une seule couche de molécules d'eau dans l'interfoliaire. De la même façon, le déplacement à l'éthylène glycol est faible car la présence de potassium provoque un faible taux de remplissage des feuillets par l'éthylène glycol.

Expce 7 Bout 1

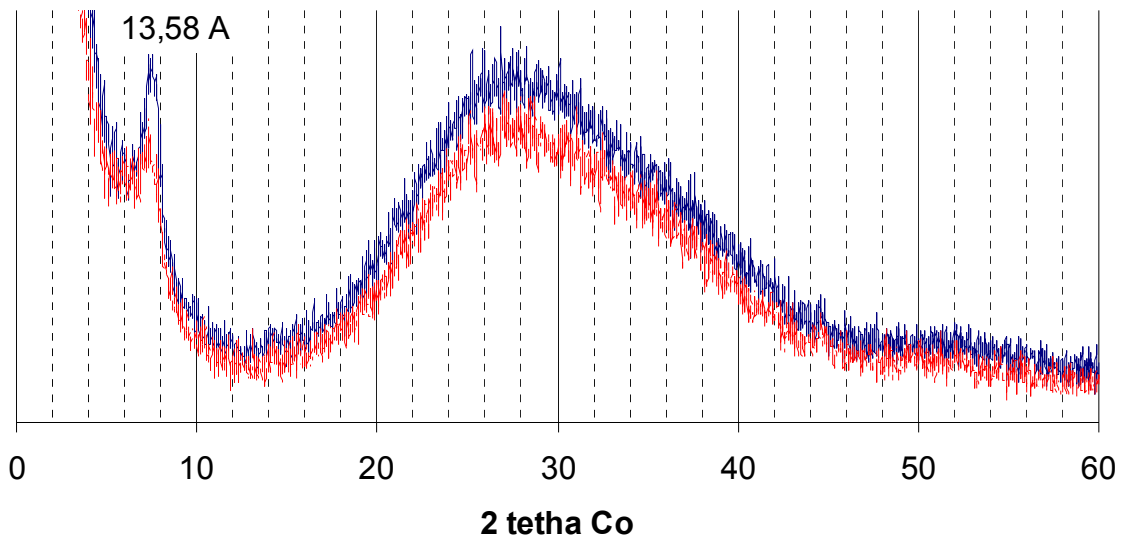


Figure 56 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 7. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Nous pouvons constater qu'il ne s'exprime pas de pics de diffraction de quartz, probablement à cause de la faible proportion de cette phase dans un échantillon déjà pauvre en matière.

Dans le Bout 2 (Figure 56), nous voyons toujours un pic de smectite potassique, correspondant donc bien aux analyses chimiques effectuées dans la zone froide du tube et qui permettent de penser à une phase de type smectite. Dans la mesure où nous ne pouvons pas atteindre la raie 060 des smectites dans de tels diagrammes de diffraction, nous devons nous reporter à l'analyse chimique pour déterminer le type de smectite présente.

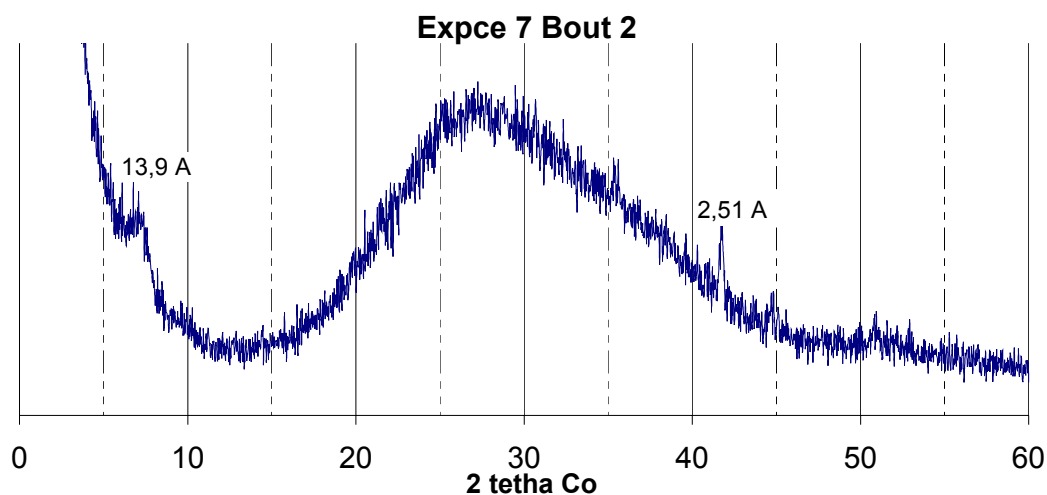


Figure 57 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 7.

La composition chimique reproductible dans les Bouts 1, 2, et 3, toujours située entre beidellite et montmorillonite (Figure 55), qui sont deux smectites dioctaédriques, nous montre que la smectite potassique cristallisant est très probablement une smectite dioctaédrique. Une smectite trioctaédrique aurait un rapport Si/Al plus élevé, et serait proche du point noté « saponite » sur la Figure 55.

Expce 7 Bout 5

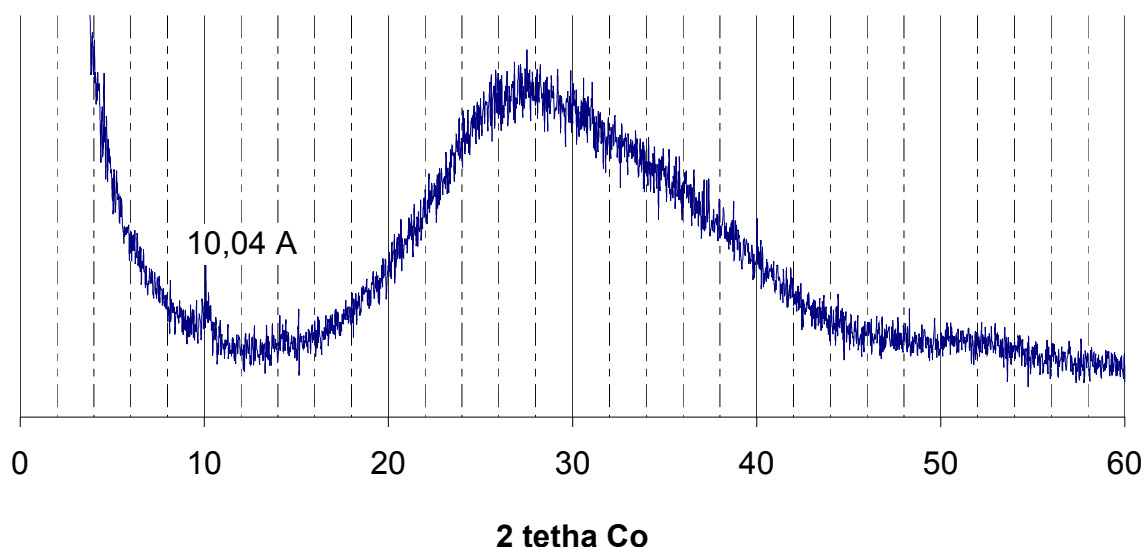


Figure 58 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 7.

Au point chaud du tube (Figure 58) nous voyons qu'il n'y a plus de phase de type smectite. Il apparaît un mica caractérisé par le pic à 10,04 Å. Nous n'avons pas

observé de phyllosilicate dans cet échantillon au MEB, mais il semble présent (en faible quantité vu la faible intensité du pic), et aurait donc pu nous échapper à l'observation. Le quartz n'apparaît toujours pas, mais sa reconnaissance morphologique au MEB nous permet d'attester de sa présence.

Le changement de phase de type phyllosilicate, observé au MEB et dans les mesures de composition chimique, survenant dans le bout 4 n'a pas pu être confirmé vu l'absence de pic de diffraction dans cet échantillon. Nous ne pouvons donc qu'émettre l'hypothèse de la présence ponctuelle de kaolinite dans cet échantillon.

Nous obtenons donc la séquence de cristallisation suivante pour l'expérience 7 :

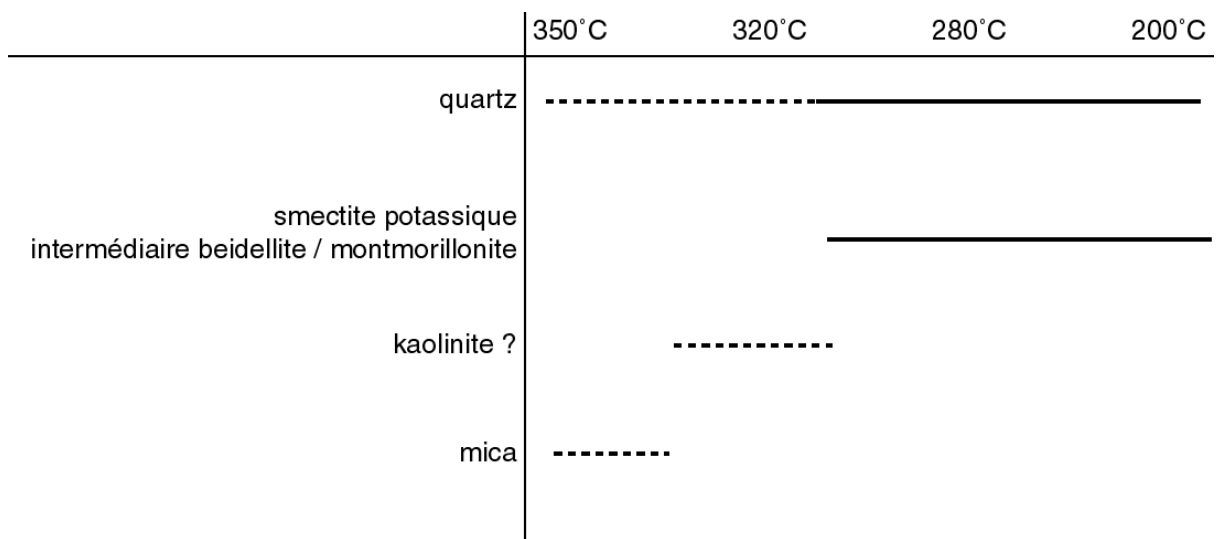


Figure 59 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 7.

3 - Résultats expérience 8 : silice au point chaud – gel de muscovite au point froid

3.1 - Etude morphologique au MEB

L'expérience miroir de la précédente montre des morphologies de phyllosilicates nombreuses et variées. Dans l'échantillon du point froid du tube, on peut déjà repérer trois types de morphologies différentes. Tout d'abord une morphologie en « toile d'araignée » collée à la paroi du tube (Figure 60a) ; ensuite une morphologie en voiles fins empilés formant des structures planaires (Figure 60b) ; enfin des morphologies déjà rencontrées en coussinets (Figure 60c et d). Ce sont ces dernières phases en coussinets qui représentent la majorité des formes rencontrées à ce point froid du tube.

En se déplaçant vers le point chaud, dans les Bouts 2 et 3 du tube, nous rencontrons des zones recouvertes de silice amorphe issue de la trempe. On rencontre également quelques phyllosilicates semblables à ceux décrits dans le Bout 1 (Figure 60e).

A partir du Bout 4 apparaissent des tapis recouvrant la paroi interne du tube et formés de pelotes de silice (Figure 61a : Si). Ces boules de silice sont également présentes sur les phyllosilicates, rendant les analyses chimiques présentées dans le paragraphe suivant décalées vers le pôle Si. Des phyllosilicates sont également présents, sous la forme d'agrégats de fines plaquettes (Figure 61a : ph). Au point chaud du tube, l'association minéralogique est très claire (Figure 61b, c et d) : des boules de silice, des grains de quartz présentant des figures de dissolution (Figure 61f) et des agrégats de plaquettes de phyllosilicates (Figure 61e).

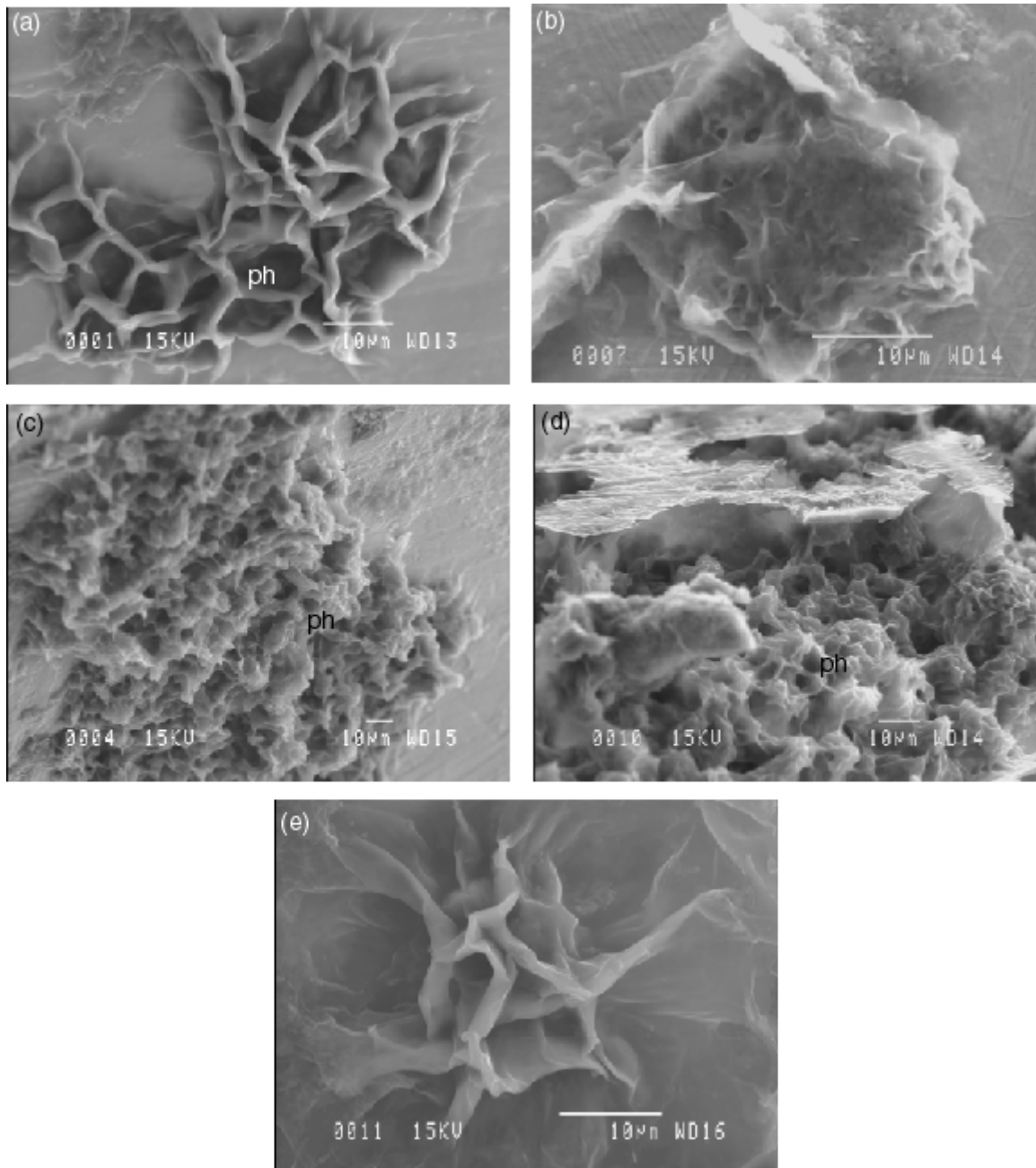


Figure 60 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 8.

(a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) ;

(a) : phyllosilicate en toile d'araignée ; (b) : phyllosilicate formé d'empilements de voiles fins ;

(c) et (d) : tapis de phyllosilicates en coussinets.

(e) : Bout 3 ; phyllosilicates en toile d'araignée adhérant à la paroi du tube.

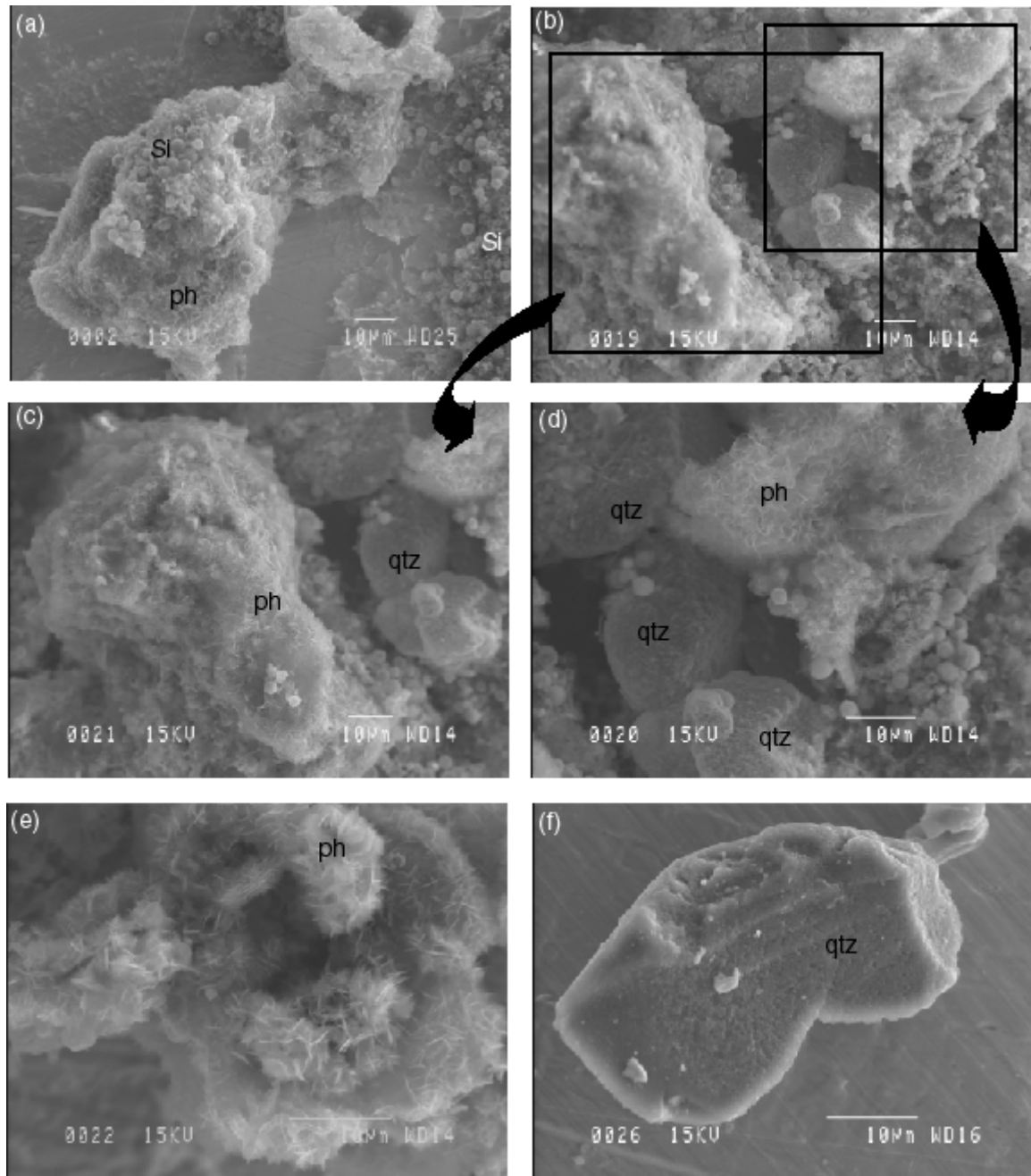


Figure 61 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 8.

(a) : Bout 4 ; boules de silice en tapis sur la paroi du tube (tiers droit de la photo) et phyllosilicate formé d'agrégats de fines plaquettes (ph) couvert par endroits par des boules de silice (Si) ;

(b), (c), (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ;

(b) : associations de boules de silice, de grains de quartz et de phyllosilicates ;

(c) et (d) : agrandissements de (b) ;

(e) : phyllosilicates en fines plaquettes (ph) ; (f) : grain de quartz (qtz).

3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB)

Les nombreuses morphologies de phyllosilicates observées se reflètent dans la très large distribution des analyses chimiques depuis la muscovite jusqu'au pôle Si dans le triangle de la Figure 62.

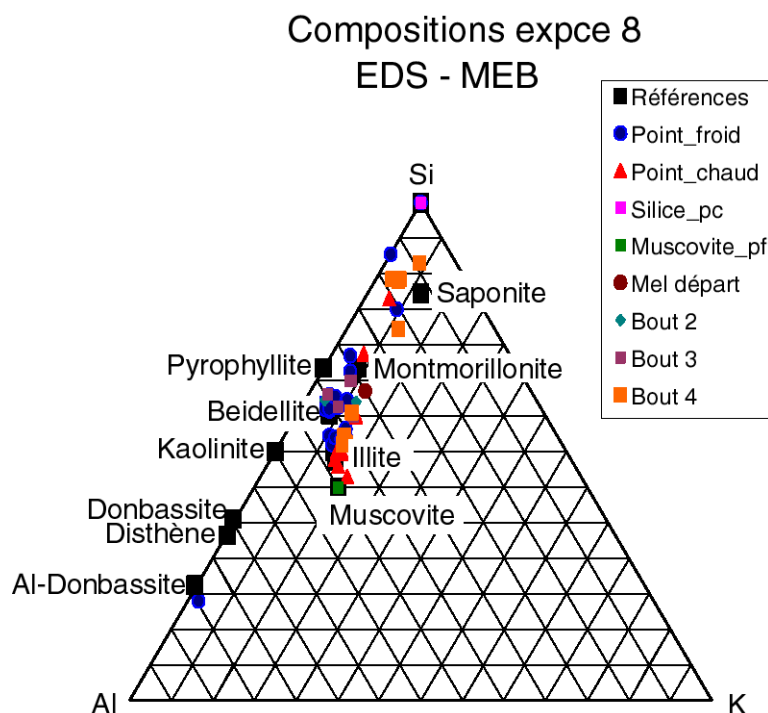


Figure 62 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H_2O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 8 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB.

Au point froid du tube (points bleus sur la Figure 62), nous voyons que les points s'organisent en trois groupes : un groupe proche de l'illite, un groupe proche de la beidellite, et un groupe faiblement représenté proche de la montmorillonite. Nous verrons par la suite que les points situés au-delà de la montmorillonite, dans les 5 échantillons de cette expérience, ne sont pas significatifs d'une phase mais d'un mélange entre un phyllosilicate et une phase siliceuse. Nous pouvons noter une occurrence d'un phyllosilicate très alumineux, entre le disthène et le pôle Al, pouvant être une donbassite.

Ces trois groupes de compositions de phyllosilicates, à savoir illite, beidellite et de rares montmorillonites, se retrouvent dans les Bouts 2 et 3 également. Les phases présentes semblent donc être les mêmes dans toute la moitié froide du tube.

A partir du Bout 4, les points caractéristiques d'une composition chimique de type montmorillonite disparaissent. On se retrouve avec une association à beidellite et illite. D'autre part nous pouvons observer une présence relativement importante de silice en pelotes.

Au point chaud du tube, tous les points d'analyses se situent entre la muscovite et l'illite, permettant de penser que nous n'avons plus de phase de type smectite mais uniquement des micas. Pour une meilleure lecture de ces points du point chaud, nous avons reporté uniquement les valeurs des points chaud et froid dans le diagramme triangulaire de la Figure 63 ci-dessous.

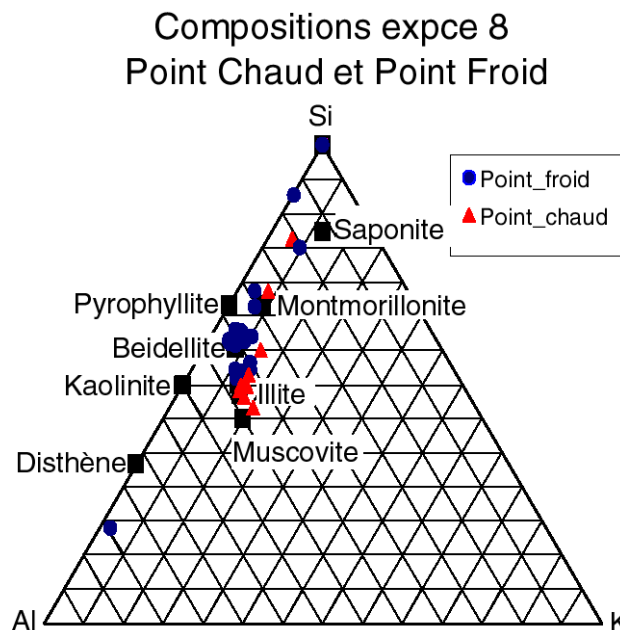


Figure 63 : Diagramme triangulaire Si-Al-K (projection depuis H₂O et Mg) des compositions chimiques semi-quantitatives des minéraux cristallisés dans les points chaud et froid de l'expérience 8.

Nous voyons sur cette figure que les points d'analyse du point froid sont plus siliceux que ceux du point chaud, ceux-ci semblant être des micas contre des smectites au point froid.

Nous voyons toujours sur cette Figure 63 des points d'analyse entre la montmorillonite et le pôle Si aussi bien au point froid qu'au point chaud, et que nous n'avons pas considérés dans notre description jusqu'ici. La Figure 64 ci-dessous montre dans un diagramme triangulaire Si - Al_{x3} - K_{x3} tous les points de mesure situés dans cette zone accompagnés de leur numéro de mesure.

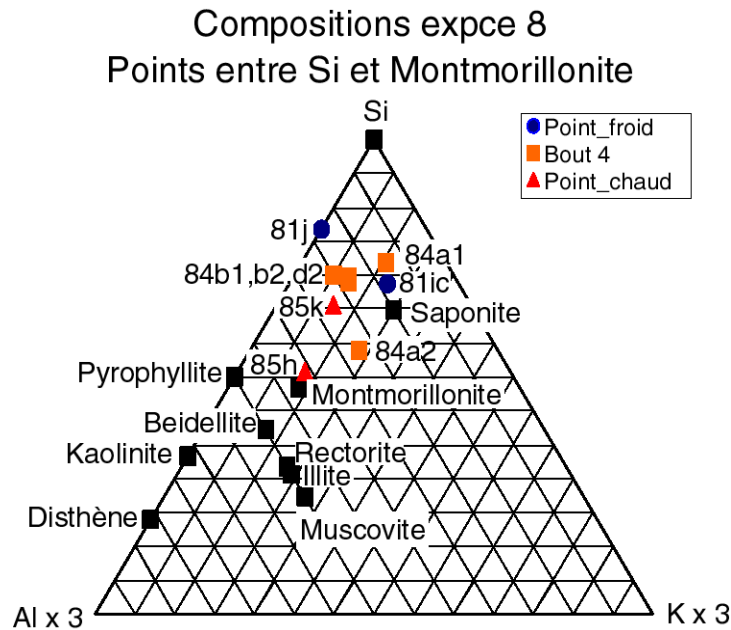


Figure 64 : Diagramme triangulaire Si-Alx3-Kx3 (projection depuis H₂O et Mg) représentant les compositions chimiques issues d'un mélange phyllosilicate – silice.

L'observation sur les photos MEB de la Figure 65 des zones où ont été effectuées ces mesures permettent de montrer que tous ces points sont significatifs d'un mélange entre un phyllosilicate et de la silice. Ainsi il peut s'agir de zones où ces deux phases se recouvrent l'une l'autre (Figure 65a), ce qui provoque la contamination de la mesure. Il peut également s'agir de zones de cristallisations en tapis formé d'une agrégation à la fois de petites plaquettes de phyllosilicates et de silice en pelotes (Figure 65b, d, e et f). Ainsi une mesure faite sur ces tapis donnera une signature double issue de chacune des deux phases. Une zone agrandie de ces tapis (Figure 65c) montre la coexistence de pelotes de silice (Si) et de fines plaquettes de phyllosilicates (ph).

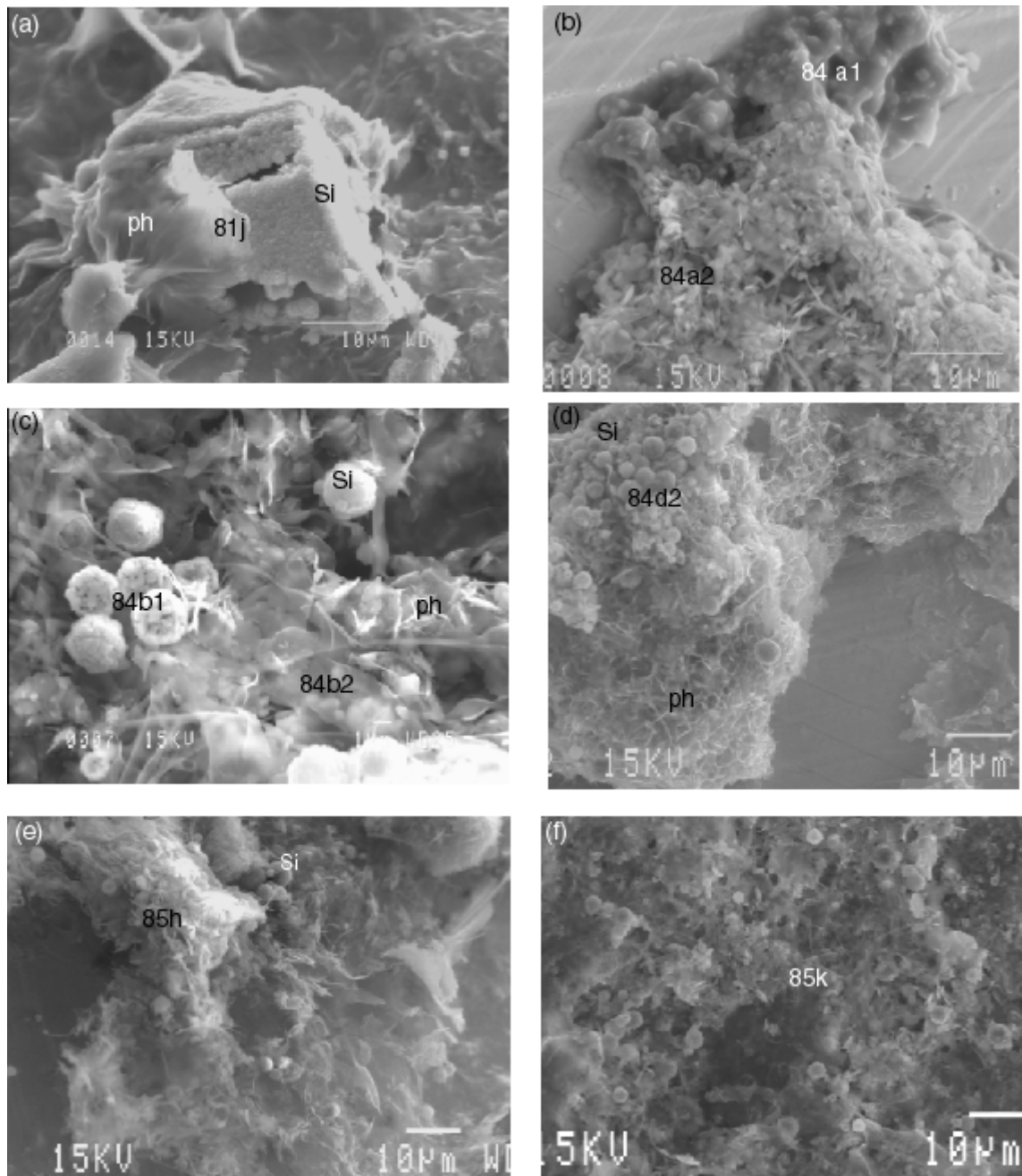


Figure 65 : Photographies MEB et situation des points d'analyses chimiques situés entre la montmorillonite et le pôle Si.

Ainsi les points représentés dans la Figure 64 ne sont pas représentatifs de phases uniques, il n'y a donc pas de phase de composition chimique proche de la saponite (smectite trioctaédrique) cristallisant dans cette expérience.

3.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

L'obtention de diagrammes de diffraction RX a présenté les mêmes difficultés que dans l'expérience précédente, dues à la faible quantité de matière. En effet nous pouvons voir sur l'ensemble des figures ci-dessous le bombement caractéristique vers 28 Å de la lame de verre qui n'est visible que lorsque l'échelle des intensités utilisée en ordonnée de ces graphiques est très faible (aux alentours de 700).

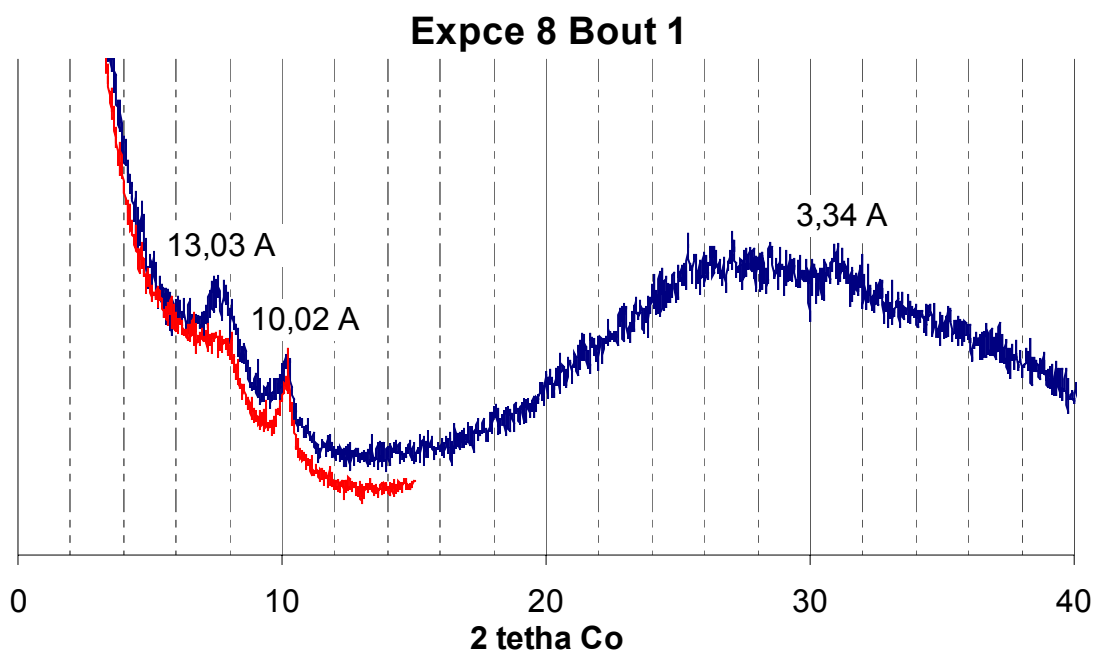


Figure 66 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 8. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Au point froid du tube nous pouvons voir trois pics de diffraction (Figure 66). D'une part un pic à 13,03 Å pouvant être, comme précédemment dans l'expérience 7, caractéristique d'une smectite purement potassique. On peut voir également un pic à 10,02 Å caractéristique des micas, et compatible avec l'observation de compositions chimiques proches de l'illite dans le paragraphe précédent. Un dernier pic, bien que ténu, peut être remarqué. Il s'agit d'un pic à 3,34 Å caractérisant la présence de quartz. Après passage à l'éthylène glycol (trait rouge Figure 66) nous voyons que le pic à 10 Å ne bouge pas, caractérisant ainsi bien des micas. Le pic à 13 Å lui, se décale et son intensité s'atténue rendant délicate l'estimation de la valeur du décalage. Nous pouvons estimer cependant que ce décalage est faible, le pic se trouvant aux alentours de 13,4 Å.

Expce 8 Bout 3

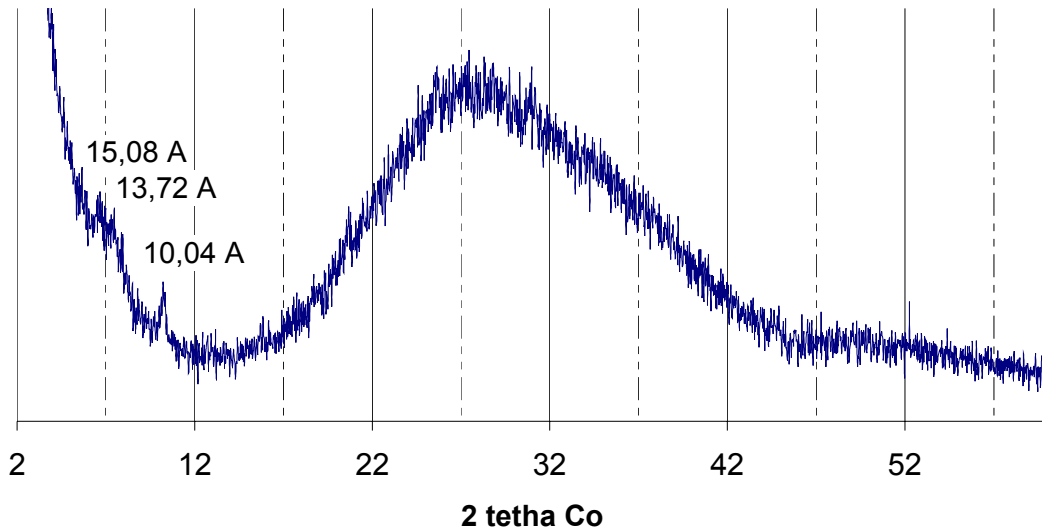


Figure 67 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 8.

Au milieu du tube nous retrouvons les mêmes phyllosilicates. En effet un pic à 10,04 Å (Figure 67) montre la présence de micas. Il y a également une phase de type smectite potassique représentée par une diffraction à 13,72 Å. Ce pic semble précédé d'un autre pic à 15,08 Å caractéristique des smectites montrant que des smectites à plus fort remplissage interfoliaire interviennent ici, ayant par conséquent une distance interfoliaire (001) plus importante. Le quartz n'apparaît plus, ce qui peut être dû à son absence dans l'échantillon ou à sa présence en trop faible quantité. Toutefois ne l'ayant pas observé au MEB dans cet échantillon, nous pouvons penser qu'il en est absent.

Au point chaud du tube (Figure 68), nous voyons clairement l'absence de pics caractéristiques des smectites. Ceci est cohérent avec les analyses chimiques de la Figure 63 qui montrent qu'au point chaud cristallisent des minéraux de composition illitique. Le quartz est également présent, nous pouvons donc dire que le point chaud du tube est constitué d'une association illite + quartz.

Expce 8 Bout 5

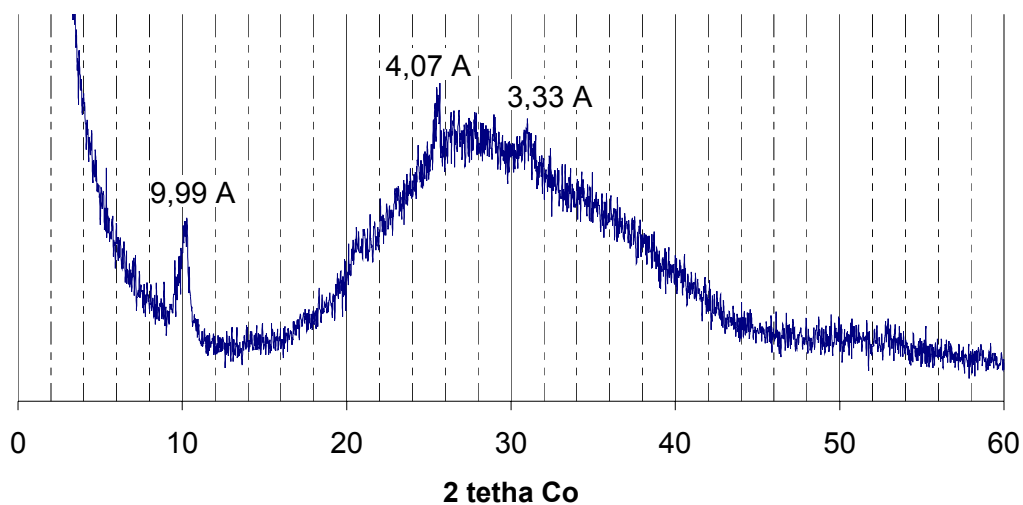


Figure 68 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 8.

Nous obtenons donc la séquence de cristallisation suivante pour l'expérience 8 :

	350°C	320°C	280°C	200°C
quartz	-----			---
illite	-----	-----	-----	-----
beidellite		-----	-----	-----
montmorillonite				-----
phase alumineuse (donbassite ?)				---

Figure 69 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 8.

4 - Conclusions des expériences silice / gel de muscovite

Les deux expériences en système potassique 7 et 8 montrent des séquences de cristallisations similaires. Cette « réversibilité » en fonction du profil de température indique que les phases cristallisent en fonction de l'évolution de la solubilité des

minéraux avec la température, et que la séquence de cristallisation n'est pas contrôlée par la position des termes source au point chaud ou au point froid.

Les séquences de cristallisation observées montrent une évolution d'une association à muscovite puis à illite + quartz au point chaud vers une association à smectite dioctaédrique ± quartz. Ce passage d'une association à smectite dioctaédrique vers une association à illite quand la température augmente est tout à fait compatible avec toutes les observations faites sur l'évolution des argiles dans les bassins sédimentaires au cours de l'enfouissement. Cette transition de phase est également décrite dans de nombreux systèmes hydrothermaux ; et placée par les auteurs à des températures cohérentes avec nos expériences (aux alentours de 250°C, Cathelineau et Izquierdo, 1988).

Mais cette évolution est souvent donnée avec une étape intermédiaire entre le stade à smectites et le stade à illite : celle de la formation des interstratifiés illite/smectite (I/S). Or dans nos expériences nous ne voyons absolument pas apparaître de minéraux argileux interstratifiés entre le point chaud et le point froid. Cette observation tend à prouver que les interstratifiés I/S ne sont pas des phases propres et que leur présence dans de nombreux affleurements naturels est probablement contrôlée par des facteurs d'ordre cinétique ou de nucléation.

Toutefois n'oublions pas que dans ces deux expériences, très peu de matière a pu être prélevée le long du tube, et les diagrammes DRX sont donc pauvres en informations. Des interstratifiés présents en faible proportion auraient pu nous échapper dans ces conditions.

La présence dans l'expérience 7 de kaolinite entre 300 et environ 330°C peut sembler incohérente ; mais elle peut tout à fait être le reflet d'un changement local de la composition du fluide (rapport K⁺/H⁺ plus faible), ce qui fait passer la solution dans le champ de stabilité de la kaolinite (Aja et al., 1991a) au lieu de celui des smectites.

5 - Résultats expérience 9 : gel de muscovite au point chaud – kaolin au point froid

5.1 - Etude morphologique au MEB

Le point froid du tube est caractérisé par des cristallisations de phyllosilicates importantes et organisées en tapis épais (Figure 70b). Les phyllosilicates qui composent ces tapis semblent être exclusivement formés de kaolinite dont on

reconnaît les plaquettes subhexagonales (Figure 70a). Il n'a pas été observé dans ce point froid d'autre phase.

Le Bout 2 présente les mêmes caractéristiques. L'échantillon est partiellement recouvert de tapis de phyllosilicates (Figure 70d), qui sont structurés en plaquettes plus fines et plus isolées les unes des autres, sans ces formes vermiculaires que l'on observe au point froid (Figure 70a). A un plus fort grossissement nous voyons que les phyllosilicates formant ces tapis sont encore exclusivement des kaolinites (Figure 70c).

Au milieu du tube dans le Bout 3, nous voyons encore des tapis de kaolinite mais occupant moins de place que précédemment dans l'échantillon. D'autres phyllosilicates apparaissent de façon importante, formant également des tapis. Ils se présentent sous la forme de très fines plaquettes (Figure 70e). Nous avons aussi observé une seule occurrence de quartz, qui présente par ailleurs des golfes de corrosion montrant son instabilité (Figure 70e). Ceci peut être dû au fait que la solution soit proche de la saturation en quartz qui peut précipiter localement et être aussitôt après en sous-saturation.

Dans le Bout 4 nous rencontrons encore des tapis importants formés de kaolinite (Figure 71a). La phase phylliteuse en très fines plaquettes vue dans le Bout 3 se retrouve ici, en tapis épais et nombreux (Figure 71b). Nous observons également une troisième phase phylliteuse plus rare et formant des coussinets (Figure 71c).

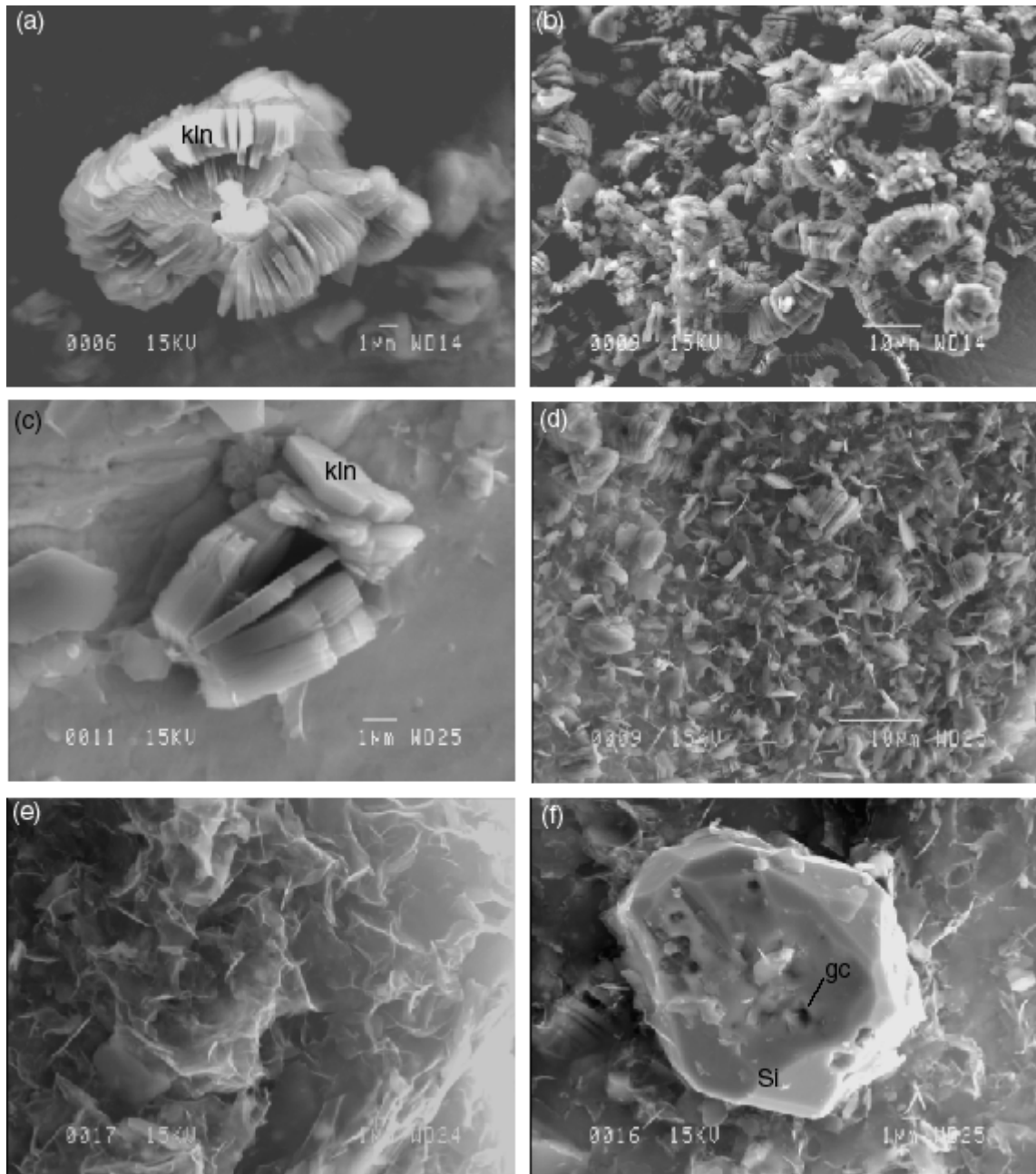


Figure 70 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 9.
(a) et (b) : Bout 1 (point froid) ; (a) accordéon de kaolinites ; (b) : tapis de kaolinites.
(c) et (d) : Bout 2 ; (c) : plaquettes de kaolinite ; (d) : tapis de kaolinites.
(e) et (f) : Bout 3 ; (e) : phyllosilicates en plaquettes très fines ;
(f) : grain de quartz (Si) présentant des golfes de corrosion (gc).

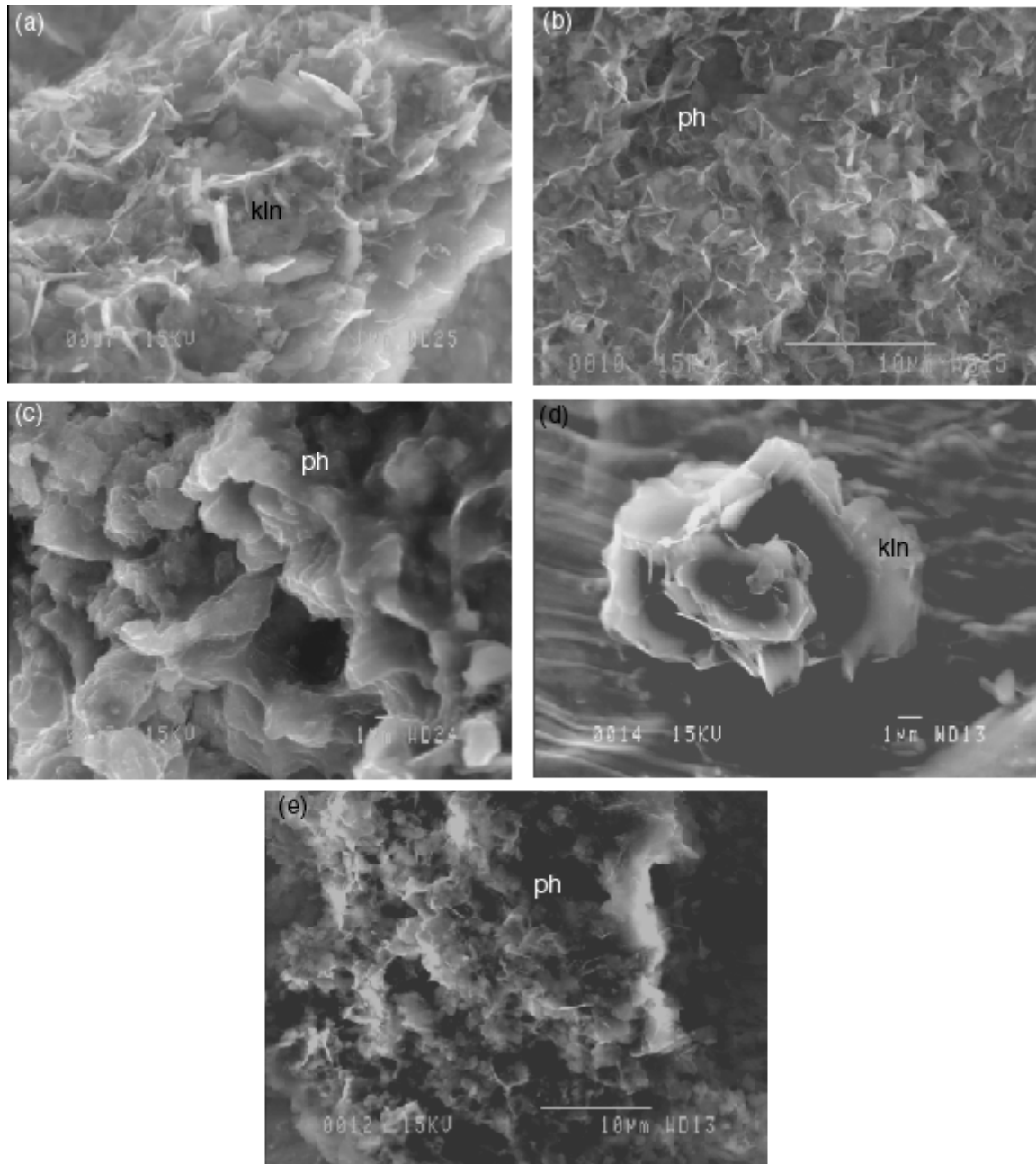


Figure 71 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 9.
(a), (b) et (c) : Bout 4 ; (a) : plaquettes de kaolinites ; (b) : phyllites en voiles ;
(c) : phyllosilicates en coussinets.
(d) et (e) : Bout 5 ; (d) : kaolinites ; (e) : phyllosilicates en voiles.

Dans le point chaud du tube (Bout 5), les kaolinites sont toujours présentes mais sont éparpillées et bien plus rares : leur proportion chute fortement. On rencontre des agglomérats probablement constitués de phyllosilicates (Figure 71e) ainsi que des couches de silice amorphe issue de la trempe.

5.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)

Les analyses chimiques semi-quantitatives effectuées au MEB sont présentées sur la Figure 72.

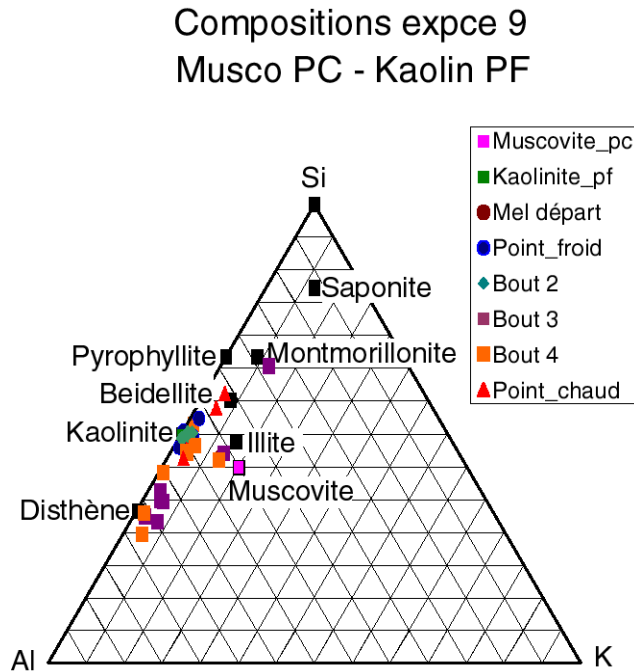


Figure 72 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H₂O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 9 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB.

Les points d'analyse du Bout 1 (point froid) sont superposés les uns aux autres et se situent sur le point de la kaolinite, conformément aux structures de kaolinites observées dans le paragraphe précédent. Les analyses effectuées sur le Bout 2 présentent également uniquement des mesures de type kaolinite, toujours en accord avec les formes observées au MEB. Dans ces deux échantillons, toutes les analyses correspondent à des compositions de kaolinite.

Le Bout 3 présente des compositions plus variées. Certaines sont alumineuses, proches de la composition chimique du disthène (Figure 72) et correspondent à des minéraux présentant des morphologies de phyllosilicates au MEB (Figure 70e). Une analyse est de type mica, intermédiaire entre illite et muscovite. Une dernière analyse est proche de la montmorillonite, mais l'observation au MEB suggère qu'il s'agit d'un mélange de mica et de silice amorphe.

Dans le Bout 4, nous retrouvons des compositions de kaolinite, et des compositions très alumineuses et proches du disthène. Une mesure nous donne une composition chimique de type illitique.

Au point chaud du tube (Bout 5), les compositions sont essentiellement de la kaolinite. Quelques points se situent également vers les smectites, sans qu'il soit possible de dire sur les images MEB s'ils correspondent à des mélanges (par exemple avec de la silice) ou à une phase unique.

5.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX obtenus dans les zones froides du tube (Bout 1 et Bout 2, respectivement sur la Figure 73 et la Figure 74) montrent clairement la présence majoritaire de kaolinite. Nous trouvons en effet les trois pics caractéristiques de la kaolinite à 7,15 Å, 3,58 Å et 2,39 Å.

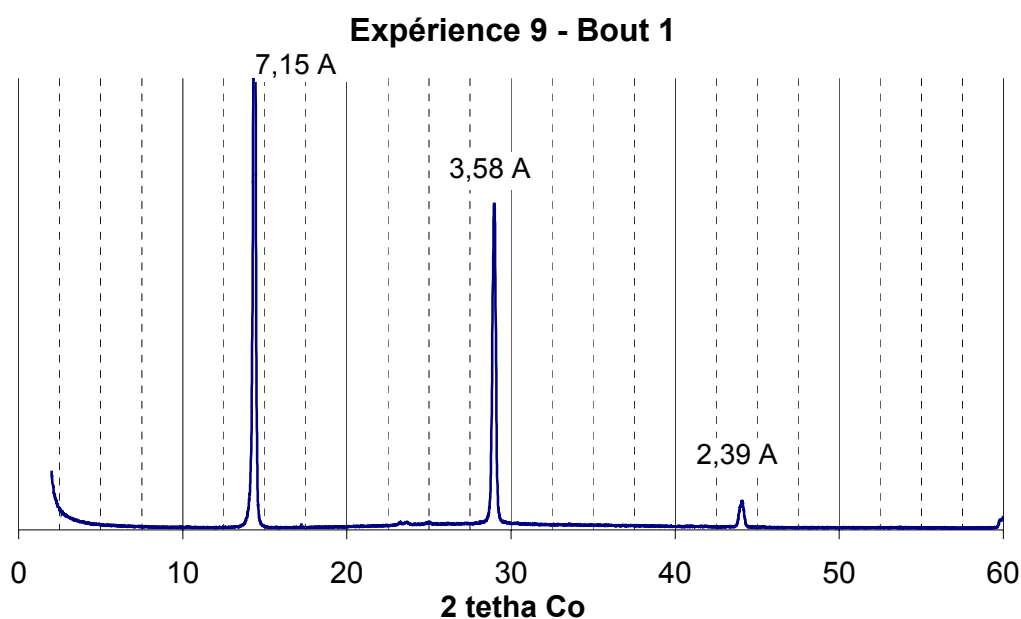


Figure 73 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 9.

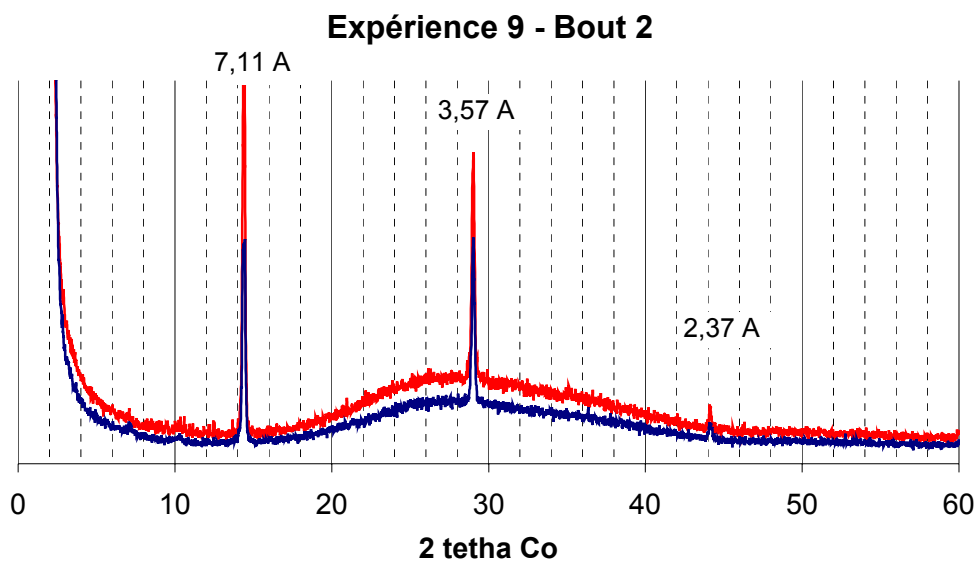


Figure 74 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 9. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

L'étude du Bout 2 (Figure 74) nous montre les mêmes pics, laissant supposer que la kaolinite est ici encore la seule phase ayant cristallisé. Nous voyons bien lors du traitement à l'éthylène glycol (trait rouge Figure 74) que les pics ne se déplacent pas, confirmant l'attribution de ces pics à la kaolinite.

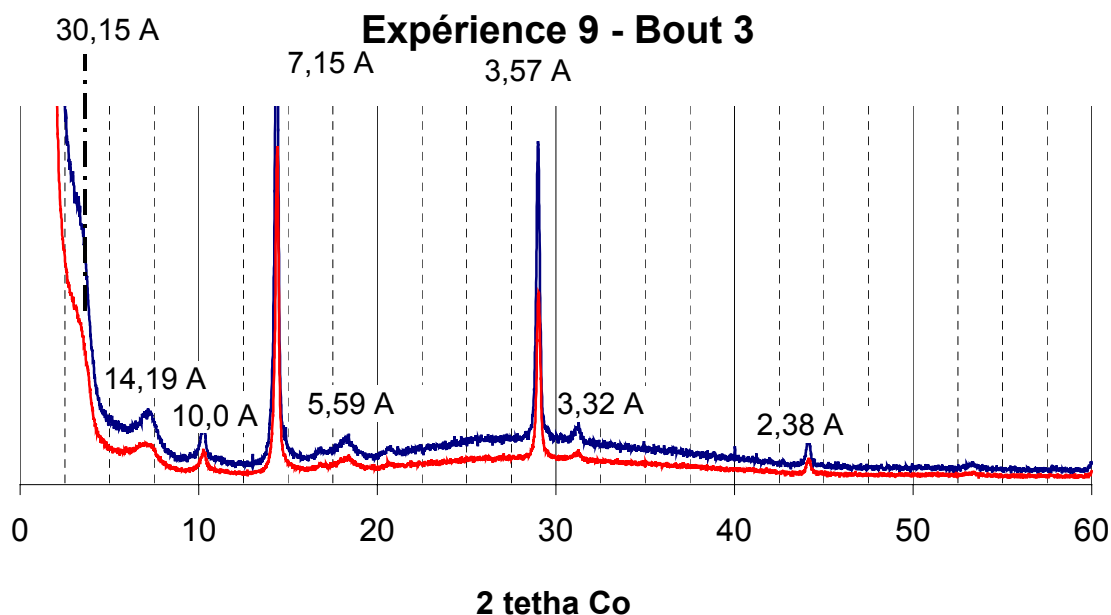


Figure 75 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 9. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Au milieu du tube dans le Bout 3 (Figure 75), de nouvelles raies de diffraction se superposent à la kaolinite. Un pic à 10 Å caractérise la présence d'un mica. La

présence, même ténue, d'un pic à 3,34 Å permet de dire que nous sommes probablement en présence de muscovite (de l'illite aurait donné éventuellement un pic à 4,40 Å). Le pic à 14,19 Å qui ne se déplace pas après traitement à l'éthylène glycol est attribué à la chlorite (Figure 75). Dans cette expérience dépourvue de magnésium, et conformément aux compositions analysées dans cet échantillon 3, (Figure 72) qui sont proches du point du disthène, une chlorite cristallisant ici doit être alumineuse, de type donbassite. On observe également un léger bombement vers 30,15 Å mais qui n'est pas suffisamment prononcé pour nous permettre de le qualifier de pic de diffraction. Si c'est un pic, il caractérise la présence d'un minéral interstratifié, la valeur d'environ 30 Å faisant penser à une corrensite (interstratifié chlorite/smectite).

Même sans diagramme de diffraction, nous pouvons penser que les phases présentes dans le Bout 4 sont sensiblement les mêmes que dans le Bout 3, les analyses chimiques semi-quantitatives (Figure 72) et les observations morphologiques étant très semblables.

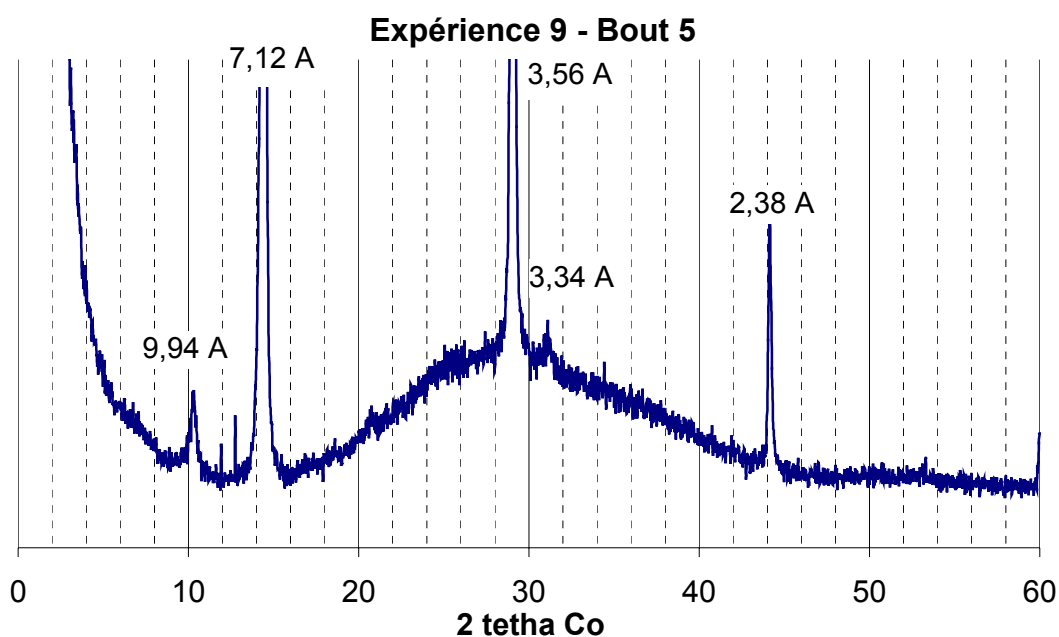


Figure 76 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 9.

Au point chaud du tube on observe encore les pics de diffraction de la kaolinite (7,12 Å, 3,56 Å et 2,38 Å), et un pic à 9,94 Å typique des micas.

Nous obtenons donc la séquence de cristallisation suivante pour l'expérience 9 :

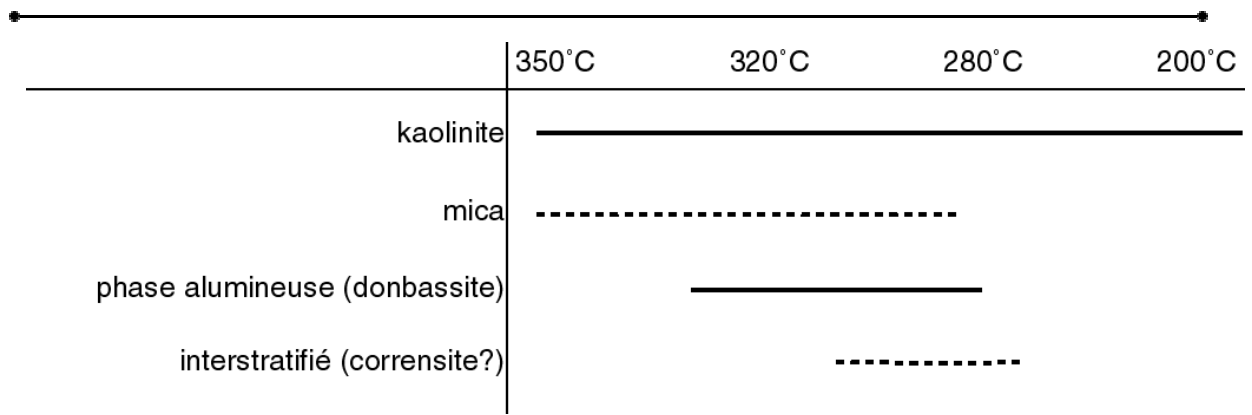


Figure 77 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 9.

6 - Résultats expérience 10 : kaolin au point chaud – gel de muscovite au point froid

6.1 - Etude morphologique au MEB

Le point froid (Bout 1) du tube de l'expérience 10 est essentiellement recouvert de tapis formés de plaquettes de kaolinites en accordéon (Figure 78a et b). Une autre morphologie de phyllosilicates est présente dans ce point froid en plus de la kaolinite : nous voyons des agrégats de fines plaquettes désordonnées (Figure 78c). Dans le Bout 2 nous observons encore essentiellement de la kaolinite, formant des tapis continus sur la paroi interne du tube.

Au milieu du tube dans le Bout 3, la situation semble s'inverser. Les fines plaquettes désordonnées de phyllosilicates forment les tapis recouvrant la paroi interne du tube (Figure 78d : ph), et des kaolinites plus isolées se situent par-dessus (Figure 78d : kln). Les kaolinites sont toujours présentes de façon importante, mais c'est la morphologie en plaquettes désordonnées (Figure 78e) qui est majoritaire dans cette zone intermédiaire du tube. Nous voyons à fort grossissement (Figure 78f photographiée à un grossissement de x4000) que les tapis de minéraux recouvrant cet échantillon (Figure 78e) sont effectivement formés de très fines (<1µm) plaquettes caractéristiques de phyllosilicates (Figure 78f).

Dans le Bout 4, la kaolinite est encore présente de façon rare et disséminée sur l'échantillon. La phase largement majoritaire est représentée par les phyllosilicates en agrégats (Figure 79a) comprenant du potassium (voir Figure 80). Un deuxième type d'agrégat de plaquettes est également présent (Figure 79b), et montre une composition très alumineuse (voir Figure 80).

Au point chaud du tube (Bout 5), la présence des kaolinites devient très anecdotiques (une seule occurrence observée, Figure 79c). On rencontre essentiellement des agrégats de plaquettes de phyllosilicates qui se ressemblent fortement morphologiquement (Figure 79d, e et f). Nous verrons toutefois par la suite que ces phyllosilicates peuvent avoir des compositions chimiques très différentes.

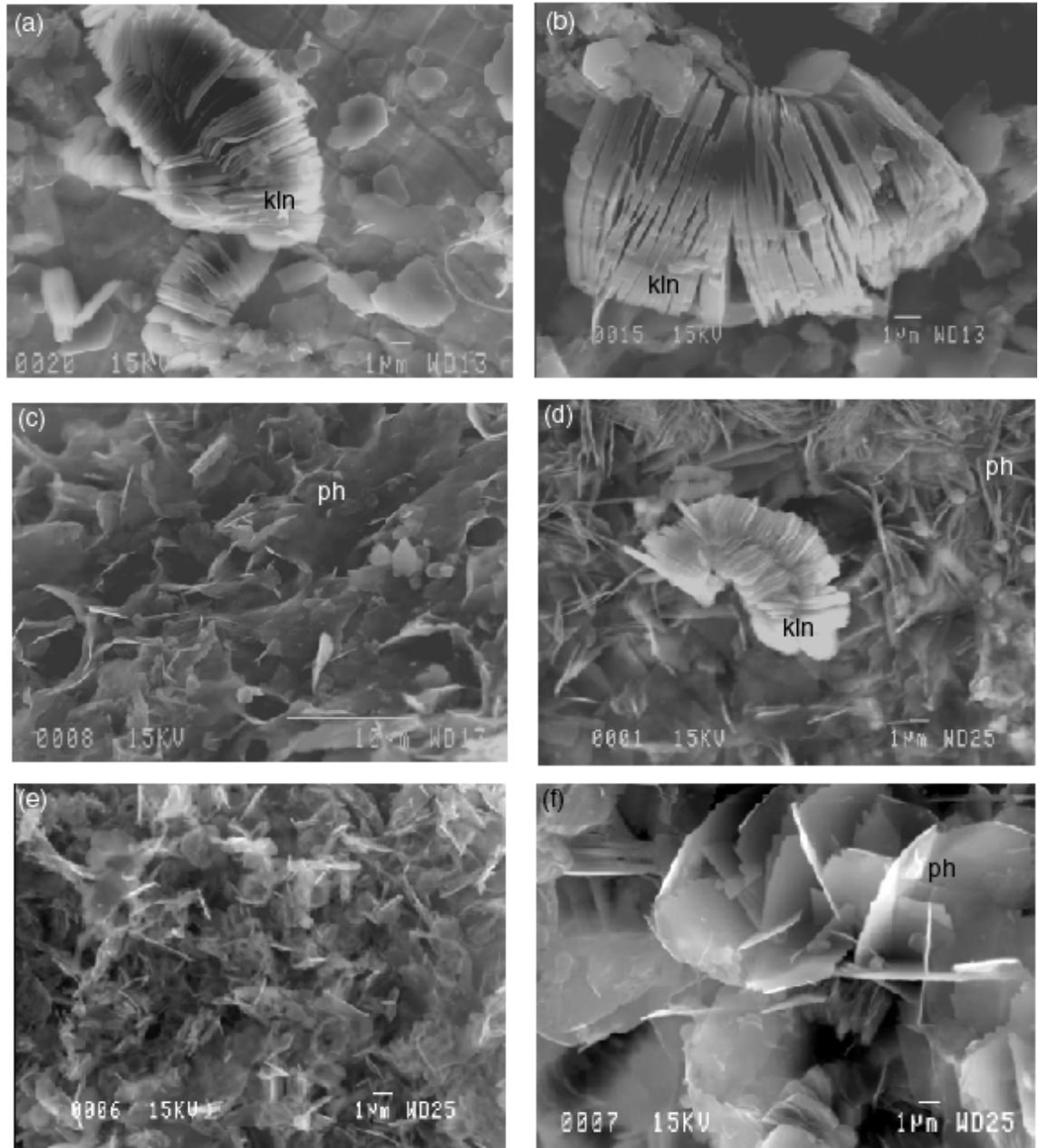


Figure 78 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 10.

(a), (b) et (c) : Bout 1 (point froid) ; (a) et (b) : accordéons de kaolinite.

(c) : phyllosilicate alumineux (ph).

(d), (e) et (f) : Bout 3 ; (d) : accordéon de kaolinite (kln) posé sur un tapis de fines plaquettes de phyllosilicates (ph) ; (e) : tapis de phyllosilicates en plaquettes ;

(f) : détail des très fines plaquettes (ph).

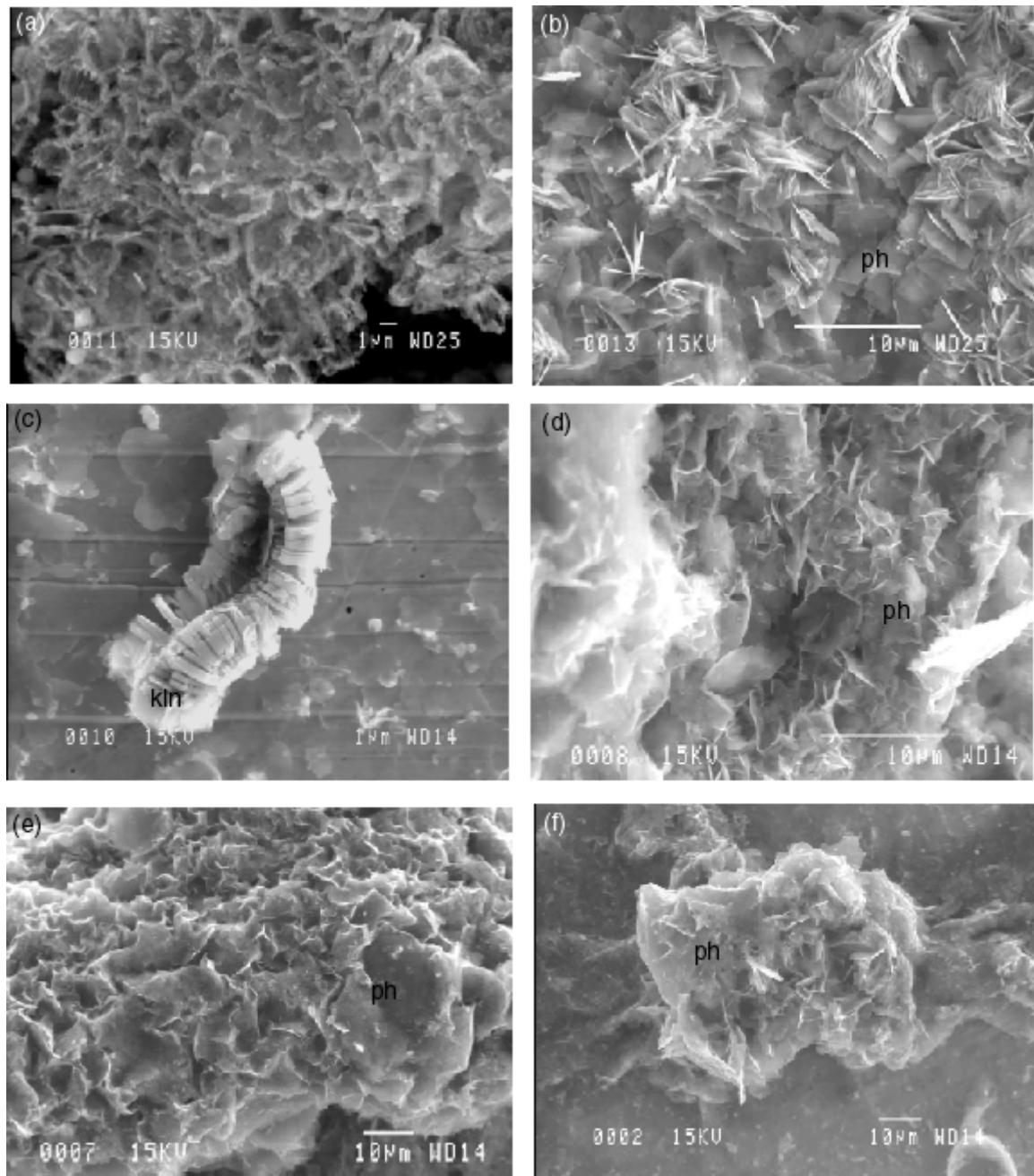


Figure 79 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 10.

(a) et (b) : Bout 4 ; (a) : phyllosilicates potassiques ; (b) : phyllosilicates alumineux.

(c), (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud).

(c) : kaolinites (kln) ; (d) et (e) ; phyllosilicates alumineux (ph)

(f) : agrégat de plaquettes de phyllosilicate potassique (ph).

6.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB)

Les analyses chimiques semi-quantitatives effectuées au MEB sont présentées dans la Figure 80 ci-dessous.

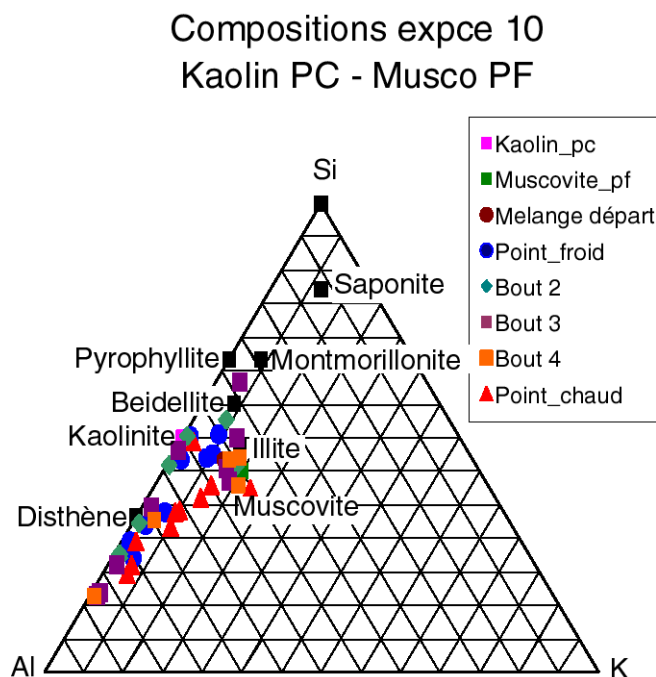


Figure 80 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H₂O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 10 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB.

Les analyses effectuées au point froid du tube (Bout 1, ronds bleus sur la Figure 80) se répartissent en trois types. D'une part un grand nombre de points se trouvent superposés sur le point Si=Al et K=0, correspondant à une formule possible de kaolinite, ce qui est cohérent vu les grandes quantités de cristaux de kaolinite effectivement observés au MEB dans cet échantillon (Figure 78a et b). D'autre part un certain nombre de points sont proches d'une composition d'illite, un point est plus siliceux que l'illite et serait proche d'une composition de rectorite. Un dernier groupe de points, important en nombre, est distribué entre le disthène et le pôle alumineux (Figure 80). Ces points extrêmement alumineux (plus alumineux que les silicates d'alumine) pourraient représenter un mélange entre une phase purement alumineuse (de type gibbsite ou diaspore) et un mica par exemple, ou une phase unique non déterminée. La diffraction RX présentée dans le paragraphe suivant a été effectuée pour permettre de trancher entre ces deux hypothèses.

Le Bout 2 présente exactement les mêmes groupes de points : des kaolinites, des illites, un point situé entre la beidellite et la rectorite, et un ensemble de points très alumineux situés entre le disthène et le pôle aluminium. Cet échantillon présente donc des caractéristiques morphologiques et chimiques identiques au bout froid du tube.

Au milieu du tube, dans le Bout 3, nous observons un changement de la répartition des points de mesure dans le diagramme triangulaire de la Figure 80. Les points de composition kaolinique sont rares, et l'on rencontre essentiellement une chimie très alumineuse de points situés entre les silicates d'alumine et le pôle alumineux. Le deuxième groupe important est situé dans les compositions micacées, entre muscovite et illite. Il y a aussi un point de mesure se situant dans les smectites, entre beidellite et montmorillonite.

Dans le Bout 4 nous observons essentiellement des compositions de micas. En effet les compositions chimiques les plus souvent rencontrées se situent entre muscovite et illite. On rencontre quelques rares compositions de kaolinite correspondant aux structures reconnues déjà au MEB comme étant de la kaolinite. Nous retrouvons également des points de composition chimique très alumineuse (Figure 80).

Le point chaud du tube (Bout 5) présente, en dehors d'une composition de kaolinite correspondant à la photo de la Figure 79c, une répartition à peu près continue entre la muscovite et un point situé sur le joint disthène – pôle Al, à 2/3 de distance du disthène et 1/3 du pôle alumineux. Cette répartition continue peut faire penser à une droite de mélange et est un argument favorable à la présence de deux phases mélangées pour ces points de mesure.

6.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X

Le diagramme de DRX du point froid du tube (Bout 1, Figure 81) montre la prépondérance de la présence de kaolinite dans cet échantillon, par les grands pics à 7,14 Å, 3,57 Å et 2,38 Å.

Expérience 10 - Bout 1

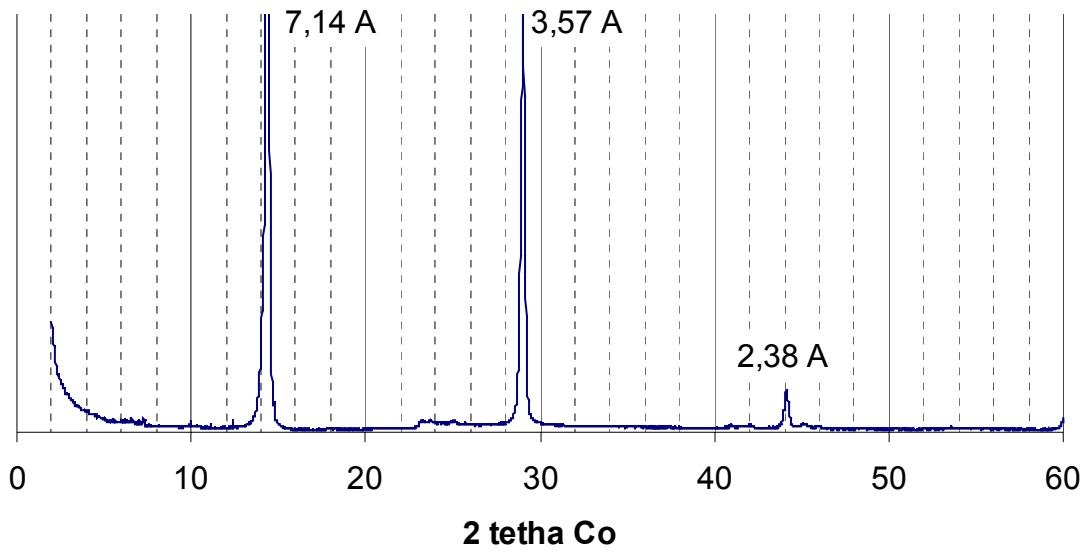


Figure 81 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.

Nous avons toutefois effectué un agrandissement (Figure 82) de ce qui semble à première vue être le signal de fond, sans présence de pics.

Expérience 10 - Bout 1

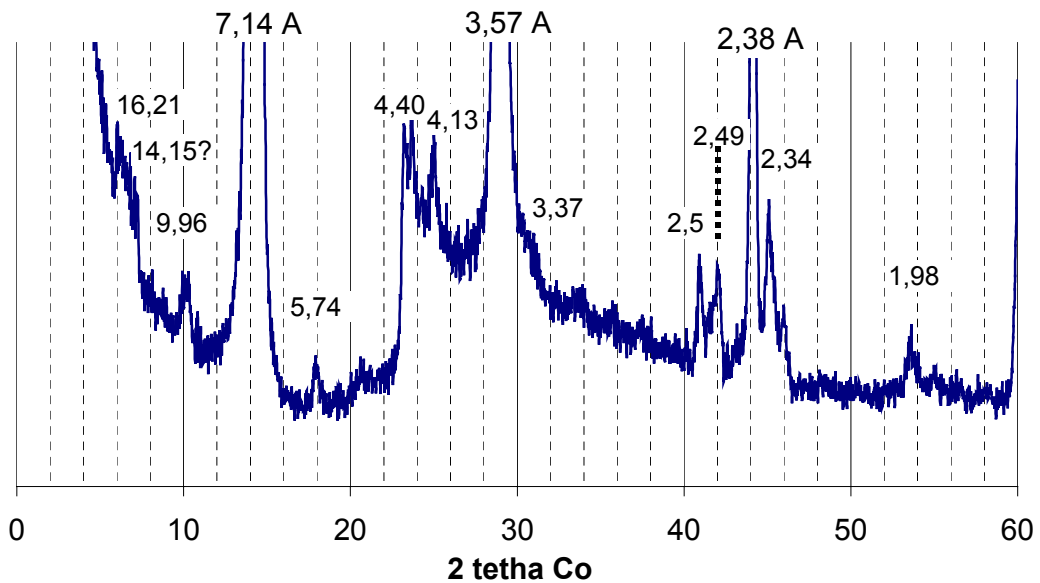


Figure 82 : Détail du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.

A cette échelle nous voyons apparaître (Figure 82) une complexité minéralogique bien plus importante dans l'échantillon. En effet de nombreux nouveaux pics

apparaissent, caractérisant les phases minoritaires par opposition à la kaolinite. Nous observons des pics caractéristiques d'un mica à 9,96 Å, 4,40 Å et 2,55 Å. Les intensités relatives de ces pics, avec tout d'abord le pic à 4,40 Å puis celui à 2,55 Å et enfin celui à 9,96 Å, permettent de penser que nous sommes en présence d'un mica de type illite. En effet dans le cas de la muscovite un pic à 3,36 Å serait le plus important, avant le pic à 9,96 Å et celui à 2,55 Å. Or même si l'on voit sur la Figure 82 un pic aux alentours de 3,37 Å, il est très faible et en aucun cas plus important que les deux autres. Un pic difficile à positionner se situe entre 16,21 et 14,15 Å, qui sont des valeurs pouvant être caractéristiques de chlorites ou de smectites. La Figure 80 montre que nous pouvons avoir à la fois des chlorites de composition alumineuse (donbassites), et éventuellement des smectites de type beidellite puisqu'un point de mesure donne une composition de ce type.

Expérience 10 - Bout 2

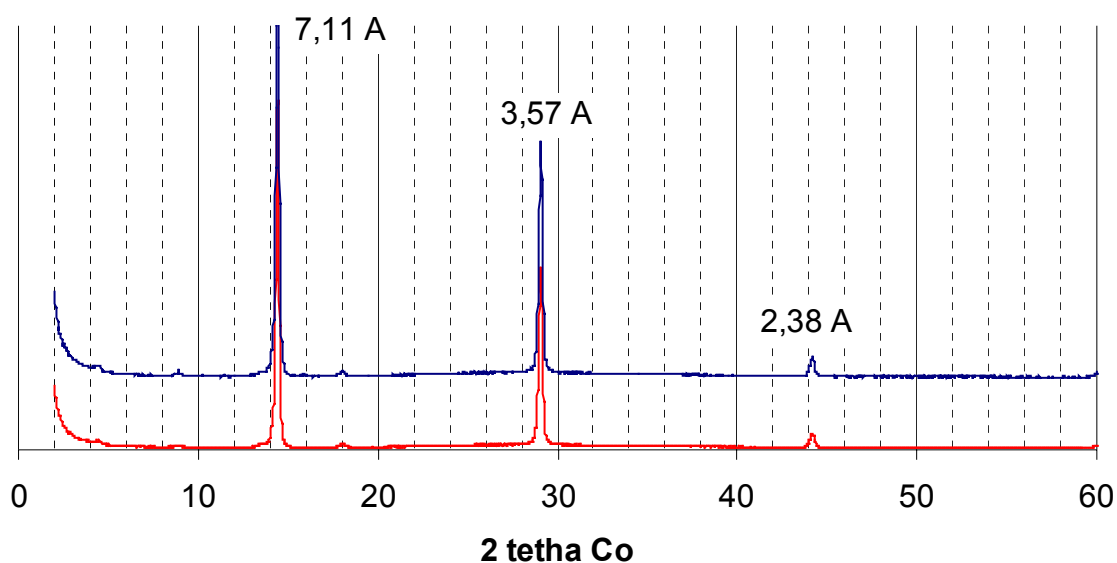


Figure 83 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Le diagramme de DRX du Bout 2 permet de voir encore la grande majorité de kaolinites présentes (Figure 83). Les pics à 7,11 Å, 3,57 Å et 2,38 Å sont les seuls visibles à cette échelle, ce qui montre que la kaolinite est encore la phase majoritaire de très loin dans cet échantillon. Toutefois le passage à une autre échelle, comme dans le cas précédent, montre une grande quantité de pics non visibles précédemment (Figure 84).

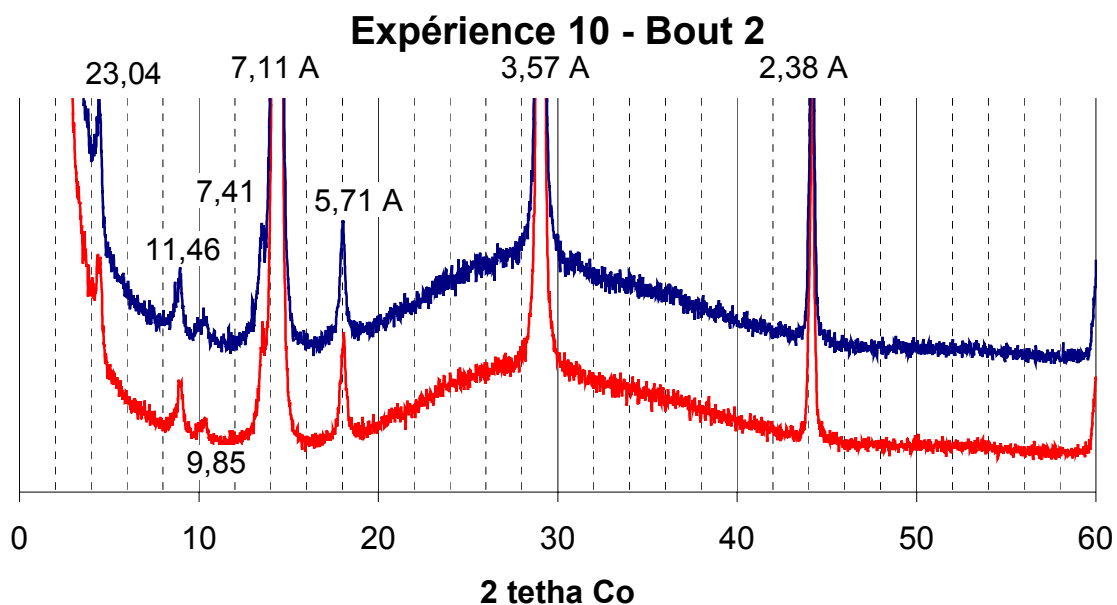


Figure 84 : Détail du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.

Nous voyons apparaître un pic à 7,41 Å montrant la présence d'une chlorite ou d'une serpentine. L'absence totale de magnésium dans cette expérience nous oriente plutôt vers une chlorite alumineuse de type donbassite. Nous voyons également une série presque rationnelle formée des pics à 23,04 Å, 11,46 Å, et 5,71 Å. Cette série de pics représente un minéral interstratifié, correspondant à une succession ordonnée de feuillets de chlorite dioctaédrique et d'illite, avec une proportion d'entre 60 et 40% d'illite (Brindley et Brown, 1980). Cette phase correspondrait donc aux points de mesure de la Figure 80 situés à mi chemin entre le point illite et la donbassite alumineuse. La position du pic à 11,46 Å donne une proportion d'environ 60 % d'illite (Brindley et Brown, 1980). Nous remarquons également un pic à 9,85 Å montrant la présence d'illite.

Expérience 10 - Bout 3

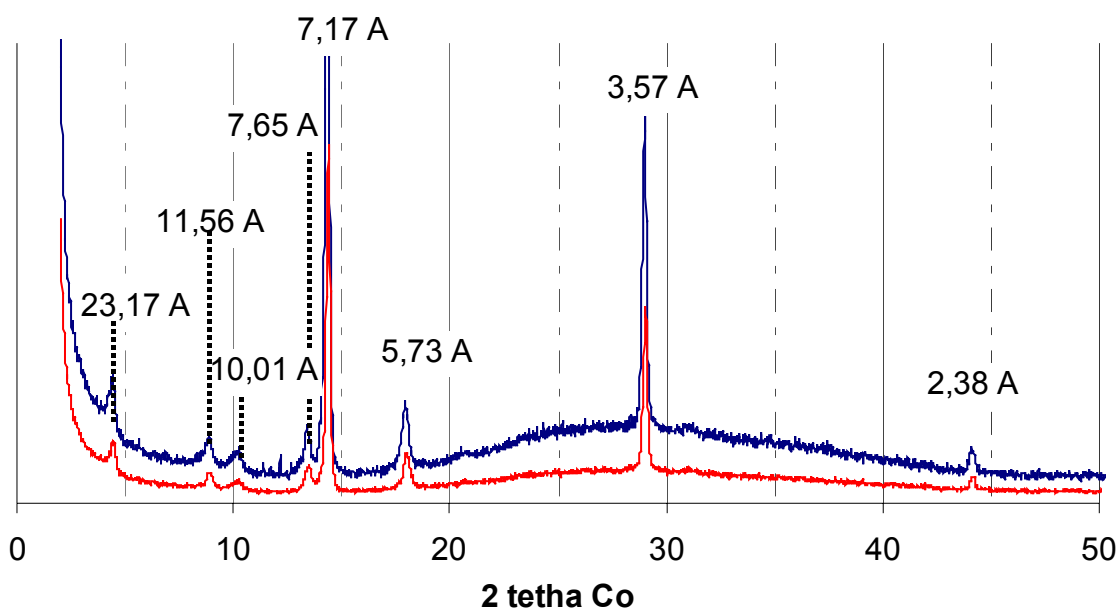


Figure 85 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Expérience 10 - Bout 4

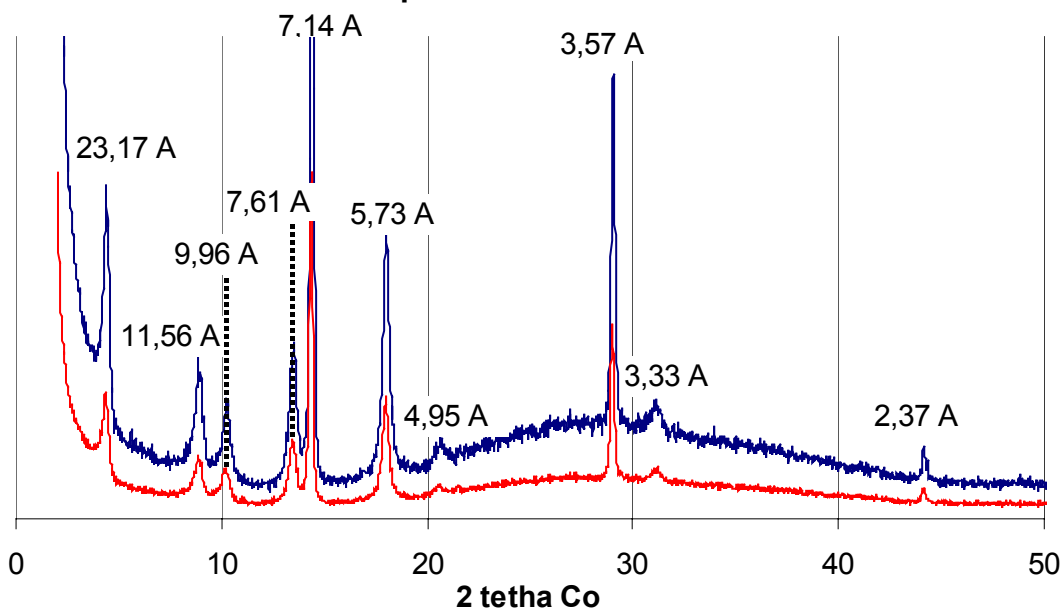


Figure 86 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 4 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Les diagrammes des Bouts 3 et 4 (Figure 85 et Figure 86) montrent les mêmes phases que précédemment : la kaolinite, toujours prépondérante ; et les phases

mineures que l'on voit donc plus facilement et dont la proportion augmente. On reconnaît l'interstratifié ordonné chlorite dioctaédrique/illite et le mica de type illite.

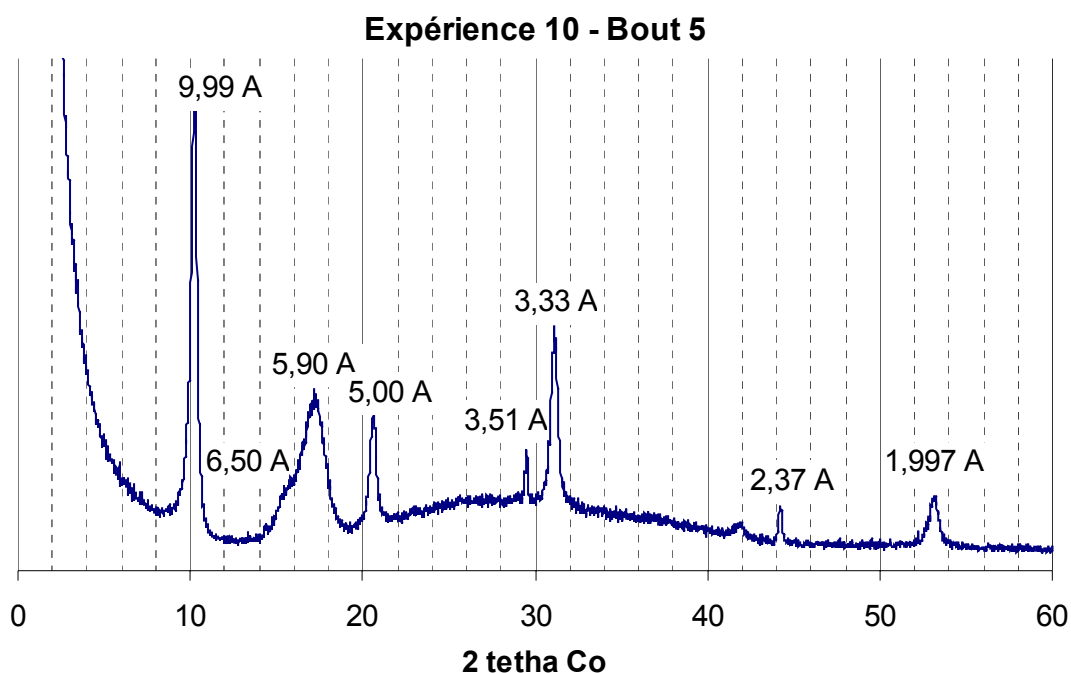


Figure 87 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 10.

Au point chaud du tube (bout 5, Figure 87), nous voyons que la kaolinite n'apparaît plus. Le mica probablement de type muscovite (pics à 9,99 Å et à 3,33 Å) est la phase principale dans cet échantillon. Mais la présence de pics vers 5 et 6 Å laisse penser que nous avons plutôt à faire à un interstratifié. L'association des pics à 9,99 Å et 5,9 Å tend à montrer que nous avons à faire à un interstratifié illite/smectite avec environ 70 % d'illite.

Nous obtenons donc pour l'expérience 10 la séquence de cristallisation suivante :

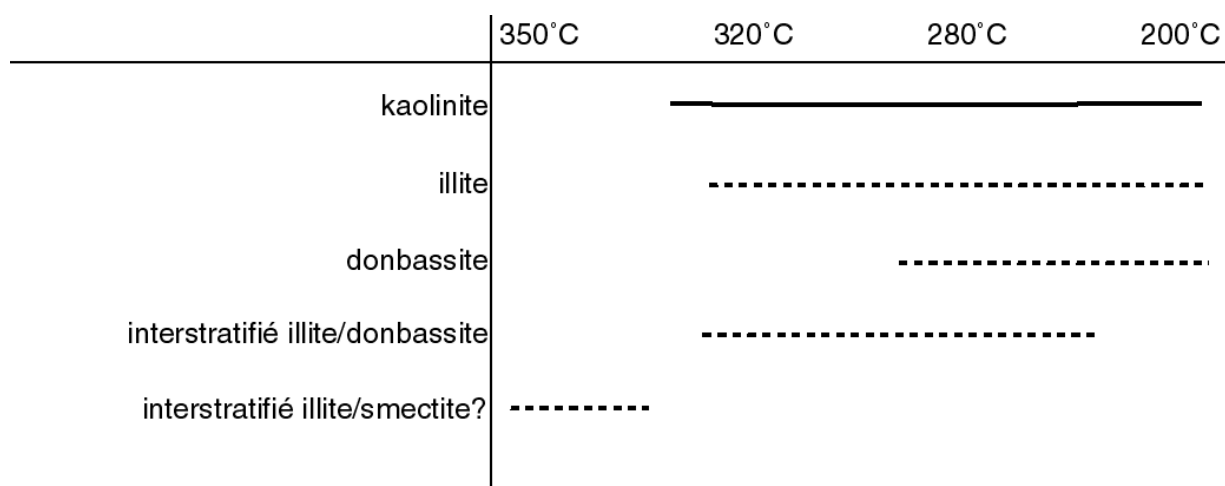


Figure 88 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 10.

7 - Conclusions sur les expériences en système potassique

Les expériences présentées montrent des séquences de cristallisation comparables d'une expérience à son expérience miroir. Dans chaque jeu d'expériences les phases cristallisées sont les mêmes, et leur position relative est conservée quand on échange les capsules. Ces expériences permettent donc de donner une signification thermodynamique à la séquence de cristallisation observée : les changements de phase dans le tube sont des transitions thermiques de phases. Les plus grandes différences entre deux expériences miroirs sont les décalages en température que peuvent montrer les séquences de cristallisation. Ainsi dans l'expérience 9, la kaolinite est présente du point chaud au point froid, alors que dans l'expérience 10 elle est présente du point froid au Bout 4. De la même façon, l'illite est présente dans l'expérience 9 du Bout 2 au point chaud, alors qu'elle se trouve du point froid au Bout 4 dans l'expérience 10. La donbassite subit également ce même décalage, et toutes les phases semblent décalées vers le point froid dans l'expérience 10 par rapport à l'expérience 9, les positions relatives des minéraux restant par ailleurs tout à fait constantes. La proximité des sources d'éléments que sont les capsules semblent donc jouer un rôle.

Les expériences 7 et 8, en montrant une succession illite au point chaud à smectite vers le point froid, proposent la transition smectite → illite bien connue des géologues comme étant une transition de phase thermique. Par contre l'absence d'interstratifiés illite/smectite intermédiaires tendrait à favoriser l'idée selon laquelle interstratifiés se formeraient dans la nature probablement plutôt grâce à des facteurs cinétiques,

profitant de la « zone de transition » entre smectite et illite, que pour des raisons de stabilité thermodynamique de cette phase par rapport aux deux autres. Cet interstratifié pourrait même être dans la nature l'expression de la réaction smectite → illite, comme un instantané de cette transformation feuillet à feuillet. Il ne représenterait alors que simplement une zone de transition minéralogique active.

Les smectites n'apparaissent pas dans les expériences 9 et 10, on ne peut donc argumenter plus sur cette transition de phase entre smectite et illite. L'absence de ces smectites est cohérente avec la composition très alumineuse de ces expériences, ne favorisant pas la cristallisation de smectites. Nous voyons en effet que les minéraux cristallisant sont plus alumineux : kaolinite, illite, donbassite. Nous pouvons observer une évolution récurrente dans ces deux expériences : nous passons d'une association kaolinite + illite dans les zones chaudes à une association donbassite + kaolinite dans les zones froides. Ce changement d'association ne peut marquer ici une transition de phase, mais est l'image d'une variation chimique importante : la cristallisation d'illite se fait si du potassium est présent, et l'absence d'autre phase potassique montre que ce ne sont pas les transitions thermiques de phases qui décident de la distribution de l'illite mais bien la chimie locale de la solution. Nous sommes ici confrontés à une situation dans laquelle la chimie n'est pas homogène le long du tube, ce qui compromet la mise en évidence de transitions de phases. Toutefois si l'on tient compte du potassium contenu dans les interstratifiés, on peut alors imaginer que les interstratifiés présents dans ces expériences sont significatifs des transitions de phases. On obtiendrait alors une séquence de réactions du type (du froid vers le chaud) : donbassite + illite → interstratifié illite/chlorite dioctaédrique avec kaolinite présente dans tous les cas.

CHAPITRE 7 : RESULTATS DANS LE SYSTEME SI-AL-MG-K-H₂O

L'étude expérimentale menée dans le système chimique à cinq composants Si-Al-Mg-K-H₂O vise à mettre en relation les deux chapitres précédents et à voir dans quelle mesure les observations faites dans les systèmes chimiques simples se reproduisent lorsque l'on augmente la complexité du système chimique. La coïncidence des phases cristallisant dans ce système chimique et dans les précédents montrerait une indépendance de la stabilité thermique relative des phases vis à vis de la composition globale du système. Au contraire, l'apparition de séquences nouvelles de cristallisation dans les expériences ci-dessous montrerait que les stabilités thermiques relatives décrites à partir de ces séquences de cristallisation n'ont de sens qu'à composition chimique connue.

La stabilité des micas et des smectites potassiques a été étudiée expérimentalement dans ce même système chimique par Aja et al. (1991b). Les expériences menées sont des expériences de dissolution, et les auteurs montrent que la substitution de Mg²⁺ en position octaédrique est négligeable et n'a donc que peu d'effet sur la position des droites d'équilibre entre les différentes phases micacées et smectitiques. En effet l'erreur commise sur la position des courbes en négligeant la présence de Mg²⁺ dans les minéraux (donc en se positionnant dans un système à 4 composants, sans le magnésium) est de moins de 0,3 unités logarithmiques et permet aux auteurs de dire que la représentation des équilibres en système à 4 composants chimiques est suffisante. Toutefois on peut également se rendre compte que l'erreur issue de cette simplification rentre dans les barres d'erreur de la méthode

expérimentale utilisée par les auteurs. L'effet de la présence de Mg^{2+} sur le champ de stabilité des micas ne peut donc être réellement estimée par cette méthode. C'est pourquoi nous espérons compléter les informations de Aja et al. (1991) en nous basant sur une technique expérimentale différente.

1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-Mg-K-H₂O

Un jeu d'expériences à deux capsules a été mené dans ce système chimique regroupant les systèmes traités dans les deux chapitres précédents. Les produits de départ sont un gel de clinochlore, source du magnésium, et un gel de muscovite, source du potassium. La capsule contenant le gel de clinochlore est placée au point chaud et la capsule contenant le gel de muscovite est placée au point froid dans l'expérience 5 ; et inversement dans l'expérience 6 (Figure 89).

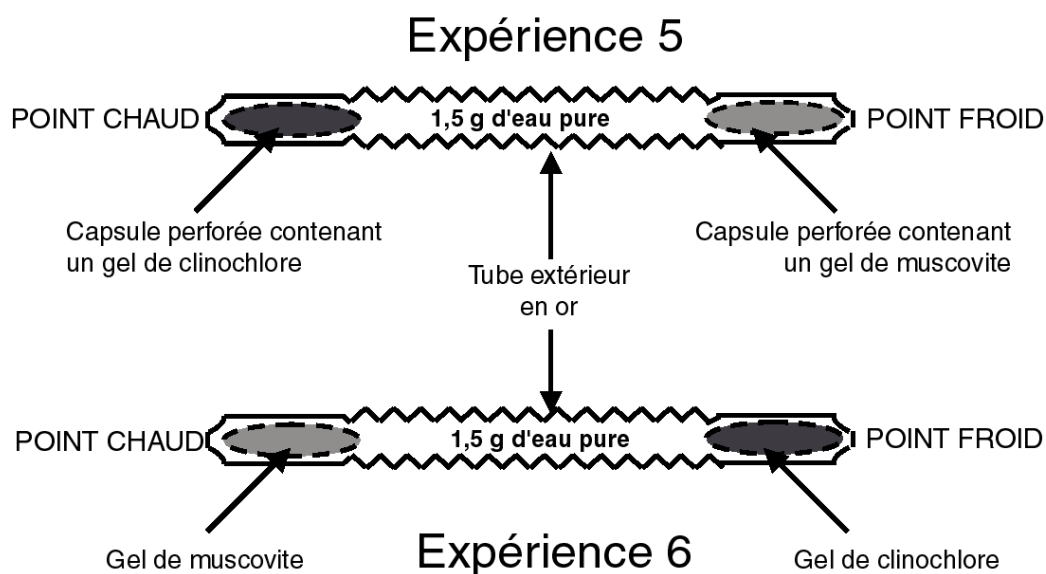


Figure 89 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 5 et 6.

La composition chimique globale de ces deux expériences est représentées sur la Figure 90 et la Figure 91. Nous voyons que les deux expériences ont les mêmes compositions en potassium, et sont très proches d'une composition d'illites. Il y a une plus grande différence dans la composition en magnésium : l'expérience 5 a une composition globale de départ proche des chlorites alors que l'expérience 6 a une composition plus siliceuse, plus proche des smectites.

Compositions mélanges de départ
Expériences 5 et 6.

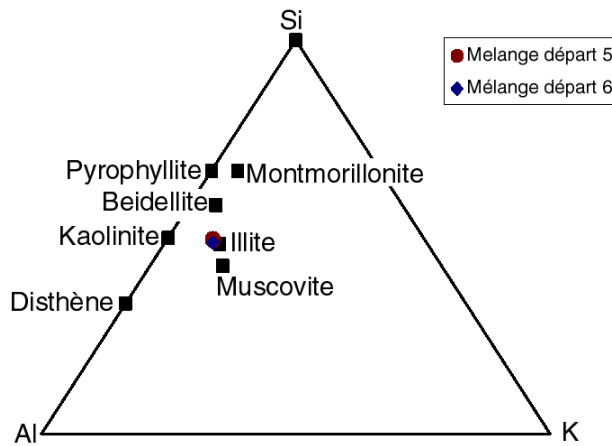


Figure 90 : Diagramme ternaire Si – Al – K (projection depuis H₂O et Mg) montrant la composition chimique globale des expériences 5 et 6.

Compositions mélanges de départ
Expériences 5 et 6.

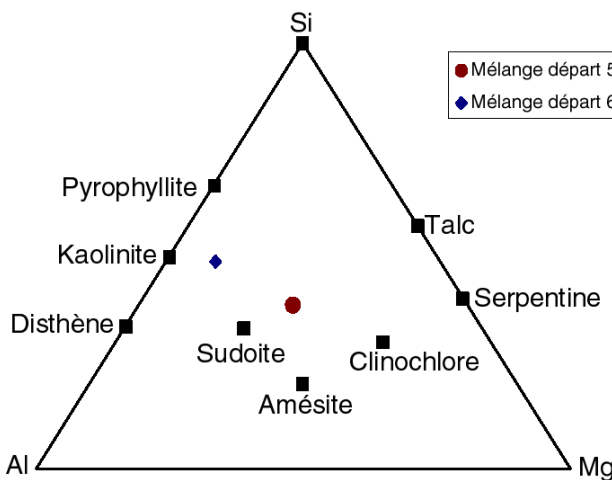


Figure 91 : Diagramme ternaire Si – Al – Mg (projection depuis H₂O et K) montrant la composition chimique globale des expériences 5 et 6.

Les conditions d'expérimentation sont semblables à celles des expériences menées précédemment (Tableau 13).

Tableau 13 : Conditions expérimentales des expériences 5 et 6.

Nom de l'expérience	Température au point chaud (°C)	Pression (kbars)	Temps de l'expérience
Expce 5	350	1,00	61 jours
Expce 6	350	1,02	60 jours

2 - Résultats expérience 5 : gel de clinochlore point chaud – gel de muscovite point froid

2.1 - Etude morphologique au MEB

Les observations faites au microscope électronique à balayage montrent une prépondérance des minéraux phylliteux dans les cristallisations ayant lieu au cours de l'expérience.

Le point froid de l'expérience montre essentiellement des agglomérats de plaquettes de phyllosilicates (Figure 92a, b, c et d). Ces plaquettes font moins d'un μm d'épaisseur (Figure 92c), et forment parfois des tapis continus (Figure 92d). Ponctuellement on voit des formes plus compactes (Figure 92e et f). Le minéral de la Figure 92e est difficile à identifier puisqu'on ne voit que la face « lisse » originellement posée sur la paroi métallique du tube expérimental. Le minéral de la Figure 92f ressemble à un grain de quartz, et il n'en a été observé que cette unique occurrence.

Les agglomérats de plaquettes phylliteuses se rencontrent tout le long du tube (Figure 93a, b et c), jusqu'au point chaud. On rencontre même à ce point chaud ces phyllosilicates poussant sur un minéral préexistant (Figure 93e), qui est probablement un quartz.

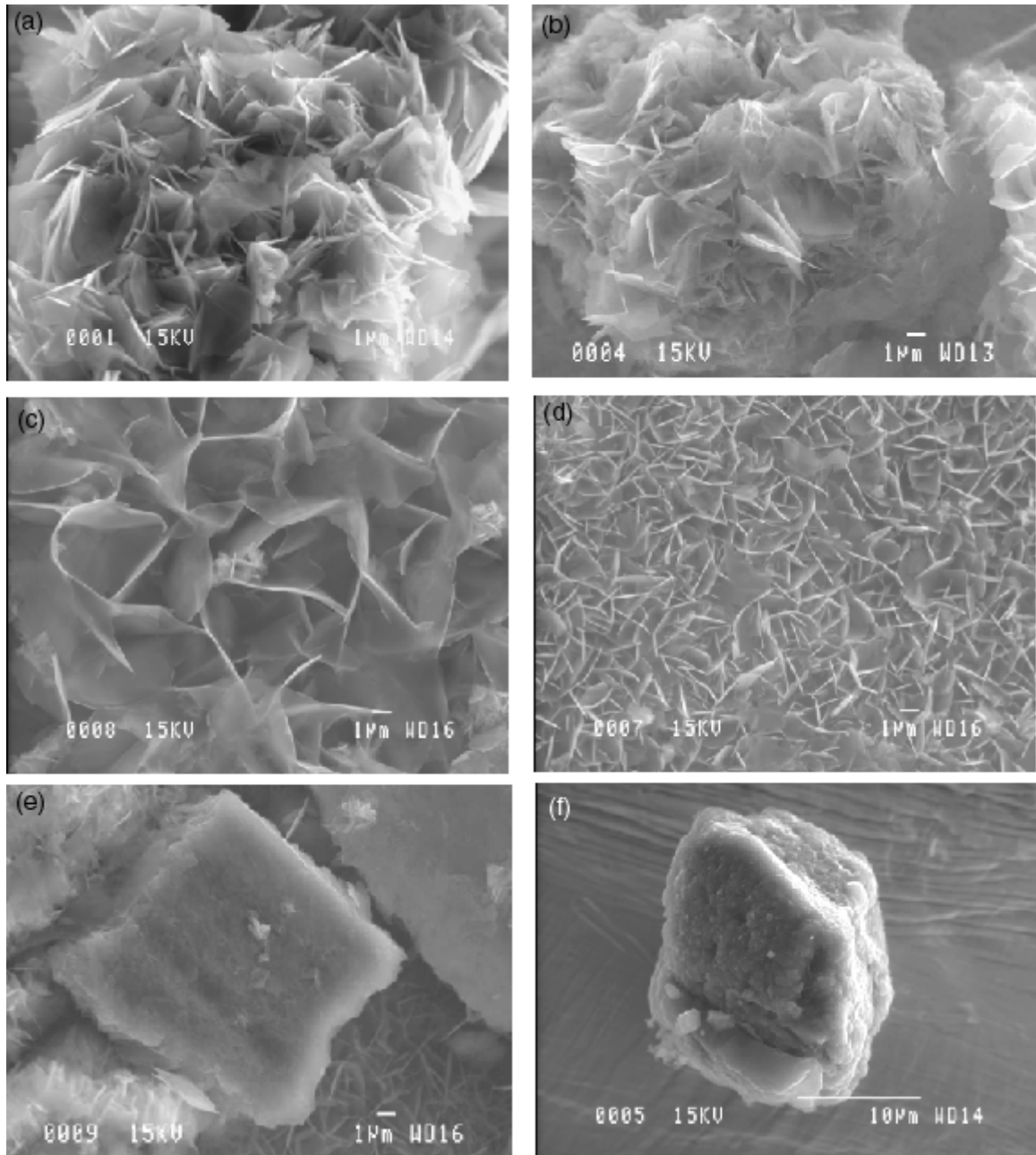


Figure 92 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 5, au Bout 1 (Point froid). (a), (b), (c) et (d) : plaquettes de micas ; (e) : phase alumineuse posée sur un tapis de micas ; (f) : grain de quartz isolé.

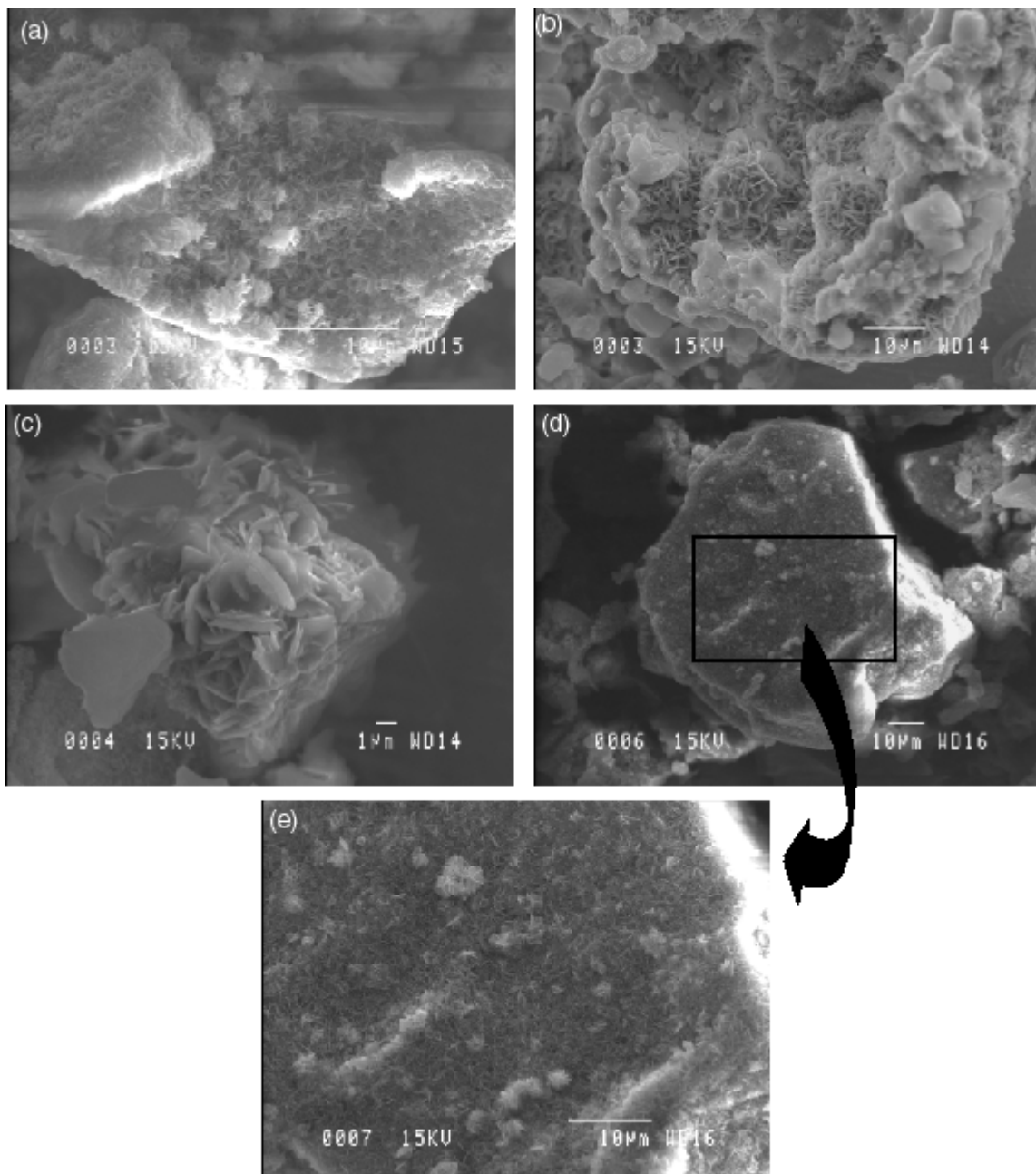


Figure 93 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 5.

(a) : Bout 2 ; plaquettes de micas ;

(b) et (c) : Bout 4 ; plaquettes de chlorites ;

(e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; plaquettes de micas en remplacement d'un minéral préexistant.

2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et MET)

Les analyses semi-quantitatives effectuées au MEB sont représentées dans les diagrammes triangulaires de la Figure 94 et de la Figure 95. La composition chimique de cette expérience comportant 4 éléments majeurs (en dehors de H₂O), nous avons choisi de représenter les compositions chimiques des minéraux dans deux diagrammes, l'un montrant essentiellement les micas en domaine potassique, et l'autre représentant les phases silicatées magnésiennes.

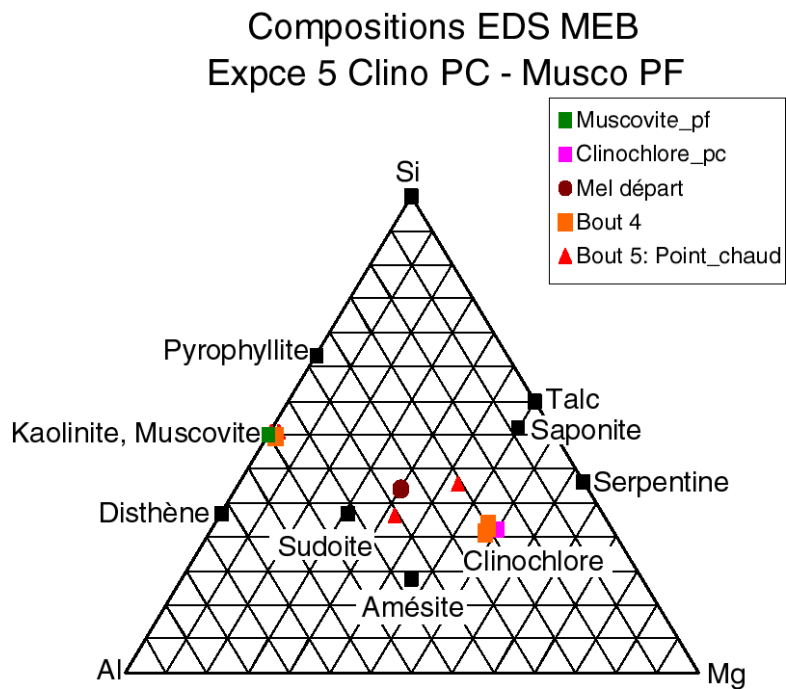


Figure 94 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H₂O et K des minéraux précipités dans l'expérience 5 (analyses semi-quantitatives au MEB).

Nous pouvons voir sur la Figure 94 que seuls les échantillons Bout 4 et Bout 5, situés dans la partie chaude du tube, montrent des compositions chimiques riches en magnésium. Dans le Bout 4 (carrés oranges) semble cristalliser du clinochlore, tandis qu'au point chaud du tube (triangles rouges) cristallise une chlorite plus intermédiaire entre clinochlore et sudoite.

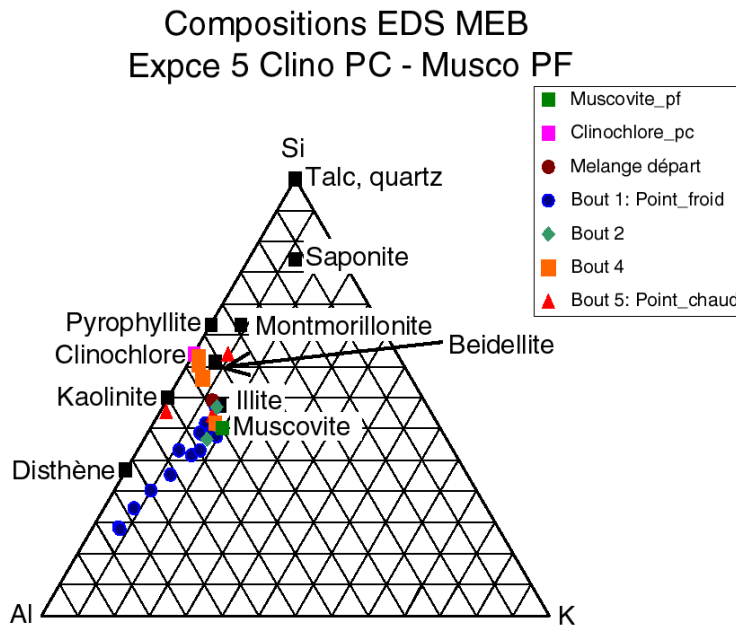


Figure 95 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-K projeté depuis H₂O et Mg des minéraux précipités dans l'expérience 5 (analyses semi-quantitatives au MEB).

Dans un diagramme triangulaire montrant les micas, nous voyons (Figure 95) que dans la moitié chaude du tube (carrés oranges et triangles rouges), en plus des chlorites vues précédemment, nous avons des analyses correspondant à des micas de type muscovite. Nous voyons aussi des points intermédiaires entre le clinochlore et les micas, se situant sur une droite de mélange entre ces deux phases. En effet plusieurs analyses sont effectuées sur des zones épaisses où les phases sont superposées les unes aux autres. Nous voyons également que la moitié froide du tube (cercles bleus et losanges verts) est constituée essentiellement de micas, avec une forte concentration des points sur la composition de type muscovite. De plus nous voyons une droite de mélange très nette se dessiner entre la muscovite et le pôle aluminium, suggérant qu'au point froid du tube il y a en plus des micas une phase purement alumineuse.

2.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX obtenus dans le bout froid du tube (Figure 96) montre deux pics à 10,11 Å et 3,35 Å caractérisant la présence d'un mica de type muscovite, qui semble la phase majoritaire du bout froid. Le pic de diffraction à 6,11 Å montre la présence d'une phase purement alumineuse, la boehmite de formule AlO(OH). Un très faible pic à 7,19 Å montre la présence probable de chlorites, mais en suffisamment faible quantité pour qu'elle n'apparaissent pas dans les analyses chimiques.

Expérience 5 - Bout 1

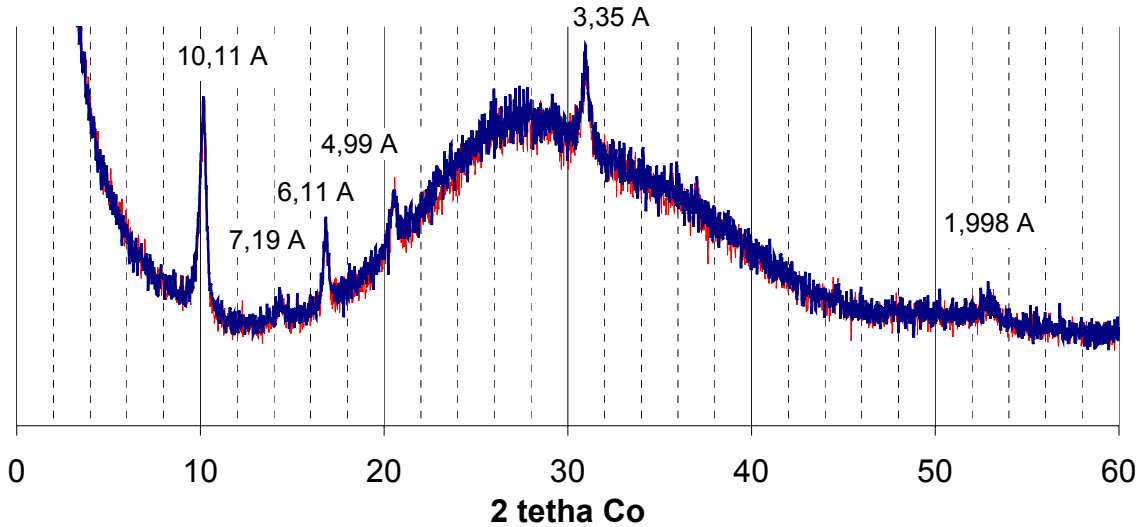


Figure 96 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 5 ; trait bleu : diagramme naturel ; trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.

Expérience 5 - Bout 5

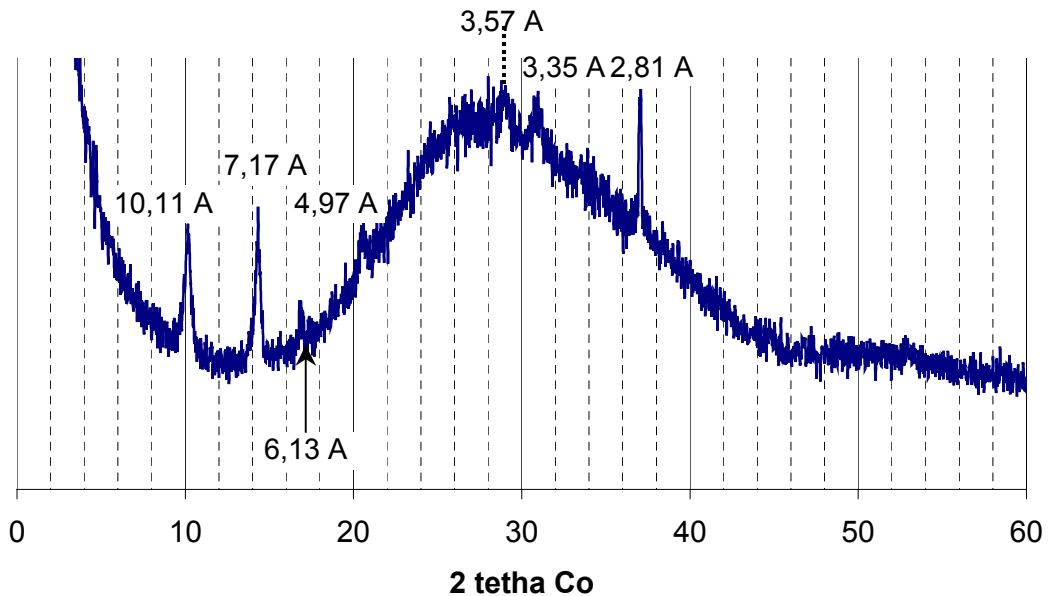


Figure 97 : Diagramme de DRX effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 5.

Au point chaud du tube (Figure 97), nous constatons toujours la présence d'un mica de type muscovite (pics à 10,11 Å et 3,35 Å). Toutefois la phase majoritaire ici est la chlorite, visible par les pics à 7,17 Å, 4,97 Å et 3,57 Å. La boehmite, bien que très faiblement présente, est visible par le pic de diffraction à 6,13 Å.

Nous obtenons donc la séquence de cristallisation suivante pour l'expérience 5 :

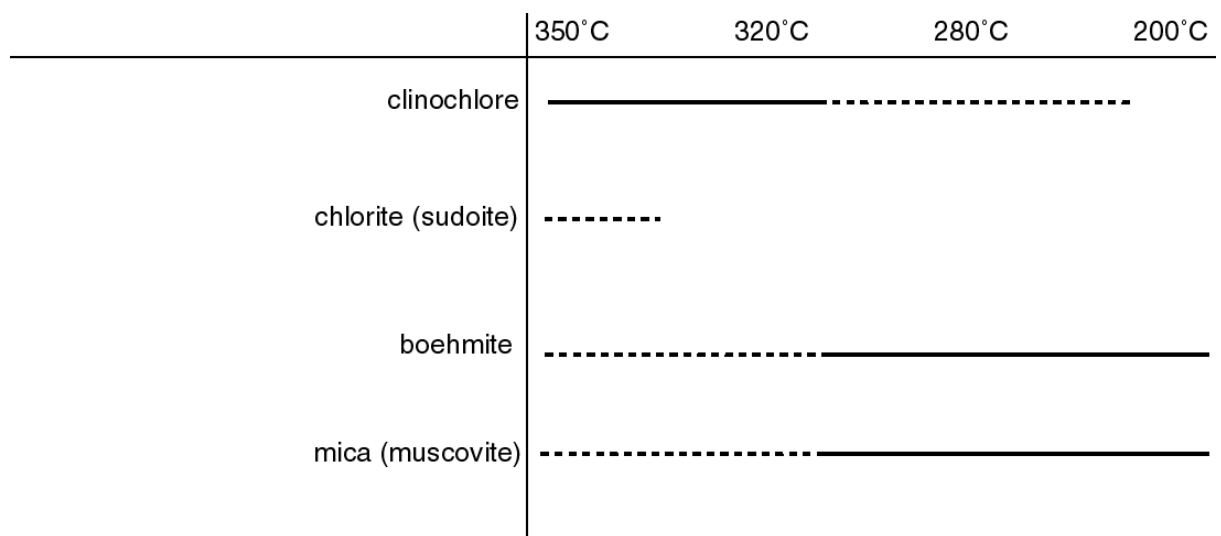


Figure 98 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 5.

3 - Résultats expérience 6 : gel de muscovite point chaud – gel de clinochlore point froid

3.1 - Etude morphologique au MEB

Les observations faites au microscope électronique à balayage montrent une grande prépondérance de formes en fines plaquettes caractéristiques des phyllosilicates. Dans la partie froide du tube, nous voyons de grandes plaques continues formées d'agglomérats de fines plaquettes (Figure 99). Les mêmes formes se voient dans le milieu du tube (Bout 3), où l'on peut distinguer à fort grossissement la forme caractéristique des phyllosilicates, en plaquettes de bien moins d'un micron d'épaisseur (Figure 99). Les mêmes observations peuvent être faites dans la partie chaude du tube (Figure 100) : les parois du tube sont partout tapissées de ces agrégats de fine plaquettes.

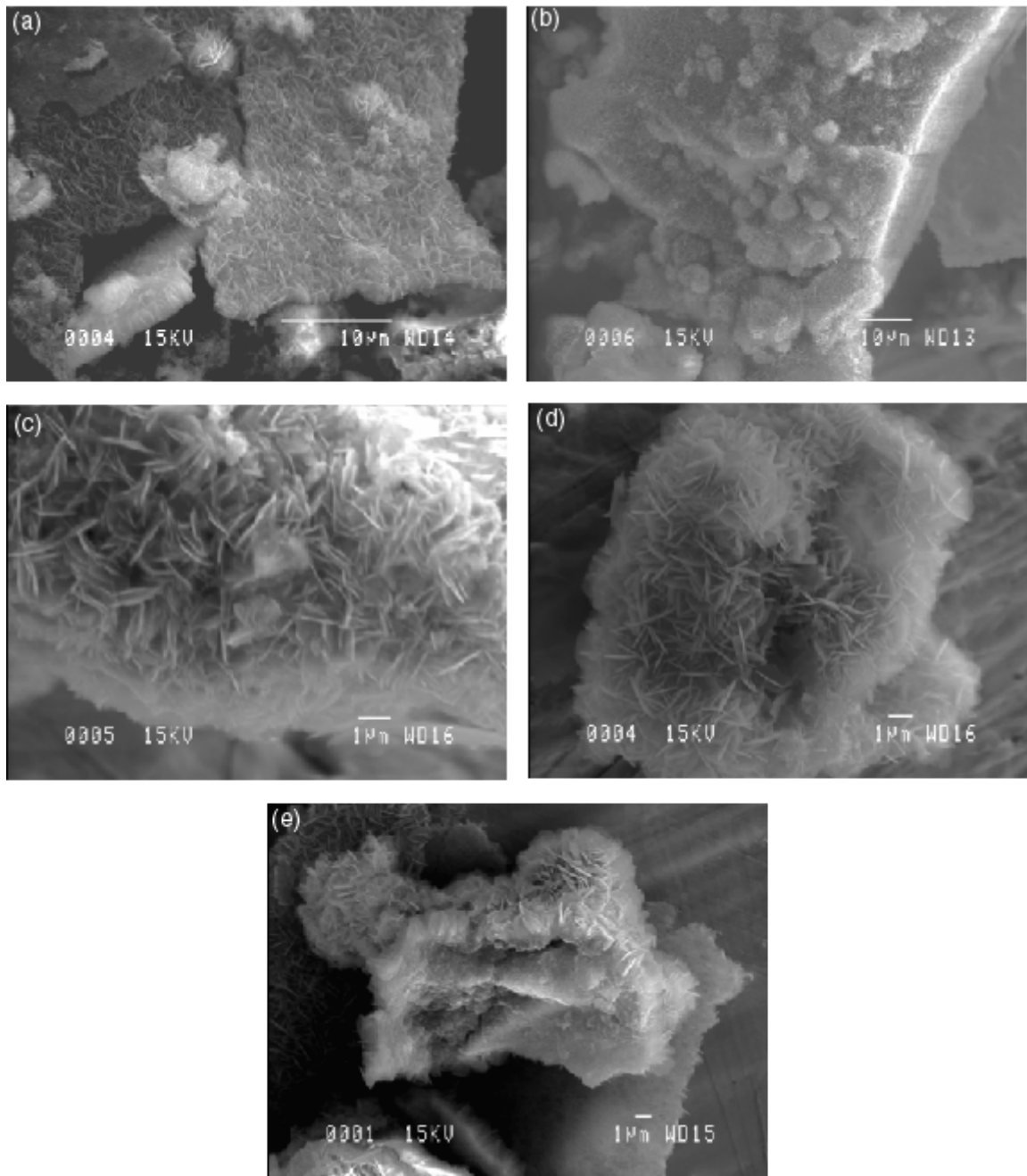


Figure 99 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 6.

**(a) et (b) : Bout 2 ; (a) : tapis de plaquettes magnésiennes ; (b) : phyllosilicates potassiques.
(c), (d) et (e) : Bout 3 ; on y voit les agrégats de fine plaquettes de phyllosilicates potassiques (d)
ou magnésiens (c et e) .**

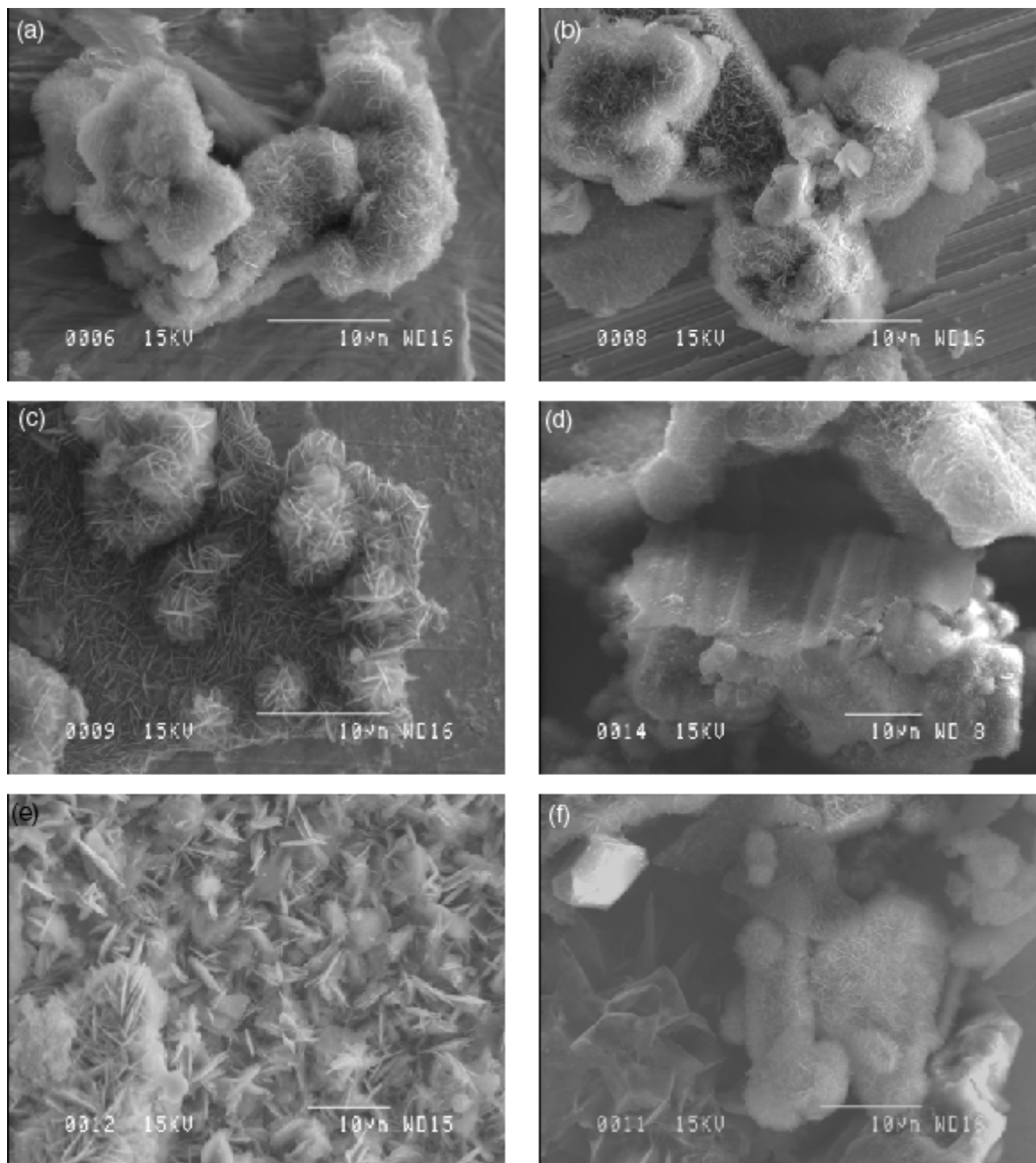


Figure 100 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 6.

(a), (b) et (c) : Bout 4.

(d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud).

3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB)

Les analyses semi-quantitatives effectuées au MEB sont représentées dans les diagrammes triangulaires de la Figure 101 et de la Figure 102. De la même façon que pour l'expérience 5, les analyses chimiques sont représentées à la fois dans un diagramme Si-Al-Mg et dans un diagramme Si-Al-K.

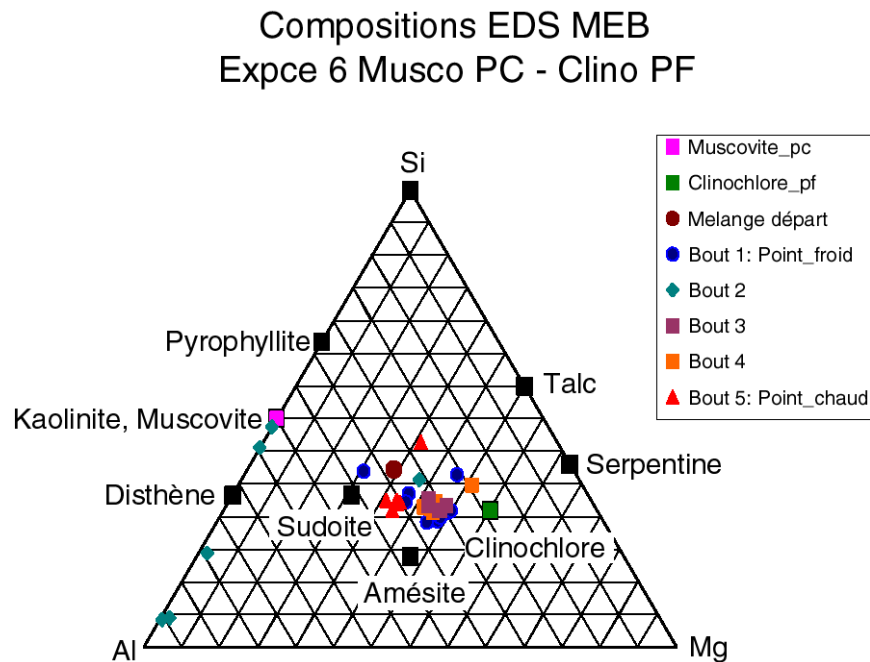


Figure 101 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H₂O et K des minéraux précipités dans l'expérience 6 (analyses semi-quantitatives au MEB).

Nous voyons sur la Figure 101 et la Figure 102 que le point froid du tube (ronds bleus) est constitué essentiellement de chlorites intermédiaires entre clinochlore et sudoite, ainsi que de quelques points typiques de micas. En se déplaçant dans les Bouts 2 et 3 (losanges verts et carrés violets), nous rencontrons toujours les mêmes chlorites, mais accompagnées de plus nombreux micas (de composition de type muscovite), ainsi que d'une phase extrêmement alumineuse. Le Bout 4 présente la même association : muscovite, chlorite et phase alumineuse. Quant au point chaud du tube (triangles rouges), il ne semble contenir que des chlorites magnésiennes.

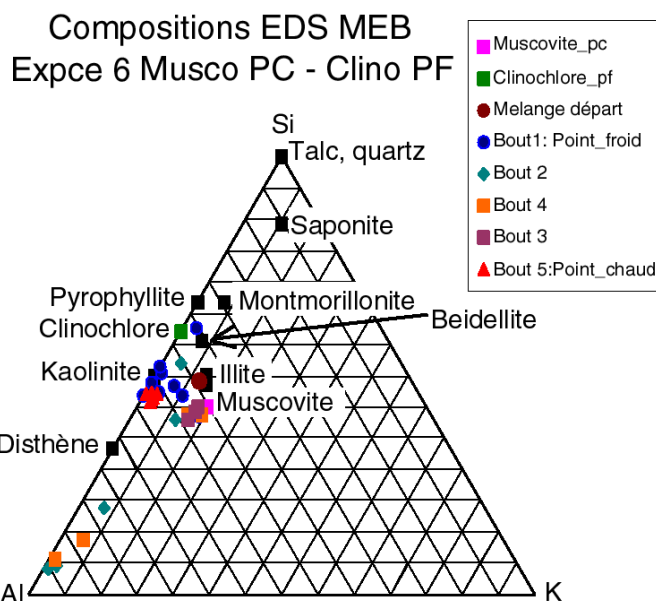


Figure 102 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-K projeté depuis H₂O et Mg des minéraux précipités dans l'expérience 6 (analyses semi-quantitatives au MEB).

3.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX obtenus dans le bout froid du tube (Figure 103) montrent un pic à 7,14 Å caractérisant la présence majoritaire de chlorites dans le point froid du tube. On peut remarquer que ce point froid contient également de la boehmite (pic à 6,10 Å) et de la muscovite (pics à 10,09 Å et à 3,55 Å).

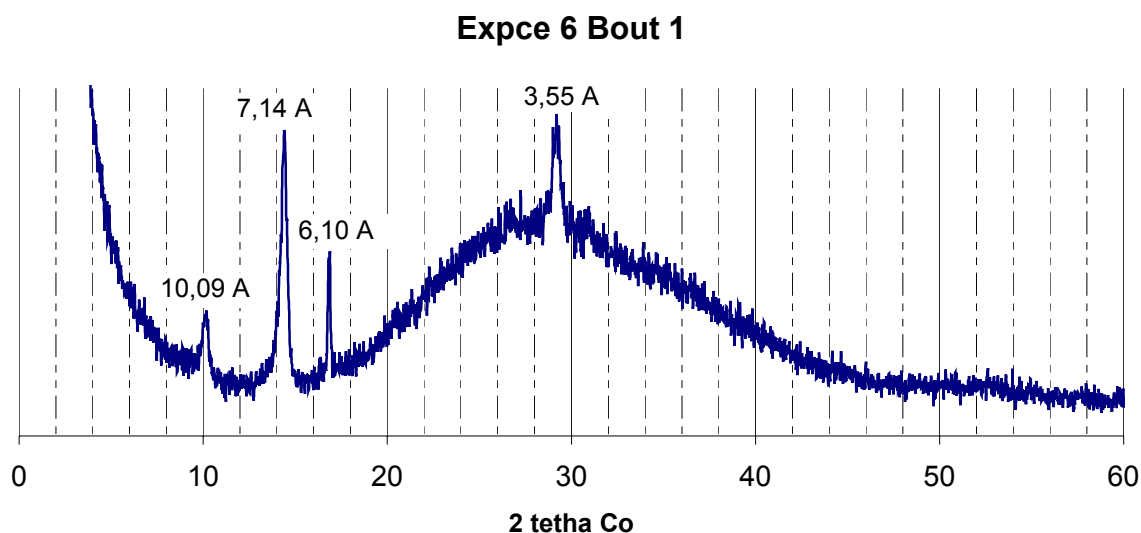


Figure 103 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 6.

Au point chaud du tube (Figure 104) nous observons encore du mica et des chlorites, comme dans tout le reste du tube. Un pic à 10,06 Å est nettement visible,

caractérisant la présence de micas alors qu'aucune analyse potassique n'a pu être effectuée dans le Bout 5.

Expce 6 Bout 5

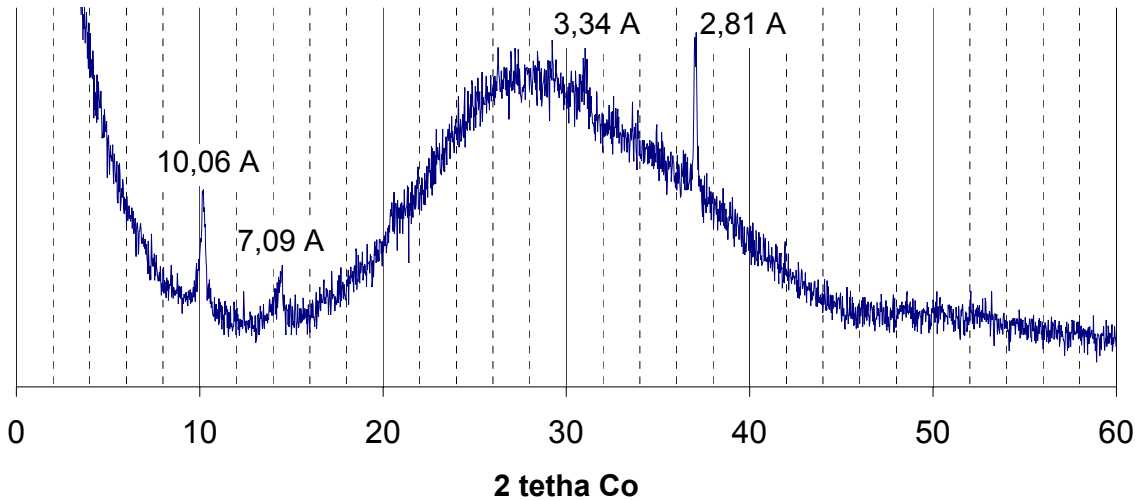


Figure 104 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 5.

Nous obtenons donc la séquence de cristallisation suivante dans l'expérience 6 :

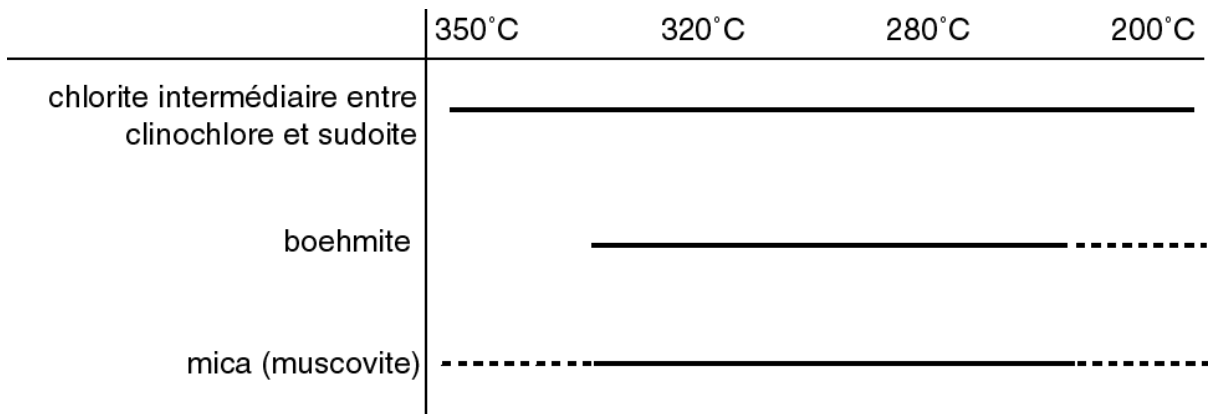


Figure 105 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 6.

4 - Conclusion sur les expériences en système Si – Al – K– Mg– H₂O

Les deux expériences 5 et 6 montrent une séquence de cristallisation très similaire. Les deux séquences sont constituées par des associations à chlorite, muscovite, et boehmite de façon très comparable. On remarque un petit décalage de l'extension de chacune des phases dans le tube en fonction de la proximité de la capsule fournissant

l'élément chimique limitant de chacune des phases (le potassium pour la muscovite, le magnésium pour les chlorites). La disponibilité des éléments chimiques a donc une influence sur la répartition des phases mais pas sur le type de phases qui cristallisent. Les deux séquences observées semblent indiquer qu'une association à muscovite, chlorite et boehmite est stable entre 350 et 200°C dans les conditions de nos expériences.

On observe par ailleurs que les micas n'incorporent pratiquement pas de magnésium, et que les chlorites n'incorporent presque pas de potassium. Les conditions thermiques semblent favoriser une association à une phase magnésienne et une phase potassique plutôt qu'une seule phase de composition plus intermédiaire (par exemple une smectite ou un interstratifié). Cela semble aller dans le sens de Aja et al. (1991b) qui disent que la présence de magnésium dans la solution n'a que peu d'influence sur la stabilité des micas.

CHAPITRE 8 : LA STABILITE THERMIQUE RELATIVE DES PHYLLOSILICATES

Le but de la modélisation envisagée ici est de contraindre des données thermodynamiques compatibles avec nos résultats expérimentaux et permettant d'expliquer les cristallisations observées dans les chapitres précédents. Pourtant, le but ultime de cette acquisition de données dépasse le cadre strict de cette thèse. A plus long terme, nous espérons que les données présentées dans ce manuscrit pourront être appliquées au domaine naturel. Dans cette optique, il convient de brièvement discuter les données thermodynamiques disponibles et d'identifier dans quelle mesure elles sont compatibles avec les résultats expérimentaux présentés précédemment.

Plusieurs types d'approches thermodynamiques ont été proposés pour modéliser les argiles et leurs conditions de stabilité en pression, en température, et en fonction de la composition du fluide en équilibre avec elles.

Dans une première approche, les phases dites « de basse température » de type illite et smectites sont considérées par certains auteurs comme des phases de composition fixe, et pour le système simple KASH¹, intermédiaires entre pyrophyllite et muscovite qui sont stables à haute température (Sass et al, 1987 ; Aja et al., 1991a).

¹ On utilisera dans ce chapitre la notation suivante pour les systèmes chimiques dans lesquels nous nous situons :

- système KASH : Potassium – Aluminium – Silicium – Eau
- système MASH : Magnésium – Aluminium – Silicium – Eau
- système KMASH: Potassium - Magnésium – Aluminium – Silicium – Eau

L'avantage d'une telle approche est sa simplicité à être modélisée : on n'utilise qu'un seul pôle pur. Cette conception semble compatible avec les expériences de solubilité de Routson et Kittrick (1971), Reesman, (1974) et Aja et al. (1991a), (1991b), qui indiquent que les courbes qui déterminent les teneurs en espèces dissoutes dans les diagrammes activité-activité (par exemple $a(K^+/H^+) = f(aSiO_2)$ dans le système KASH) ont une pente constante sur un segment correspondant à un équilibre smectite-kaolinite. Ces auteurs observent éventuellement une rupture nette de pente qu'ils interprètent comme une transition entre deux compositions de smectites. Pourtant, il existe plusieurs limites ou arguments contre cette conception.

Le premier concerne le statut même des smectites et de l'illite en tant que phases minérales. Nos expériences indiquent clairement que même dans les systèmes chimiques simples KASH et MASH (chapitres 5 et 6), ces phases ont des compositions variables mais peuvent présenter des rapports Si/Al/K ou Si/Al/Mg identiques à ceux d'autres phyllosilicates stables à plus haute température, comme la pyrophyllite, le talc ou la muscovite. Nous noterons au passage que ces compositions ne sont pas rencontrées dans la nature, c'est à dire dans des systèmes chimiques plus complexes. Nos expériences indiquent clairement qu'il existe une différence entre les smectites et les micas, talc et pyrophyllite, qui ne réside pas dans la différence des rapport Si/Al/K ou Mg. Même dans le système KASH, l'utilisation d'une ou deux compositions intermédiaires entre muscovite et pyrophyllite pour modéliser les smectites ne permet pas de rendre compte de la variabilité des compositions chimiques observées dans nos expériences. Il faut également noter qu'il existe un solvus entre pyrophyllite et muscovite, bien contraint à haute température. Ceci est un argument contre la stabilité de toute phase dont la composition est une simple combinaison linéaire de muscovite et de pyrophyllite (Jiang et al., 1990).

Dans une deuxième approche, les smectites et l'illite sont modélisées par d'autres auteurs en utilisant deux pôles purs de composition pyrophyllite et muscovite. Cette approche (Giggenbach, 1985) présente l'avantage d'expliquer les compositions extrêmes rencontrées dans nos expériences. Par contre, elle n'est pas compatible avec l'existence d'un solvus entre muscovite et pyrophyllite. Ce solvus ne permet pas d'obtenir des phases stables qui soient une combinaison linéaire de ces deux pôles à

ces basses températures. Pour cette raison, Jiang et al. (1990) concluent que les argiles sont métastables dans la nature. Cette conclusion, si elle fondée sur des considérations thermodynamiques, semble pourtant hâtive. En effet, il existe au moins une différence fondamentale entre les smectites et le couple pyrophyllite - muscovite qui n'est pas leur rapport Si/K/Al mais leur état d'hydratation. Une smectite ne **peut pas** être décrite comme une simple combinaison linéaire de muscovite et pyrophyllite, car elle est plus hydratée que ces deux minéraux. Cette variation de l'état d'hydratation, pour être prise en compte, demande l'utilisation de pôles purs pouvant avoir des rapports Si/Al/K ou Mg identiques aux micas, pyrophyllite ou talc stables à plus haute température, mais **hydratés**.

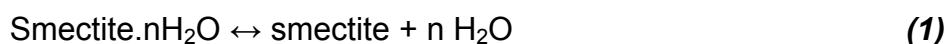
Les smectites sont donc des minéraux hydratés de composition variable, et une valeur de la constante d'équilibre est utilisée pour chaque composition chimique intermédiaire. Cette constante peut être estimée en utilisant des combinaisons linéaires de différents pôles purs. D'autres « ajustages » peuvent être introduits pour prendre en compte la taille ou la cristallinité (Tardy et Duplay, 1994). Cette approche présente l'avantage de rendre compte des compositions observées dans nos expériences. Pourtant, l'utilisation de constantes d'équilibre ne permet pas de faire un lien évident entre les phases de haute température et celles de basse température. En effet, les constantes sont généralement acquises à basse température, le long de la courbe de vapeur saturante de l'eau. Une extrapolation à haute température et haute pression n'est pas directement possible. Certains modèles permettent cette extrapolation des données de basse température vers des températures élevées et des pressions en dehors de la courbe de vapeur. Ces modèles (Ransom et Helgeson, 1995) permettent d'estimer l'entropie, le volume et la chaleur molaire (ou capacité calorifique molaire) à pression constante (C_p) pour différentes compositions chimiques. Ces modèles présentent pourtant l'inconvénient d'intégrer le terme de mélange entre pôles purs dans le calcul de l'entropie, du volume et éventuellement de l'enthalpie. Le problème est donc la manière dont ce terme « énergie de mélange » est intégré. Si le mélange est considéré comme étant idéal, il ne sera pas possible de modéliser et de rendre compte des démixions qui existent dans les argiles entre des compositions fixes (par exemple entre saponite et beidellite, comme le montrent Grauby et al., 1993). Il est clair que les lacunes de miscibilité observées à haute

température dans le cas des micas sont également à attendre dans le cas des argiles à plus basse température. La modélisation de tels comportements nécessite l'incorporation d'une énergie d'excès, qui s'exprime à l'aide de modèles de solution solide non-idéaux et qui nécessite de contraindre les paramètres de Margules. Il faut insister sur le fait que la définition de modèles de solution solide est, dans le cas des argiles, une gageure, car ces minéraux montrent des variations de composition extrêmement importantes qui doivent faire intervenir au moins N pôles purs (Ransom et Helgeson, 1994). Pourtant, c'est une condition nécessaire si nous voulons être capables de prédire l'association stable et la composition des phases stables pour des compositions chimiques de roche et de fluides et des conditions pression - température fixées. En effet, une telle prévision n'est possible que par minimisation d'énergie (théorème de Gibbs), qui ne peut être faite que si l'on dispose de données thermodynamiques complètes.

1 - Utilisation des résultats expérimentaux pour développer un modèle de solution solide pour les smectites

1.1 - Choix du type de solution solide et pôles utilisés

Ce bref et incomplet survol de quelques approches thermodynamiques nous suggère que nos expériences doivent être modélisées avec un modèle de solution solide pouvant être non idéal, impliquant au moins deux pôles purs dans le système KASH (de rapport Si/Al/K correspondants l'un à la pyrophyllite, et l'autre à la muscovite) ; et deux pôles purs dans le système MASH (de composition de type talc d'une part et pyrophyllite d'autre part). Nous avons donc au moins trois pôles purs pour décrire ces phases dans un système KMASH. La deuxième contrainte est d'avoir un modèle qui prenne en compte l'état d'hydratation des argiles, qui varie avec la température (les argiles se déshydratent avec l'augmentation de température). Un tel modèle suppose d'avoir au moins deux pôles, l'un hydraté et l'autre déshydraté pour les trois compositions identifiées, à savoir talc, pyrophyllite et muscovite. Il est alors possible d'écrire l'équilibre suivant :



où le membre de gauche représente l'état le plus hydraté (2 niveaux d'eau), et celui de droite l'état déshydraté (pas de niveau d'eau). Ce formalisme, proposé par Ransom et Helgeson (1994), permet de calculer l'état d'hydratation en fonction de la pression, de la température et de l'activité de l'eau à partir de la constante d'équilibre de cette réaction (K_1), pour des propriétés thermodynamiques connues de smecH (smectite hydratée) et de smectite ($\Delta_r G_1$) :

$$RT \ln(K_1) = \frac{a(H_2O)^n \cdot a(\text{smectite})}{a(\text{smecH})} = \Delta_r G_1 \quad (2)$$

Pour une composition chimique Si/Al/K donnée, l'équation (2) est résolue en utilisant les relations supplémentaires suivantes :

- ❖ $a(\text{smecH}) = (X \text{ H}_2\text{O})^n$
- ❖ et : $a(\text{smec}) = ((1-X) \text{ H}_2\text{O})^n$

Dans la suite et par simplicité, nous désignerons les pôles hydratés comme AH et les pôles déshydratés comme A (A = pyrophyllite, talc ou muscovite). Parmi les 6 pôles purs que nous envisageons, trois ont des propriétés thermodynamiques bien connues (Talc, Pyrophyllite et Muscovite), alors que leur équivalent hydraté (TcH, PrIH et MusH)² ont des propriétés inconnues. Les modèles de solution solide entre ces pôles sont également inconnus. Les seules données dont nous disposons concernent la solution solide entre pyrophyllite et muscovite (Vidal et Parra, 2000 ; Parra et al., 2002) qui est fortement non-idéale. Il est donc probable que la solution solide entre PrIH et MusH soit également non-idéale. Dans ce cas, on devrait s'attendre à avoir un solvus entre PrIH et MusH et donc une lacune de miscibilité qui augmente quand la température diminue. Cela empêcherait d'obtenir des compositions intermédiaires de type beidellite, qui sont pourtant observées expérimentalement (Aja et al., 1991 ; Sass et al., 1987 ; et les résultats obtenus au cours de cette thèse). En fait, la prise en compte de l'état d'hydratation de la smectite permet de stabiliser de telles compositions intermédiaires et même d'**inverser** la forme du solvus entre ces pôles.

² On utilisera la notation suivante pour désigner les pôles purs hydratés de la solution solide des smectites :

- PrIH : pôle pyrophyllite hydratée
- TcH : pôle talc hydraté
- MuscH : pôle muscovite hydratée

Pour les binaires MusH-TcH et PrIH-TcH, nous pouvons nous demander s'il peut réellement exister une miscibilité entre un pôle trioctaédrique et un pôle dioctaédrique. Par comparaison avec leur équivalent de haute température, il semble peu probable qu'une solution solide étendue existe entre les pôles TcH et PrIH. La réponse est moins évidente entre MusH et TcH. Pourtant, la même comparaison avec les micas trioctaédriques de type biotite et les micas dioctaédriques de type phengite nous montre que la lacune de miscibilité décroît fortement avec l'augmentation de température (la température critique se situant vers 800°C). Il se peut donc que dans le cas des argiles, une solution solide au moins partielle existe entre les compositions de type TcH et PrIH, voire TcH et MusH.

En l'absence d'information supplémentaire, nous allons donc considérer qu'un modèle unique comprenant les pôles talc, TcH, pyrophyllite, PrIH, muscovite et MusH est réaliste. Les éventuelles coexistences de smectites di- et trioctaédriques pourront être modélisées en imposant une énergie d'excès de mélange positive. Ayant choisi les pôles purs, nous devons maintenant définir le modèle de mélange. Par raison de simplicité, et en l'absence de données contradictoires, nous adopterons par la suite un modèle de type moléculaire, où la partie idéale de l'activité est donnée simplement par la fraction molaire du pôle pur. Il nous reste donc à contraindre les propriétés thermodynamiques des pôles PrIH, MusH et TcH.

1.2 - Propriétés thermodynamiques des pôles choisis

a - Propriétés thermodynamiques des pôles hydratés

Devant l'absence de données expérimentales préexistantes permettant de contraindre les propriétés thermodynamiques de ces pôles hydratés, elles ont été contraintes de la manière suivante: Ransom et Helgeson (1995) ont estimé les propriétés de l'eau interfoliaire des argiles (par exemple pour une smectite à 25°C et 1 bar : entropie = 13,15 cal.mol⁻¹.K⁻¹, volume molaire = 17,22 cm³.mol⁻¹ ; et Cp(T) = 11,46 cal.mol⁻¹). Ces auteurs ont de plus montré (Ransom et Helgeson, 1994) que les smectites avec 2 couches d'eau contiennent environ 4,5 moles d'eau p.f.u. (ce qui correspond à n= 4,5 dans l'équilibre 1). Cela permet par additivité d'estimer l'entropie et le volume des pôles purs qui nous intéressent (Tableau 14).

Tableau 14 : Données thermodynamiques de l'eau interfoliaire des smectites, de la donbassite, et des pôles purs AH calculés à partir des pôles « secs » et de l'eau interfoliaire.

	Formule	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Entropie (J/K.mol)	Volume molaire (cm ³)	Origine des données
Eau interfoliaire	H ₂ O	-300	55.00	17.22	Ransom et Helgeson, 1995
Donbassite	Al ₄ Si ₄ O ₁₈ H ₈	-8228.23	427.15	200.00	Merceron et al. 1992
Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ H ₂	-5640.78	239.40	127.60	
Pyrophyllite hydratée	Al ₂ Si ₄ O ₁₆ H ₁₀	-6830.66	459.00	196.40	Cette étude
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₂ H ₂	-5897.39	261.24	136.10	
Talc hydraté	Mg ₃ Si ₄ O ₁₆ H ₁₀	-7104.27	481.24	204.98	Cette étude
Muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₂ H ₂	-5976.74	293.16	140.87	
Muscovite hydratée	KAl ₃ Si ₃ O ₁₆ H ₁₀	-7163.62	513.50	210.00	Cette étude

Les paramètres de Margules permettant d'estimer la non-idéalité (énergie d'excès) des solutions solides considérées ici sont donnés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres de Margules des solutions solides entre les différents pôles purs.

Paramètres de Margules	Mus-PrI	MusH-PrIH	MusH-PrI	Mus-PrIH	Tc-Mus	TcH-PrIH
W^H (J/mol)	30000	0	0	10000	20000	20000
W^S (J/mol)	25	0	0	0	0	0
W^V (J/mol)	0	0	0	0	0	0

Nous avons ajusté l'enthalpie de ces pôles purs de manière à respecter les trois conditions suivantes:

1) les smectites dans KASH et MASH sont "complètement" hydratées (2 niveaux d'eau) à une température inférieure à 200°C ;

2) la transition entre smectite hydratée et micas dans le système KASH est située à environ 350°C. Cette transition correspond à la réaction suivante:



où PrIPhg et MuscPhg sont les pôles purs exprimant la solution solide de type phengite à haute température (Parra et al, 2002) ;

3) dans le système KASH, la dernière smectite stable avant transformation en mica est à environ 25% de son état d'hydratation initial (2 couches d'eau); cette contrainte permet d'expliquer l'existence de compositions chimiques de type illite. En effet, l'illite peut être considérée dans notre modèle comme une smectite fortement déshydratée, de rapport Si/Al/K proche de la muscovite, mais avec une proportion de 15 à 30% de pyrophyllite. Cela permet de fixer une valeur pour l'enthalpie de l'eau interfoliaire des smectites, qui est ensuite utilisée pour estimer l'enthalpie de TcH.

Enfin, nous avons essayé de reproduire les successions des différents assemblages observées dans les tubes expérimentaux le long du gradient de température dans les chapitres précédents. A l'inverse des modélisations plus classiques, nous n'avons pas travaillé avec une seule approche de type "diagrammes d'activité". Les diagrammes d'activité de type $a(K^+/H^+) = f(SiO_2)$ sont en effet particulièrement adaptés pour traiter le type de données expérimentales que nous avons obtenues (Goffé et al., 1987; Robert et Goffé, 1993 ; Poinssot et al., 1996 ; Vidal, 1997). Pourtant, ils doivent être maniés avec précaution car ils sont tracés à aluminium conservatif. Or nous voyons clairement dans nos expériences que l'aluminium est mobile en solution. Le problème est que nous ne disposons pas de données suffisamment fiables concernant la spéciation de cet élément dans les conditions expérimentales qui nous intéressent (Vidal et Durin, 1999). De plus, la

construction de diagrammes activité-activité impliquant des smectites modélisées à l'aide de 4 pôles purs est complexe, et de telles grilles peuvent être construites quand les données thermodynamiques sont déjà bien contraintes, mais ne peuvent pas servir de base pour contraindre les propriétés thermodynamiques.

Pour ces raisons, nous avons préféré utiliser une approche de type minimisation d'énergie, qui est celle du logiciel Theriak-domino écrit par Biino et de Capitani (1995). Le principe de cette approche consiste à calculer l'assemblage minéralogique le plus stable (de plus basse énergie) parmi une base d'une centaine de minéraux, pour une composition de système et des conditions pression et température fixées. La composition des phases est également calculée. Nous avons donc ajusté les propriétés thermodynamiques de PrlH et TcH dans un premier temps pour obtenir des successions minéralogiques proches de celles observées dans les expériences 1 à 4. Ayant déterminé les propriétés de PrlH, nous les avons utilisées pour déterminer celles de MusH en utilisant les expériences 5 à 10. L'intérêt supplémentaire d'utiliser des logiciels du type Theriak-domino est de travailler avec une base de données thermodynamiques inter-cohérente (Berman, 1991). Ce point est essentiel car il conditionne l'obtention de résultats réalistes. La base de données associée à Theriak domino est similaire à celle du logiciel TWEEQ, et les données thermodynamiques des micas récemment contraintes par Parra et al. (2002) peuvent y être introduites.

b - La donbassite

Les relations de phases que nous voulons calculer doivent prendre en compte la chlorite di-dioctaédrique (la donbassite) qui semble cristalliser dans les expériences 3, 4, 9 et 10. Les propriétés thermodynamiques de la donbassite ont été publiées par Stoessel (1984) et par Walshe (1986), et synthétisées par Merceron et al. (1992). Ces données correspondent à une donbassite ayant une composition riche en silice (stœchiométrie correspondant à 2 kaolinites). Dans nos expériences, il semble que la donbassite soit plus alumineuse (rapport Si/Al plus proche du disthène que de la kaolinite). Pourtant, nous avons utilisé dans un premier temps les données de Merceron, dont l'enthalpie de formation a été légèrement modifiée (-8220 kJ/mol au lieu de la valeur originale: -8208,2 kJ/mol) pour fixer la réaction : 2 kaolinite ↔ donbassite à 250°C, en accord avec les observations de ces auteurs. Cette

modification est nécessaire pour rendre les données thermodynamiques de la donbassite compatibles avec la base de données thermodynamiques associée au logiciel Theriak domino.

2 - Interprétation des expériences en système magnésien

2.1 - Evolution de l'état d'hydratation des pôles en fonction de la température

La Figure 106 montre l'évolution de l'état d'hydratation des smectites de composition PrIH calculées avec l'équilibre **(1)** en utilisant les propriétés thermodynamiques reportées dans le Tableau 14. A 1000 bars, on voit qu'en passant de 190 à 250°C, nous passons de 10% à 70% de pyrophyllite non hydratée. Les smectites de composition PrIH se déshydratent donc le long de cette courbe quand la température augmente et ainsi se rapprochent du pôle pyrophyllite « sèche ».

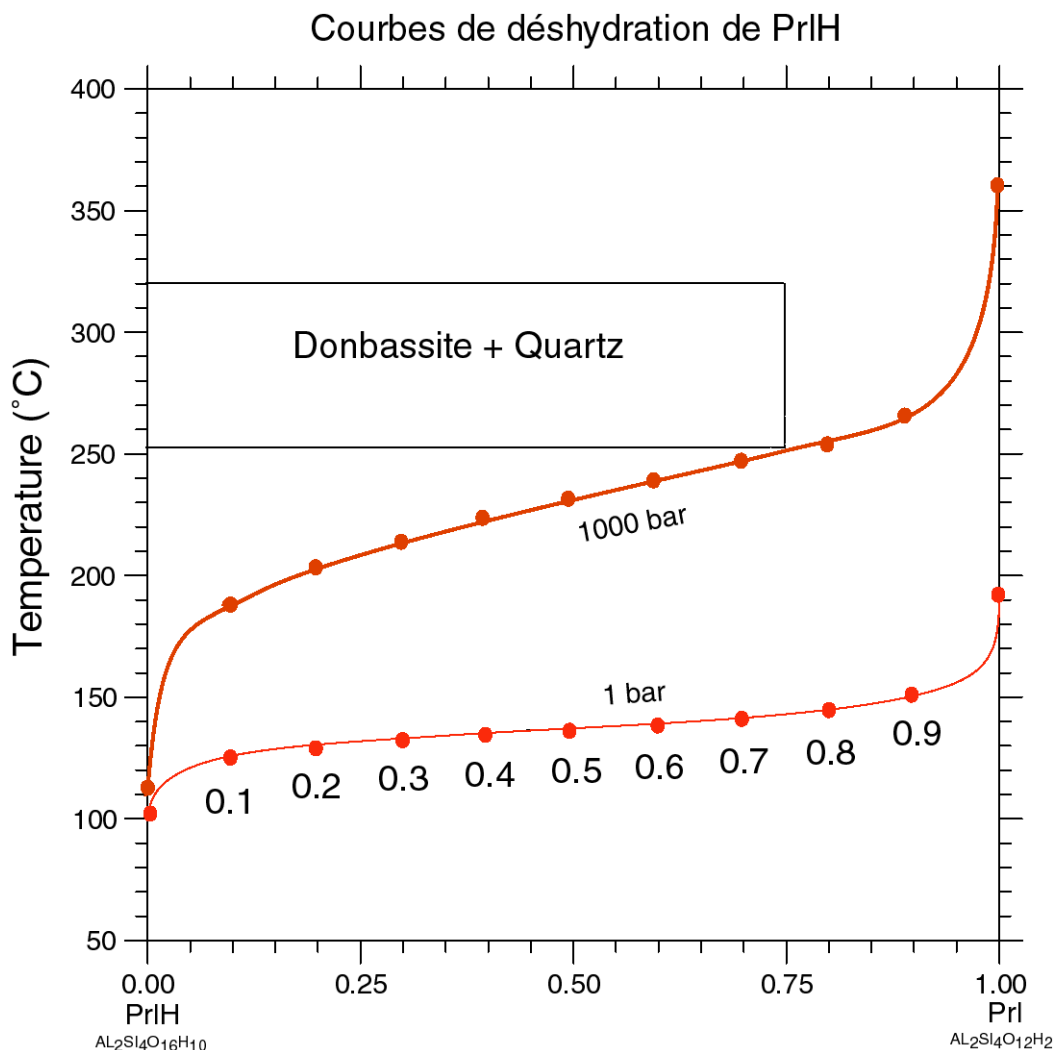


Figure 106 : Courbes donnant les fractions molaires de Pyrophyllite et de Pyrophyllite hydratée en fonction de la température, à 1 bar et à 1 kbar.

La Figure 107 et la Figure 108 représentent la même déshydratation pour les pôles de smectites de composition respectivement TcH et MusH. On voit sur la Figure 107 qu'en passant de 260 à 300°C, nous passons de 10% à 50% de Talc non hydraté. Les smectites de composition TcH se déshydratent donc le long de cette courbe quand la température augmente.

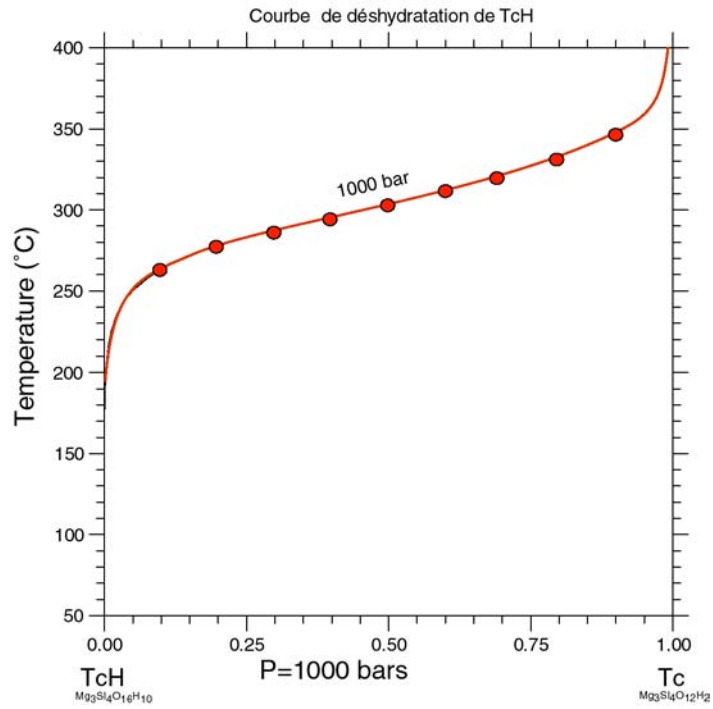


Figure 107 : Fractions molaires de Talc et de Talc hydraté en fonction de T, à 1 kbar.

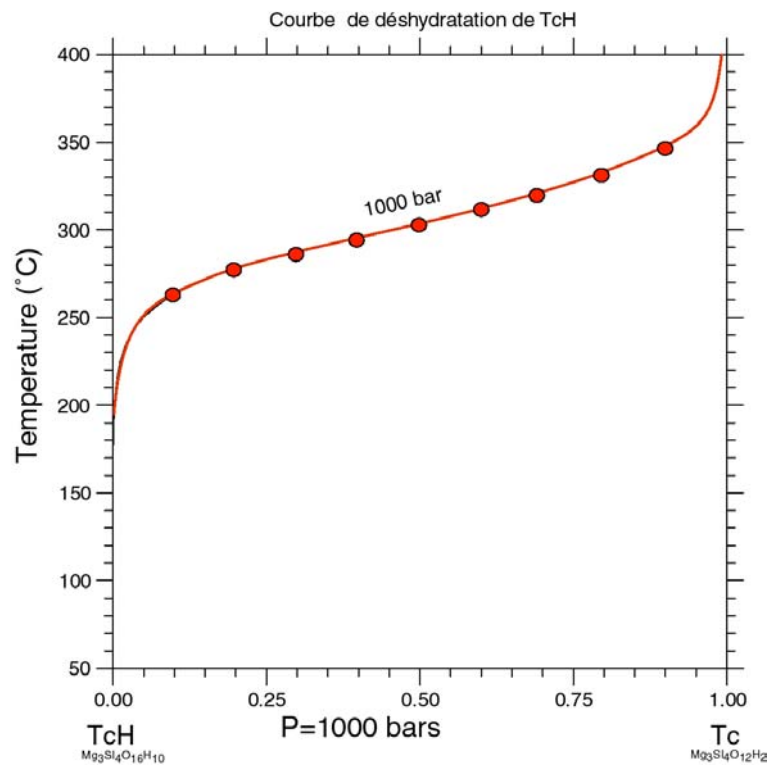


Figure 108 : Fractions molaires de Muscovite et de Muscovite hydraté en fonction de T, à 1 kbar.

2.2 - Interprétation des expériences 1 et 2 (gels de départ = Chl + Qtz)

La Figure 109 est une section température - composition calculée à 1 kbar (pression expérimentale). Les compositions en abscisse sont comprises entre les deux pôles PrIH et TcH qui cristallisent dans les expériences 1 et 2. Toutes les limites de champ de stabilité dans cette figure sont des projections des conodes reliant les produits de réactions dans le système $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ (+ H_2O) sur le binaire PrIH-TcH. Cette représentation est choisie car TcH et PrIH cristallisent au deux extrémités des expériences 1 et 2 à la place du mélange initial de composition Clin + Qtz.

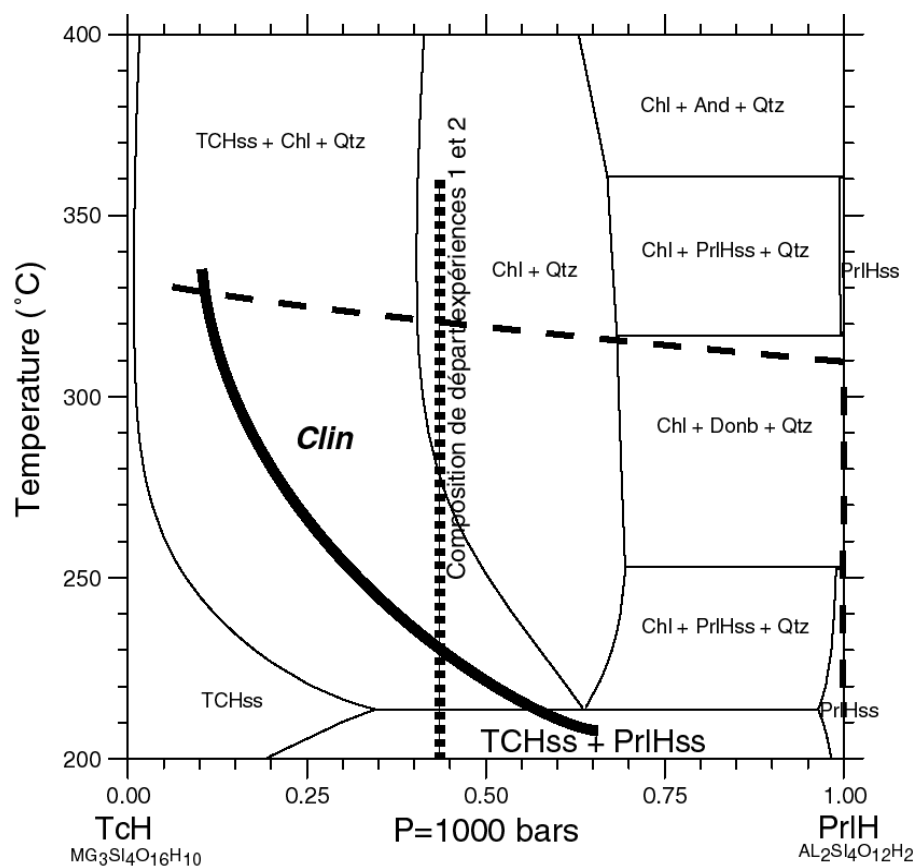


Figure 109 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système MASH, et projetés sur le binaire Talc hydraté – Pyrophyllite hydratée. Chl : chlorite trioctaédrique ; Donb : donbassite ; Qtz : quartz ; TcHss : solution solide de composition de type talc hydratée (ou smectite trioctaédrique) ; PrIHss : solution solide de composition de type pyrophyllite hydratée (ou smectite dioctaédrique).

A basse température ($< 215^\circ\text{C}$), nous voyons qu'il y a une démixion entre argiles di- et trioctaédriques. Cela résulte d'un paramètre de Margules largement positif ($+20 \text{ kJ}$) entre les deux pôles purs. Ce paramètre n'est pas bien contraint, mais la démixion obtenue à basse température est compatible avec l'observation des deux compositions PrIH (smectites dioctaédriques) et TcH (smectites trioctaédriques)

coexistant dans la partie froide du tube de l'expérience 1, où le gel de clinochlore est placé au point froid, et la silice amorphe au point chaud.

En augmentant la température, l'assemblage TcH + PrIH se déstabilise au profit de la chlorite trioctaédrique. En fonction de la composition du système (rapport TcH/PrIH = T/P), différents assemblages peuvent être stables. Pour des rapports T/P élevés, une smectite de composition TcH faiblement substituée en PrIH est stable. En diminuant le rapport T/P, on observe les assemblages suivants: TcH + Chl + Qtz, puis Chl + Qtz, et enfin Chl + Qtz + smectite riche en PrIH, ou donbassite, ou encore andalousite en fonction de la température. Enfin, la smectite de composition PrIH est seule stable aux rapports T/P < 0,1.

Il apparaît que les champs de stabilité montrés sur la Figure 109 sont compatibles avec nos résultats expérimentaux si l'on admet que la composition chimique du système varie le long du gradient de température, c'est à dire le long du tube expérimental. La composition au point froid serait plus proche du pôle PrIH que le mélange de départ moyen contraint par la proportion initiale de gel de clinochlore et de silice (symbolisé par la ligne verticale en tireté sur la Figure 109). Au contraire, la composition au point chaud serait plus proche du pôle TcH.

On remarque que si les produits cristallisant aux extrémités du gradient thermique sont en accord avec les résultats expérimentaux, les calculs prévoient la formation d'assemblages à Qtz + Chl en position intermédiaire. La chlorite n'a pas été identifiée dans les expériences 1 et 2. Il est possible que cette phase n'ait pas été détectée, ou qu'elle ne cristallise pas pour des raisons cinétiques (énergie de nucléation trop importante). Une autre possibilité est que la composition des systèmes en équilibre local dévie de celle du binaire TcH-PrIH. En d'autres termes, la Figure 109 serait adaptée pour les extrémités du tube 1, mais pas pour les positions intermédiaires qui peuvent nécessiter d'autres projections. Enfin, il faut souligner que la minimisation d'énergie permettant de construire la Figure 109 ne prend pas en compte la composition de la phase fluide. On admet ici que les éléments nécessaires à la cristallisation des phases représentant le minimum énergétique sont disponibles sans

limite. Comme nous le verrons par la suite dans l'étude des diagrammes d'activité, cette approximation n'est probablement pas correcte.

2.3 - Expériences 3 et 4 (composition de départ = Chl + Kln)

La Figure 110 est similaire à la Figure 109, mais la composition chimique du système est maintenant sur le joint Kaolinite - Clinochlore. Comme dans le cas précédent, cette représentation est choisie car ces deux phases cristallisent aux extrémités des expériences 3 et 4.

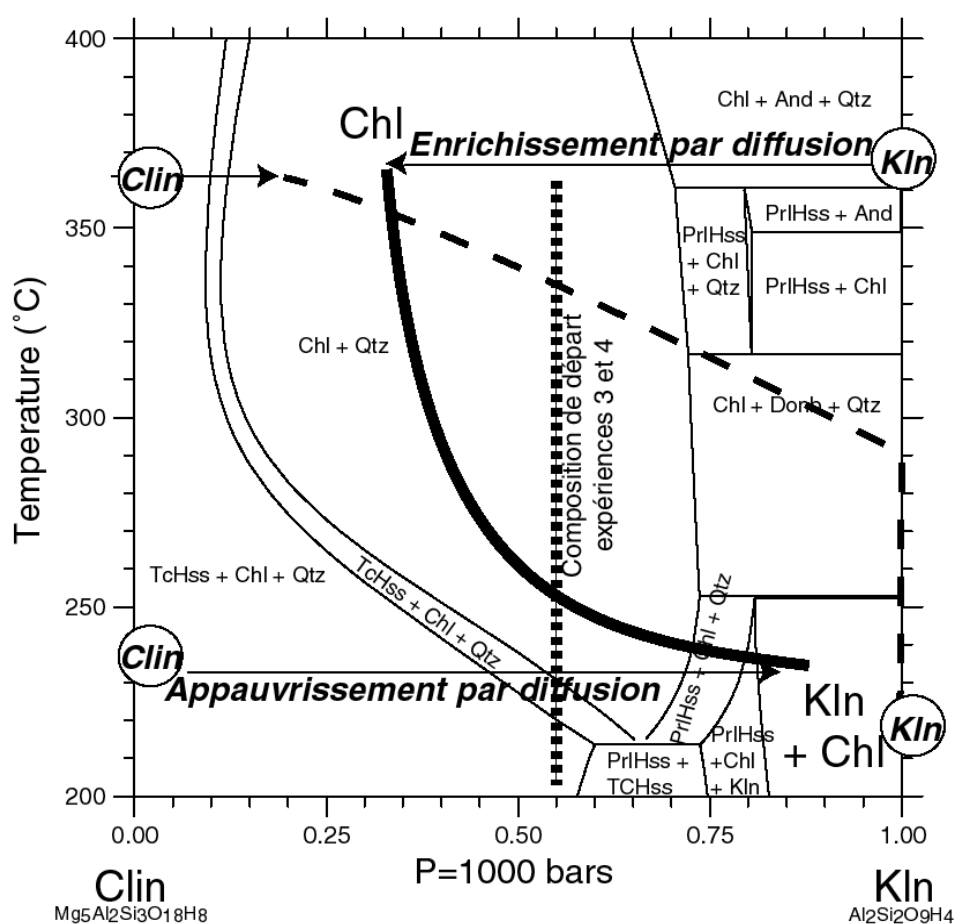


Figure 110 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système MASH, et projetés sur le binaire Clinochlore – Kaolinite. Chl : chlorite trioctaédrique ; Donb : donbassite ; Qtz : quartz ; And : andalousite ; Kln : kaolinite ; Tchss : solution solide de composition de type talc hydratée (ou smectite trioctaédrique) ; PrlHss : solution solide de composition de type pyrophyllite hydratée (ou smectite dioctaédrique).

A basse température (< 215°C), le nombre d'assemblages minéralogiques est plus important que dans le cas précédent : l'assemblage kaolinite-chlorite-smectite est

stable pour des rapports Kln/Chl (K/C) de 1 à 0,8. Avec une diminution du rapport K/C , elle est remplacée par un assemblage à $PrIH + Chl$ puis $PrIH + Tch$ (domaine de démixion des smectites) puis $Tch + Chl$. Cela est possible car la chlorite qui cristallise a toujours un rapport $Si/(Al+Mg)$ situé sous le joint $Clin-Kln$ (chlorite de composition intermédiaire entre clinochlore, amésite et sudoite, ce qui est en accord avec Vidal et al. (2001). L'apparente étroitesse du domaine de démixion par rapport à celui indiqué sur la Figure 109 est dû à un effet de projection: les limites du domaine de miscibilité sont l'intersection des conodes $Tch-Chl1$ et $PrI-Chl2$ avec le joint $Clin-Kln$, les compositions Tch et $PrIH$ étant identiques à celles calculées dans la Figure 109. En augmentant la température, et comme pour le système $Clin-Qtz$, l'assemblage $Tch-PrIH$ est remplacé par son équivalent chimique $Chl + Qtz$. Les différents assemblages sont similaires à ceux calculés pour le système $Chl + Qtz$, mais les changements de phase se font évidemment pour des rapports K/C différents des rapports T/P . Finalement, la principale différence notable entre la Figure 109 et la Figure 110 est le champ à kaolinite qui n'apparaît que dans la Figure 110, et la présence de chlorite dès les plus basses températures.

La comparaison de la position des champs de stabilité des différents assemblages observés dans les expériences 3 et 4 avec la Figure 110 indique que la composition chimique du système doit varier le long du gradient de température. Cette observation est tout à fait similaire à celle faite dans le système $Clin-Qtz$: la composition chimique à basse température est plus proche du pôle silico-alumineux (ici la kaolinite) que le mélange de départ moyen (représenté par la ligne verticale tiretée). A l'inverse, la composition chimique du système à haute température est plus proche du pôle magnésien (ici le clinochlore). Le long de la courbe sur la Figure 110, on passe d'un assemblage à kaolinite majoritaire (+ un peu de chlorite et de smectite probablement non détectées dans les expériences) à un assemblage à donbassite (majoritaire)-chlorite-Qtz, puis chlorite au point chaud, en accord avec les résultats expérimentaux des expériences 3 et 4.

La cristallisation d'un interstratifié de type corrensite (donbassite/smectite de composition $PrIH$) en milieu de tube n'est pas explicable à l'aide de la Figure 110. Pourtant, nous rappelons que la composition de la donbassite utilisée ici n'est pas

celle observée dans les expériences : la donbassite cristallisant expérimentalement est bien plus alumineuse. Une donbassite plus alumineuse permettrait d'obtenir un champ à donbassite + smectite de composition proche de PrIH. Ce champ correspond à une composition équivalente à Kln + Clin. La donbassite plus siliceuse que nous avons utilisée ne permet pas l'existence de ce champ à donbassite + smectite, car une telle association est plus siliceuse que son équivalent Clin + Kln (représenté sur la Figure 110). Nous pouvons voir sur la Figure 110 que le champ de stabilité de la donbassite est limité en température entre 250°C et 315°C, pour des rapports K/C supérieurs à 0,75. Ces contraintes fortes sur son domaine de stabilité peuvent expliquer sa rareté dans la nature (Ren et al., 1988).

2.4 - Influence de la composition du fluide: diagrammes $\frac{a(Mg^{2+})}{a(H^+)^2} = f(a(SiO_2))$

La variation de composition chimique le long des tubes expérimentaux suggérée par les diagrammes température-composition (Figure 109 et Figure 110) peut être interprétée de deux manières:

1) la migration des espèces en solution depuis les termes sources (capsules contenant la silice ou le gel de clinochlore) dépend de ces espèces. Cela peut résulter de coefficients de diffusion différents, en admettant que le transport par diffusion soit plus efficace que le transport dans un fluide migrant (convection); ou bien d'une dissolution non stœchiométrique des produits sources (largage plus important de certains éléments au cours de la dissolution). Pourtant, le fait que des séquences de cristallisation similaires soient observées dans les différentes expériences où les mêmes produits de départ sont successivement placés au point froid puis au point chaud indique qu'une migration différentielle des espèces en solution n'est pas le seul paramètre contrôlant la séquence de cristallisation.

2) un contrôle local de la composition du système par des réactions fluide-solide qui sont contrôlées par la température.

Comme vu précédemment, les réactions non-isochimiques faisant intervenir des espèces en solution ne peuvent être visualisées que sur des diagrammes "activité - activité" du type calculé par Flowers et Helgeson (1983). Ayant contraint les données

thermodynamiques qui nous manquaient à l'aide des relations de phase entre solides par minimisation d'énergie (Figure 109 et Figure 110) nous pouvons maintenant tracer ces diagrammes d'activité. Ces diagrammes ont été calculés à l'aide du logiciel TWEEQ (qui utilise la même base de données que le logiciel Theriak) capable également de prendre en compte les espèces aqueuses.

La topologie générale des diagrammes d'activité $a(\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}) = f(\text{SiO}_2)$ (aluminium conservatif) indiquant les relations générales entre Clinocllore, Sudoite, Diaspore, TcH, PrlH et Donbassite (le pôle amésite est omis pour des raisons de lisibilité) est reportée sur la Figure 111, calculée pour des températures de 200, 250, 300, et 350°C et pour une activité de tous les pôles purs égale à 1. Cette figure nous indique qu'à pression et température fixées, la succession Diaspore puis Kaolinite puis Donbassite et enfin PrlH correspond à une augmentation de l'activité de SiO_2 à $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ faible. La succession : phase alumineuse, puis chlorite majoritairement dioctaédrique, puis trioctaédrique, et enfin TcH correspond à une augmentation de $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$. On doit donc s'attendre à former des smectites proches du pôle PrlH à faible $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ et forte activité de SiO_2 , des smectites proches de TcH à forte $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ et à activité de SiO_2 proche de la saturation en quartz.

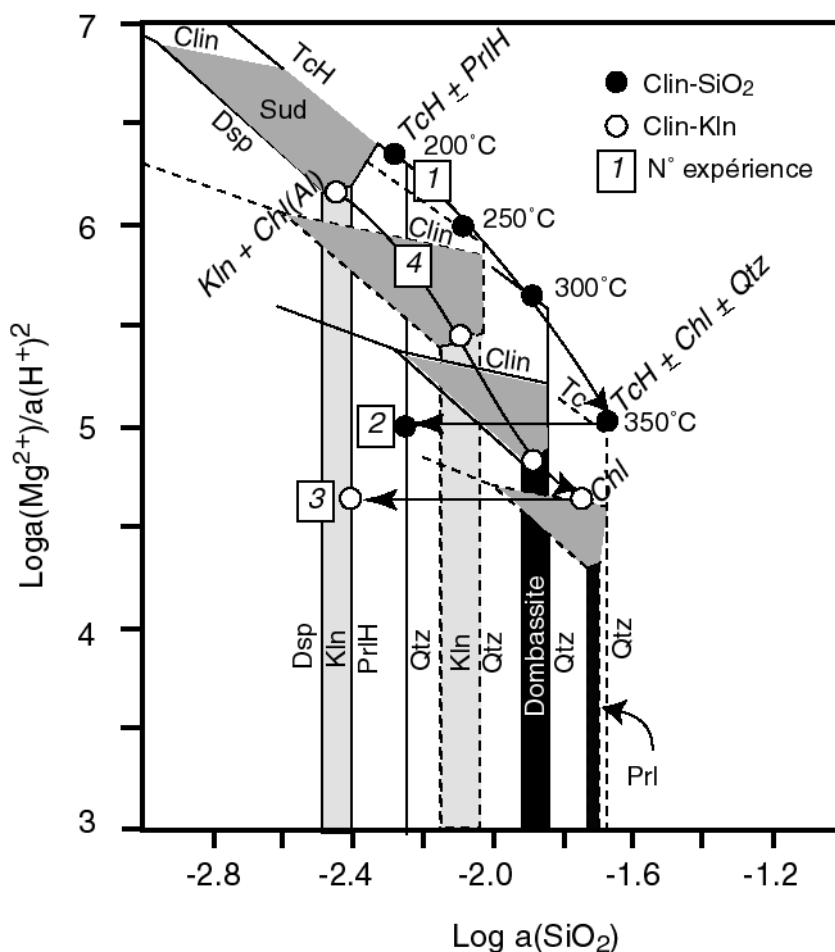


Figure 111 : Diagramme $a(\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}) = f(\text{SiO}_2)$ montrant la stabilité relative des smectites trioctaédriques et dioctaédriques, de la chlorite, de la sudoite, de la kaolinite, de la donbassite, du diaspore, ainsi que la saturation du quartz, à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C.

Les chlorites se forment quant à elles pour des rapports $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ intermédiaires et des activités de SiO_2 pouvant être variables. Cela est en accord avec nos résultats expérimentaux qui indiquent une croissance de kaolinite, donbassite et chlorite dans les expériences sans gel de silice (expériences 3 et 4), et des smectites dans les expériences impliquant la silice amorphe (donc sur-saturées en SiO_2 par rapport au quartz, expériences 1 et 2).

La Figure 111 nous indique également que l'assemblage PrlH + Tch est stable à basse température pour de forts rapports $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$. Pour des températures plus élevées, la chlorite apparaît entre les champs à Tch et PrlH. Avec une augmentation de température, la topologie générale change peu, mais les différents champs se déplacent vers les bas rapports $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ et les hautes activités de SiO_2 . La seule différence notable est la perte du joint PrlH-Tch à pour des valeurs de SiO_2 inférieures

à la saturation en quartz, le remplacement de TcH par Tc et celui de PrIH par PrI (à température comprise entre 300 et 350°C). Cela implique que la stabilité de l'assemblage TcH-PrIH est limitée aux basses températures, et devrait être remplacé par une chlorite ou une smectite proche de la composition du talc et faiblement hydratée (\pm Qtz) lors d'une augmentation de température, ce qui est parfaitement compatible avec nos résultats expérimentaux obtenus dans le système Clin-Qtz (expériences 1 et 2 où l'on voit les assemblages PrIH +/- TcH au point froid, et TcH au point chaud).

Une comparaison plus détaillée entre les diagrammes d'activité calculés et les résultats expérimentaux nécessite de prendre en compte la baisse d'activité des pôles purs qui résulte de la cristallisation de smectites et de chlorites de composition intermédiaire. Par exemple, les conditions de stabilité des chlorites de composition intermédiaire entre sudoite et clinochlore sont situées sur la limite entre ces deux pôles, calculée pour leurs activités respectives (dans la phase chlorite). De la même façon, les conditions de stabilité pour les smectites sont situées à l'intersection des courbes faisant intervenir Tc et TcH (superposées), et PrI et PrIH (également superposées). Dans le cas d'une association à Chl + smect + Qtz par exemple, les conditions d'équilibre sont réunies si toutes les courbes faisant intervenir TcH, Tc, PrIH, PrI, Sud, Clin et SiO₂, H₂O, H⁺ et Mg²⁺ se recoupent en un point situé sur la courbe de saturation du quartz (approche de type multi-équilibre, Berman, 1991 ; Vidal et Parra, 2000 ; Trotet et al., 2001). En dehors de cette intersection, les différentes limites des champs de stabilité n'ont pas de signification particulière car elles n'impliquent pas tous les pôles purs des différentes phases. Sur un diagramme d'activité construit avec les différentes activités des pôles purs de smectite et de chlorite, on noterait une diminution du rapport Mg²⁺/H⁺ avec l'augmentation de température. Cette évolution est identique à celle des différents champs de stabilité calculée en utilisant des activités des pôles purs égales à 1 (Figure 111), bien que les valeurs du rapport Mg²⁺/H⁺ et de l'activité de SiO₂ soient quelque peu différentes. Cela s'explique du fait qu'à température fixée, les variations du rapport Mg²⁺/H⁺ et de l'activité de SiO₂ entraînées par un changement de composition des argiles et des chlorites est moins important que les changements associés aux variations de température. Par simplicité, il est donc possible de raisonner à l'aide de la Figure 111,

calculée pour des activités de pôle pur égales à l'unité. Une telle évolution du rapport Mg^{2+}/H^{+2} avec la température est raisonnable dans le cas où la seule source de magnésium (gel de clinochlore) est placée au point froid du système (expériences 1 et 4). Dans ces expériences, le magnésium diffuse du point froid (concentration importante imposée par la présence de TcH et/ou chlorite) vers le point chaud. Un état de saturation par rapport aux phases magnésiennes de type TcH ou chlorite est atteint, ce qui est compatible avec leur apparition. Le transport de matière est donc explicable dans ces expériences par diffusion. C'est cette diffusion qui induit les variations de composition de système identifiées sur la Figure 109 et la Figure 110 (trait continu), c'est à dire une augmentation de la quantité de magnésium par rapport au produit de départ au point chaud, et une diminution de cette quantité au point froid.

Par contre, il est impossible que le rapport Mg^{2+}/H^{+2} puisse augmenter du point chaud vers le point froid dans les expériences 2 et 3, où le gel de clinochlore est placé au point chaud. En effet, en admettant qu'un équilibre entre solides et solution soit atteint localement en tout point du tube expérimental, une concentration en magnésium plus importante au point froid (loin de sa source principale) qu'au point chaud (à proximité de sa seule source) est incompatible avec un transport par diffusion. Dans les expériences où le gel de clinochlore est placé au point chaud, il faut imaginer que le gel (ou la chlorite cristallisant à partir de ce gel) fixe un rapport Mg^{2+}/H^{+} au point le plus chaud (dans la capsule) à un niveau très proche du champ de stabilité de TcH. Dans l'expérience 2 impliquant le gel de silice amorphe au point froid, la quantité de SiO_2 disponible au point chaud est probablement plus importante que dans les expériences impliquant la kaolinite. Cette différence permet probablement d'entrer dans le champ de TcH pour l'expérience 2, alors que pour le même rapport Mg^{2+}/H^{+} , la plus faible activité de SiO_2 correspond à la formation de chlorite dans l'expérience 3 (voir Figure 111). Avec la diminution de température, le quartz doit précipiter dans les deux expériences. Dans l'expérience 2, le rapport Mg^{2+}/H^{+} est alors tamponné par l'assemblage TcH + Qtz. Pour maintenir l'équilibre avec cet assemblage, la solution devrait s'enrichir en Mg^{2+} , ce qui est impossible. Il en résulte la cristallisation de PrIH, la solution étant tout d'abord tamponnée par l'assemblage TcH-PrIH-Qtz, puis PrIH-Qtz. Ce scénario est compatible avec la succession observée dans cette expérience 2, à l'exception du quartz. Le quartz a pu être masqué par la

présence du gel de silice amorphe précipitant à la fin des expériences, au moment de la trempe.

Dans l'expérience 3, une succession similaire devrait être observée. La cristallisation des phases alumineuses de type donbassite et kaolinite plutôt que PrIH est imposée par la moindre disponibilité de silice, dont la concentration est tamponnée au point froid par la présence de kaolinite (concentration en silice sous la saturation en quartz), et la plus grande disponibilité en aluminium (non observable sur la Figure 111). La succession Kaolinite – Donbassite - Chlorite avec l'augmentation de température doit s'accompagner d'un enrichissement en SiO₂ vers les hautes températures, sinon le diaspore devrait apparaître du côté chaud du tube (observé dans des expériences similaires mais conduites à plus haute température, cf. Vidal , 1997 ; Vidal et Durin, 1999).

Cette conclusion est pourtant à nuancer car la Figure 111 est calculée à aluminium conservatif. Il est en effet probable que la quantité d'aluminium en solution varie également le long du profil de température. La seule espèce aqueuse représentant l'aluminium dissous disponible dans la base de donnée associée au programme TWeq est Al³⁺. Il est pourtant possible que des complexes neutres impliquant le magnésium participent également à l'aluminium total en solution. En absence de données concernant ces complexes, nous n'avons pas pu calculer de diagramme activité-activité impliquant l'aluminium. Cela dit, si l'on admet que le rapport Mg²⁺/H⁺² varie peu le long du tube, une apparente augmentation de l'activité de SiO₂ dans un diagramme calculé à aluminium conservatif peut en fait correspondre à une baisse d'aluminium. Les séquences de cristallisation du point chaud vers le point froid sont donc associées à une augmentation de ce rapport, qui est globalement plus élevé dans les expériences Clin-Qtz que dans les expériences Clin-Kln. Ces conclusions sont en accord avec les observations déjà faites à plus haute température par Vidal (1997), et Vidal et Durin (1999).

2.5 - Conclusions

Les séquences de cristallisation observées dans le système MASH permettent de contraindre les propriétés thermodynamiques de la solution solide PrH-TcH (enthalpie de formation des pôles purs et paramètres d'interaction non-idéale). Ce nouveau modèle de solution solide permet de calculer des grilles température-composition par minimisation d'énergie et des diagrammes activité-activité qui sont en relativement bon accord avec les séquences de cristallisation observées.

Les diagrammes d'activité nous indiquent que dans toutes les expériences, l'activité de SiO_2 diminue avec la baisse de température, mais $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ augmente dans les expériences 1 et 4 alors qu'il reste constant ou diminue dans les expériences 2 et 3. Cela est compatible avec un transport des éléments en solution par diffusion. Ces conclusions suggèrent également que deux "chemins" différents doivent être tracés dans la Figure 109 et la Figure 110 pour les expériences où le gel de clinocllore est placé au point chaud, et celles où il est placé au point froid. Ces deux chemins devraient correspondre à des relations entre la composition de système, l'assemblage minéralogique, et la température qui soient compatibles avec un rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}$ constant pour les expériences 2 et 3 (chemins en pointillés fins). Cela suppose qu'avec l'augmentation de température, on reste sur le pôle pauvre en magnésium (kaolinite, prH ou SiO_2 -non représenté) aussi longtemps qu'aucune phase contenant du magnésium ne cristallise. Cela implique que l'on traverse le champ à Chl + Qtz dans l'expérience 2, qui pourtant n'a pas été observé dans cette expérience. Il faut noter que dans ce scénario, la chlorite devrait cristalliser sur une gamme de température très réduite, et donc une faible zone du tube. Cela peut être la raison de sa non détection.

3 - **Interprétation des expériences en système potassique**

3.1 - Stabilité des smectites et des illites à basse température

Les propriétés thermodynamiques extraites à partir des résultats obtenus dans le système MASH sont utilisées pour contraindre les propriétés de MusH à partir des expériences effectuées dans le système KASH. Comme pour les expériences dans le

système MASH, nous avons calculé deux pseudo-sections température-composition, l'une le long du binaire PrlH-MuscH (Figure 112), l'autre le long du binaire MusH-Kln (Figure 113). Ces diagrammes température – composition représentent le calcul de l'état d'hydratation et du rapport Si/Al des minéraux se formant tels que les quatre pôles purs (prl, prlH, musc et muscH) soient stables en même temps. Les ronds numérotés reportés sur la Figure 112 et la Figure 113 correspondent aux points où les compositions de toutes les phases sont connues et données par Theriak. Ces compositions sont utilisées pour tracer les diagrammes d'activités présentés dans le paragraphe suivant.

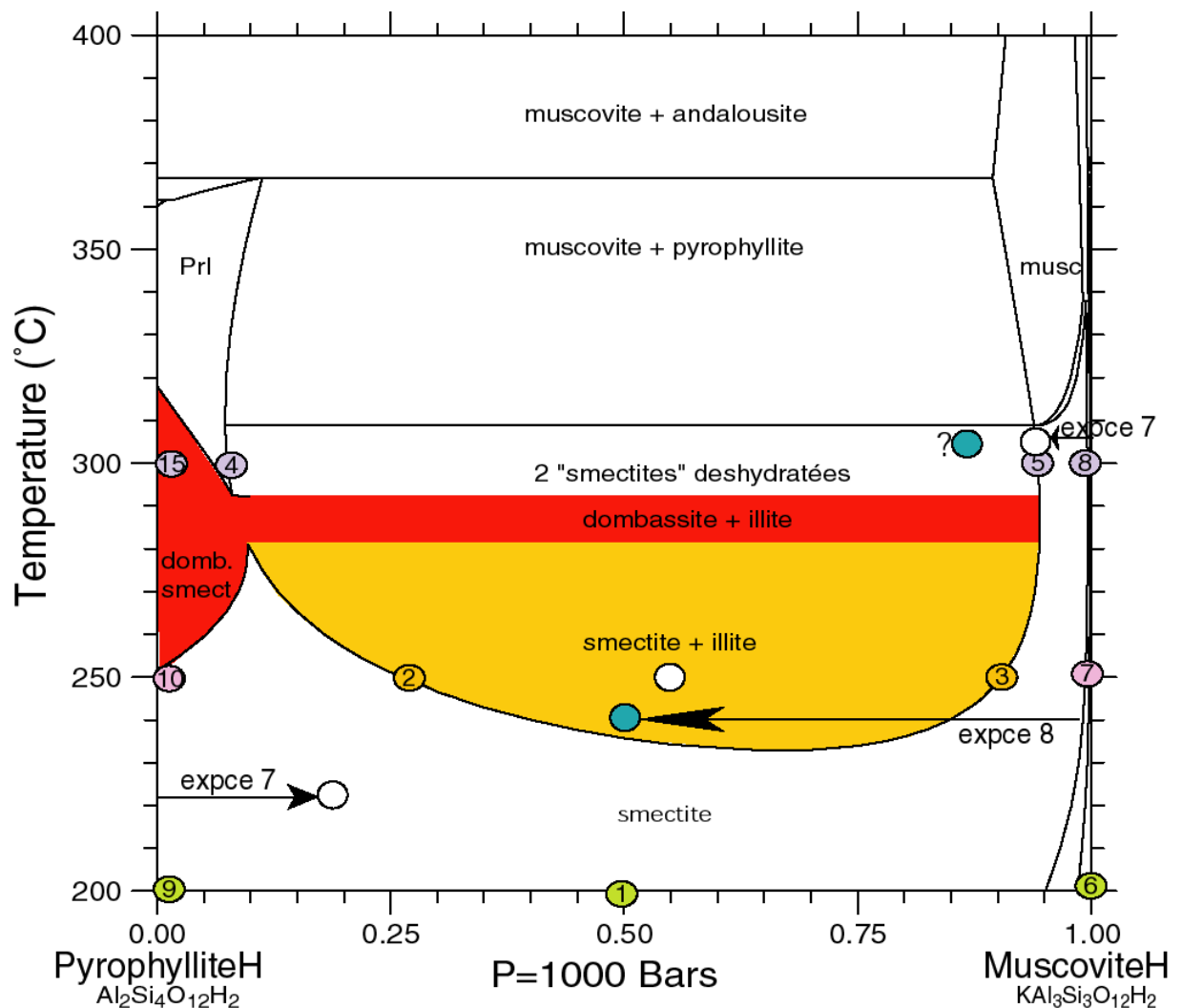


Figure 112 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système KASH, et projetés sur le binaire Pyrophyllite hydratée – Muscovite hydratée. Donb : donbassite. Les points numérotés renvoient à la composition du minéral qui est stable, cette composition est détaillée dans les annexes. Les points blancs représentent l'évolution de la chimie des phases solides le long du gradient thermique dans l'expérience 7 ; de même pour l'expérience 8 avec les points bleus.

L'intérêt de la pseudo-section PrIH-MusH (Figure 112) est de montrer les relations de phase entre les smectites, l'illite et les micas à plus haute température, et donc d'extrapoler vers des conditions où les relations de phase sont bien connues (domaine des micas). Les deux points remarquables que montrent la Figure 112 sont :

- 1) la stabilité des smectites de composition intermédiaire entre Musc et PrI,
- 2) l'existence d'un solvus inversé (température critique basse) entre PrIH et MusH.

3.2 - Interprétation des expériences 7 et 8 (gel de silice – muscovite)

La topologie reportée sur la Figure 112 indique que la soit-disant métastabilité des smectites présentant des rapports Si/Al/K intermédiaires entre muscovite et pyrophyllite (dans le domaine d'immiscibilité entre mica et pyrophyllite, Jiang et al., 1990) n'est pas réelle. Notre modèle prenant en compte l'état d'hydratation des argiles indique que les smectites dioctaédriques et les illites sont thermodynamiquement plus stables que l'association muscovite + pyrophyllite à basse température. Cela peut paraître trivial, mais à notre connaissance, aucun modèle disponible actuellement n'avait été contraint de manière à respecter cette contrainte de première importance. Nous constatons également sur la Figure 112 qu'en présence de quartz, la donbassite est stable quel que soit le rapport MuscH/PrIH, mais pour une gamme de température limitée : entre 270 et 300°C. De part et d'autre de cet intervalle, les smectites sont plus stables. Bien que nous travaillions ici dans un système chimique très simple par rapport au milieu naturel, cela peut expliquer la rareté de ce minéral dans la nature.

En augmentant la température, les smectites se déshydratent, ce qui explique la forme très particulière de ce solvus. Dans notre modèle, les smectites et l'illite sont des solutions solides entre les pôles Musc, MusH, PrI et PrIH. Les smectites sont hydratées ($X_{\text{Musc}} + X_{\text{PrIH}} > 0,4$), alors que les illites sont déshydratées ($X_{\text{PrI}} + X_{\text{Musc}} > 0,7$) et contiennent majoritairement le pôle muscovite. La Figure 112 indique qu'à température inférieure à 230°C, la solution solide des smectites est complète entre les pôles MuscH et PrIH. En augmentant la température, on observe une démixion entre une composition de type illite ($X_{\text{Musc}} = 0,7$ à 250°C) et l'autre de type beidellite ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$, $X_{\text{PrIH}} + X_{\text{PrI}} = 0,75$; représentée par le point orange numéroté 3 sur la Figure 112, voir annexes). Cela est en très bon accord avec les résultats de l'expérience 8 (gel de muscovite au point froid), qui montrent la coexistence de ces

deux compositions sur la partie froide du tube expérimental. Dans cette expérience, une phase micacée et une smectite ont été identifiées par DRX au point froid de cette expérience, en accord avec la Figure 112.

Dans l'expérience 7 (silice au point froid), la composition chimique du système est moins riche en potassium, ce qui permet de former des smectites de composition beidellitique uniquement, c'est à dire en-dehors du champ de démixion, proche du pôle PrIH (point blanc à 220°C sur la Figure 112). Cela suppose évidemment que l'aluminium puisse être amené depuis le point chaud. Nous reviendrons sur ce point dans la suite, mais si nous nous basons sur les observations faites plus haut dans les système MASH, ainsi que sur les résultats obtenus à plus haute température dans un système chimique similaire par Vidal et Durin (1999), l'aluminium doit être considéré comme un élément mobile, probablement transporté sous forme complexée du type $KAl(OH)_4$. Un point remarquable est la formation de phases alumino-silicatées de compositions proches de la kaolinite en partie intermédiaire (~300°C) de l'expérience 7. En l'absence de DRX de bonne qualité, cette phase a été interprétée comme la kaolinite, mais la Figure 112 indique que cette phase est probablement une chlorite de type donbassite, stable entre 250 et 320°C pour des compositions chimiques pauvres en potassium. Le fait que cette phase ne soit observée que dans l'expérience 7 peut être expliquée en admettant que la composition chimique du système à 300°C soit plus proche de PrIH (plus siliceuse) qu'elle ne l'est dans l'expérience 8 (plus proche de MuscH). L'association donbassite + illite devrait cristalliser dans les deux expériences, mais avec des rapports volumiques très différents. Cela est probablement la raison de l'absence apparente de la donbassite dans l'expérience 8, et celle de l'illite dans l'expérience 7.

3.3 - Interprétation des expériences 9 et 10 (matériel de départ : kaol – musc)

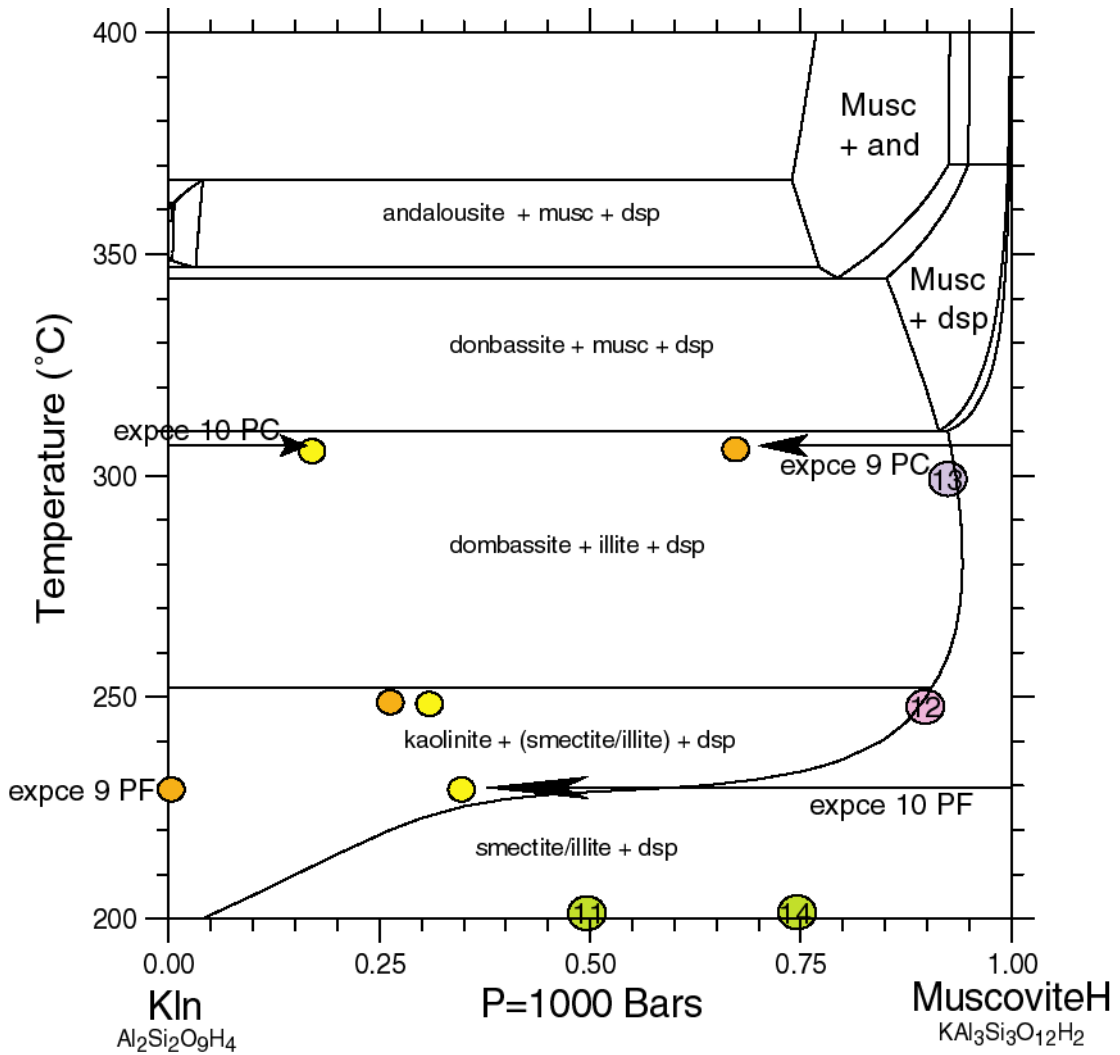


Figure 113 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système KASH, et projetés sur le binaire Kaolinite – Muscovite hydratée.

Dsp : diaspore ; musc : muscovite. Les points jaunes représentent l'évolution en fonction de la température de la composition chimique des phases solides cristallisant dans l'expérience 10, et les points oranges l'évolution des compositions des phases solide de l'expérience 9.

La Figure 113 représente les relations de phases le long du binaire Kln-MuscH. Nous sommes ici en dehors du champ de démixion des smectites. En fait, la smectite alumineuse de type beidellite qui était stable pour des compositions de système plus siliceuses correspondant à celles de la Figure 112, est remplacée par l'association kaolinite ou donbassite + diaspore. Sachant que les compositions de smectites riches en potassium sont très rapidement déshydratées, il n'est pas étonnant de ne pas observer de pics de DRX caractéristiques des smectites "vraies" dans les expériences 9 et 10. En effet, dès 230 °C, un phyllosilicate avec $X_{H_2O} < 30\%$ et $(X_{musc} + X_{muscH}) = 0,7$, c'est à dire de composition illitique, est stable en présence de

diaspore ± kaolinite. Cela est également en très bon accord avec les résultats expérimentaux de l'expérience 10, où des compositions le long du joint illite-diaspore ont été observées dans les parties moyennes et chaudes du tube expérimental.

Bien que le diaspore n'ait pas été formellement identifié dans cette expérience, de telles compositions correspondent très probablement à un mélange intime des deux phases. La cristallisation d'un interstratifié illite/donbassite observé dans l'expérience 10, et la présence de donbassite + illite dans l'expérience 9 pour les parties intermédiaires à chaudes du tube sont également en parfait accord avec les prédictions de calcul (Figure 113). Le seul désaccord entre la Figure 113 et les résultats expérimentaux est l'observation de kaolinite au point chaud de l'expérience 9, qui est moins stable que la donbassite à cette température. Il n'y a pas d'explication claire concernant cette contradiction, il est cependant possible que des grains de kaolinite aient été mécaniquement déplacés depuis les parties froides du tube lors de son extraction de l'autoclave, la quantité de kaolinite cristallisant au point froid étant très importante. Pour cette raison, de telles « pollutions » dans le cas des autres phases et pour les autres expériences sont en revanche peu probables.

3.4 - Influence de la composition du fluide: diagrammes $\frac{a(K^+)}{a(H^+)} = f(a(SiO_2))$

Nous avons vu précédemment que les séquences de cristallisation montrent une évolution de la composition chimique globale des phases solides le long du gradient thermique. Ces minéraux se formant à l'équilibre avec la solution, il est fort probable que celle-ci varie également de composition le long du gradient thermique. L'évolution de composition du fluide peut être approchée par des diagrammes d'activité $a(K^+/H^+) = f(a(SiO_2))$. Ces diagrammes sont tracés en utilisant les compositions chimiques des minéraux à l'équilibre donnés par la minimisation d'énergie et reportées sur la Figure 112, la Figure 113, la Figure 114 et la Figure 115 à l'aide de ronds numérotés.

La topologie générale des diagrammes d'activité $a(K^+/H^+) = f(SiO_2)$ (tracés à aluminium conservatif) indiquant les relations générales entre diaspore, kaolinite, donbassite, feldspath potassique, smectites et illite est reportée sur la Figure 114, pour des températures de 200, 250 et 300°C.

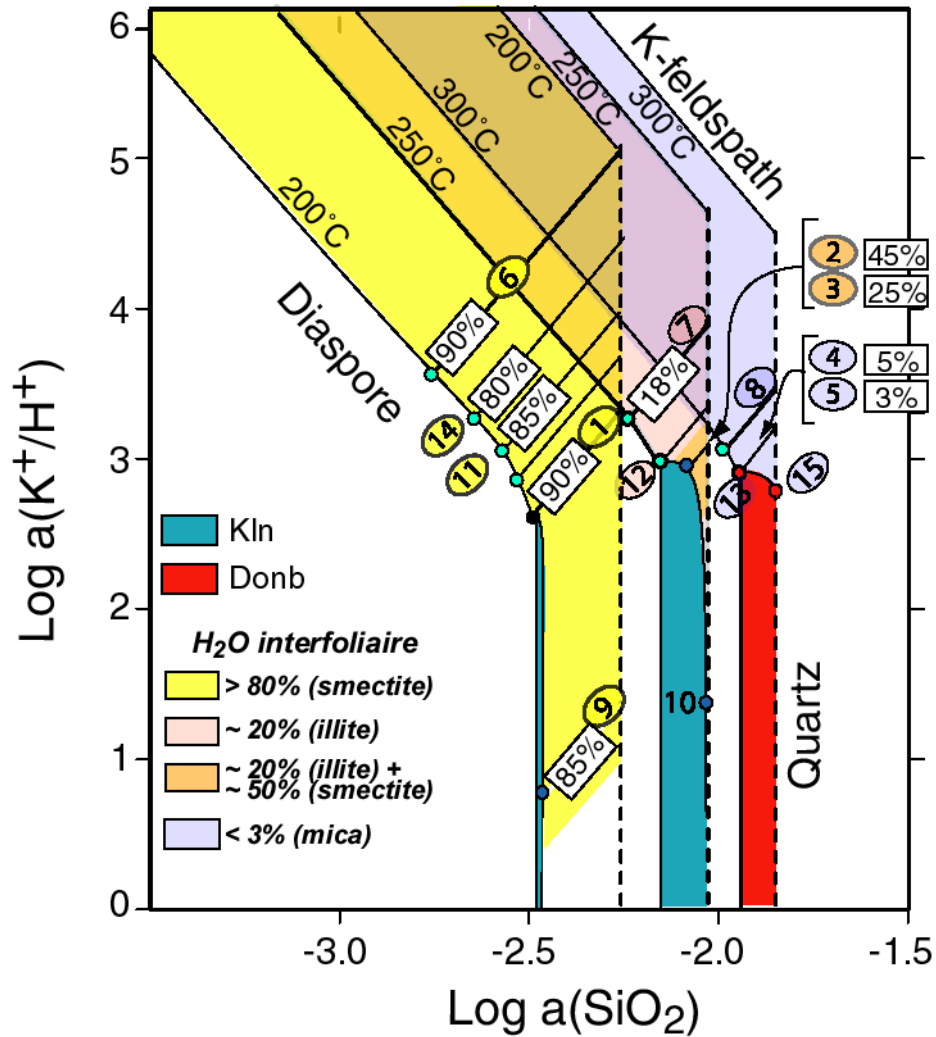


Figure 114 : Diagramme $a(\text{K}^+/\text{H}^+) = f(\text{SiO}_2)$ montrant la stabilité relative des smectites, de l'illite, de la kaolinite, de la donbassite, du diaspore, du feldspath potassique, ainsi que la saturation du quartz, à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C.

Nous voyons sur cette figure qu'à basse température (200°C), les smectites sont stables (domaine jaune pâle), et passent de façon continue d'une composition proche de PrIH (point numéroté 9) à des compositions proches de MuscH (point numéroté 6, voir annexes) avec l'augmentation du rapport K^+/H^+ . A cette température, le champ de stabilité de la kaolinite (domaine bleu) est très étroit.

Lorsque la température augmente (à 250°C), ce domaine à kaolinite remplace les smectites PrIH. Celles-ci sont en effet déstabilisées lors de la montée en température parcequ'elles sont déshydratées. Pour les hauts rapports K^+/H^+ , les smectites plus potassiques sont déstabilisées au profit d'une phase moins hydratée : l'illite (domaine rose). Nous voyons aussi apparaître un petit domaine orangé de démixion entre les smectites et les illites. Ce domaine disparaît quand la température augmente puisque la déshydratation des smectites et des illites provoque la stabilisation des phases de

type mica (domaine violet) pour les hauts rapports K^+/H^+ . Pour de bas rapports K^+/H^+ , la kaolinite est déstabilisée au profit de la donbassite à partir de 250°C, comme indiqué par Merceron et al. (1992).

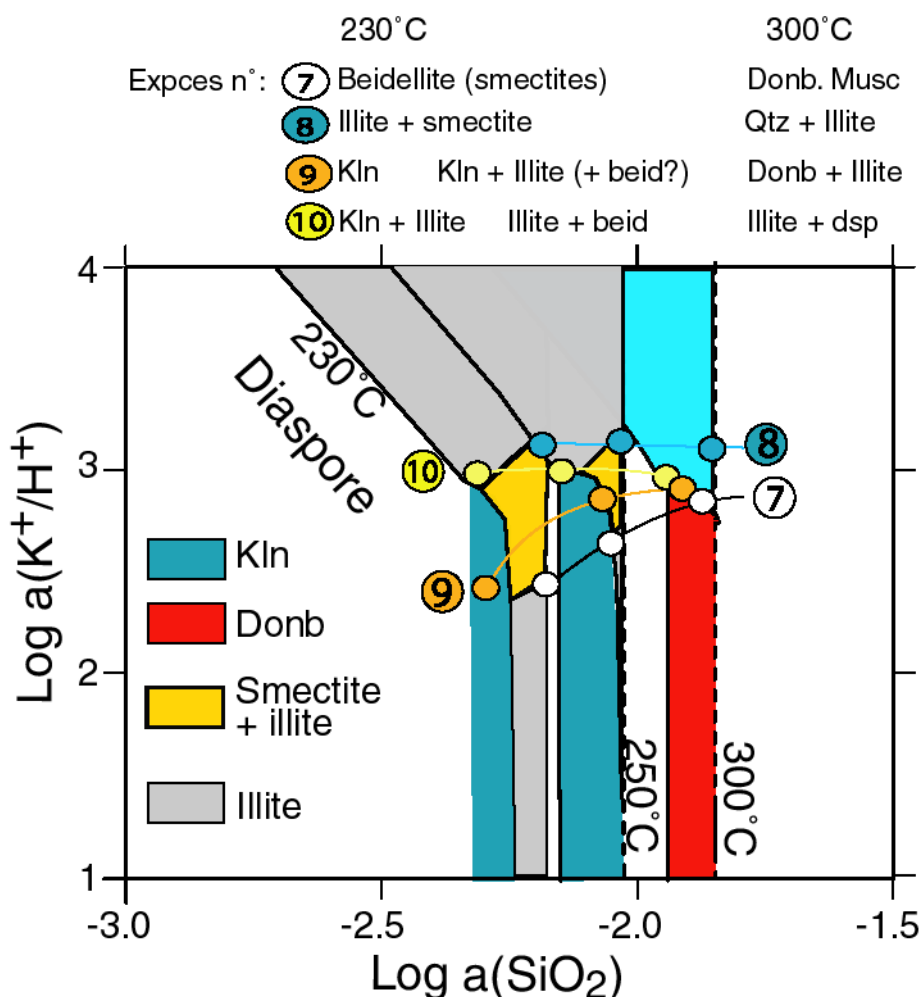


Figure 115 : Diagramme $a(K^+/H^+) = f(SiO_2)$ montrant l'évolution possible de la composition chimique de la solution le long du gradient thermique dans les expériences 7, 8, 9 et 10.

La Figure 115 montre que le rapport K^+/H^+ augmente ou reste stable dans les différentes expériences avec l'augmentation de température. Dans l'expérience 7 où le gel de muscovite est initialement au point chaud, la cristallisation de micas tamponne le rapport K^+/H^+ qui ne peut donc pas augmenter quand la température diminue. La séquence de cristallisation observée dans cette expérience se fait donc à l'équilibre avec une solution dont la teneur en potassium diminue en même temps que la température (Figure 115). De la même façon, le rapport K^+/H^+ ne peut pas augmenter quand la température diminue dans l'expérience 9 où l'illite tamponne le potassium dans la solution au point chaud.

Dans les expériences 8 et 10, le gel de muscovite est au point froid ce qui permet d'avoir un rapport K^+/H^+ constant voire qui diminue légèrement quand la température augmente. La plus grande disponibilité de SiO_2 dans l'expérience 8 par rapport à l'expérience 10 provoque l'absence de la kaolinite dans l'expérience 8 ainsi que la saturation de quartz au point chaud (Figure 115)

3.5 - Conclusion

Finalement, et de manière similaire aux résultats obtenus dans MASH, les phyllosilicates cristallisants près du point froid sont plutôt riches en Si et Al, alors que ceux cristallisants près du point chaud ont des compositions plus riches en cation échangeable, ici le potassium. Comme dans le cas des expériences dans MASH, deux chemins différents devraient être tracés sur Figure 112 et la Figure 113, qui correspondent chacun soit aux expériences où le gel de muscovite a été placé au point chaud, soit à celles où il a été placé au point froid des tubes.

Nous pouvons également conclure que les séquences de cristallisations observées dans le système KASH permettent de contraindre les propriétés thermodynamiques de la solution solide $PrIH-Musch$. Le nouveau modèle de solution solide et les propriétés thermodynamiques que nous avons contraintes permettent de calculer des grilles T-X par minimisation d'énergie et des diagrammes activité-activité qui sont en très bon accord avec les séquences de cristallisation observées, en particulier :

- la coexistence de beidellite et illite à basse température, dans les expériences saturées en quartz, et la disparition de la beidellite avec l'augmentation de la température.
- l'absence de smectites alumineuses de type beidellite dans les expériences sous saturées en quartz, où l'illite est présente avec le diaspore, la kaolinite ou la donbassite tout le long du gradient thermique.

4 - Conclusions

Nous avons choisi une modélisation qui utilise une approche de type minimisation d'énergie. Cette approche présente l'avantage de tester toutes les phases possibles du système chimique et de déterminer celle (ou l'association de celles) qui a (ont) la plus faible énergie. L'intérêt majeur ici est que le modèle tient compte de l'état d'hydratation des argiles et de son évolution avec la température, ce qui permet de mettre en évidence un champ de stabilité des smectites et des illites à plus basse température que le solvus des micas. Le fait de n'avoir jamais pu calculer et mettre en évidence ce champ de stabilité avait conduit au débat concernant la réelle stabilité thermodynamique des argiles en général, et avait conduit certains auteurs à les considérer comme métastables (Jiang et al., 1990).

Cette modélisation donne les compositions chimiques correspondant au minimum énergétique calculé, ce qui permet d'utiliser ces compositions pour tracer des diagrammes d'activité prenant en compte ces phases hydratées. On peut ainsi retrouver l'évolution de la composition chimique du fluide le long du gradient thermique sans avoir besoin d'avoir accès à la solution pendant l'expérience pour l'analyser chimiquement.

Le système KMASH n'a pas encore été modélisé, il nécessite une étape supplémentaire puisqu'il faut prendre en compte une variable de plus dans le système chimique, ce qui complique le calcul et la représentation graphique. L'extension du modèle à ce système chimique est nécessaire pour pouvoir modéliser des compositions de smectites et d'illites proches de la nature, ainsi que pour mettre en évidence les relations de phase entre les chlorites, les micas et les phases alumineuses observées dans les expériences montées dans ce système chimique (Chapitre 7).

De plus les séquences de phases solides calculées par ce modèle sont cohérentes avec les séquences de cristallisation observées expérimentalement, ce qui permet de dire que l'approche expérimentale en gradient thermique semble très performante pour l'étude des relations de phase en fonction de la température. Cette efficacité est conditionnée par le fait que dans ce mode expérimental, les cristallisations se produisent en un point donné suivant un équilibre local entre la température, la solution et la phase solide. Ces équilibres locaux ont lieu grâce aux transferts de matière qui sont très efficaces dans les expériences sous gradient thermique. Ils

permettent d'exprimer le dynamisme chimique de la solution et ses capacités à précipiter ou dissoudre localement des minéraux. Nous nous proposons par la suite d'utiliser cette approche expérimentale pour ces qualités d'expression du transfert des éléments chimiques dans une solution soumise à un gradient thermique. Ce test est effectué dans le cadre du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts, où les questions de dynamique chimique et minéralogique dans un fluide dont la température varie sont cruciales.

**PARTIE III:
APPLICATION DE LA MÉTHODE SOUS
GRADIENT THERMIQUE AU SITE HFR
DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS**

**CHAPITRE 9 : LE SITE DE GEOTHERMIE
ROCHE CHAUDE FRACTUREE (RCF)
DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS**

L'application de la méthode expérimentale sous gradient thermique nécessite de s'intéresser à des milieux dont les paramètres principaux sont ceux que nous pouvons contrôler dans les expériences. Ainsi nous pouvons essayer de développer des expériences pour des milieux naturels présentant un fort gradient thermique naturel, et une chimie globale à peu près constante. L'intérêt du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts réside dans (1) la circulation forcée d'un fluide dans le réseau fracturé de la roche, à haute température et sous gradient thermique, créant des réactions de dissolution et précipitation de multiples minéraux, et (2) la bonne connaissance actuelle des conditions chimiques (roche et fluide) du site. Nous voulons ici déterminer si la méthode expérimentale sous gradient thermique peut rendre compte du dynamisme chimique et minéralogique d'un tel système.

Le dynamisme chimique et minéralogique d'un site comme celui de Soultz-sous-Forêts s'exprime tout d'abord par des dissolutions de minéraux localement et des précipitations à d'autres endroits. L'importance et la nature de ces interactions doivent être déterminées afin de prévoir la pérennité du site ou l'éventuel colmatage ou l'ouverture des fractures permettant le passage du fluide et ainsi le risque de blocage du site. La précipitation locale d'argiles en particulier peut changer considérablement la quantité d'espace libre ainsi que la géométrie du réseau de fractures, dans la mesure où elles peuvent piéger des molécules d'eau et ainsi avoir un volume effectif important, diminuant d'autant le volume libre pour le passage du fluide.

L'objectif de notre étude expérimentale sera de mettre en évidence la dynamique chimique et minéralogique résultant de ces interactions fluide – roche pouvant avoir lieu dans ce réacteur potentiel. Les expériences se font à une échelle différente de ce qui se produit sur le site naturel, mais elles nous permettent de nous placer aux températures et pressions de fond de puits et d'identifier la rapidité et l'ampleur des transferts chimiques et minéralogiques. En parallèle à ces expériences, nous effectuons des modélisations numériques afin d'identifier les types de processus chimiques contrôlant cette dynamique.

1 - Contexte géologique

Le site de géothermie Roche Chaude Fracturée (RCF) de Soultz-sous-Forêts (concept auparavant désigné sous le terme Roche Chaude Sèche) est à l'heure actuelle en étude pré-industrielle. Ce site est situé dans le fossé Rhénan, à 50 km au nord de la ville de Strasbourg (Figure 116).

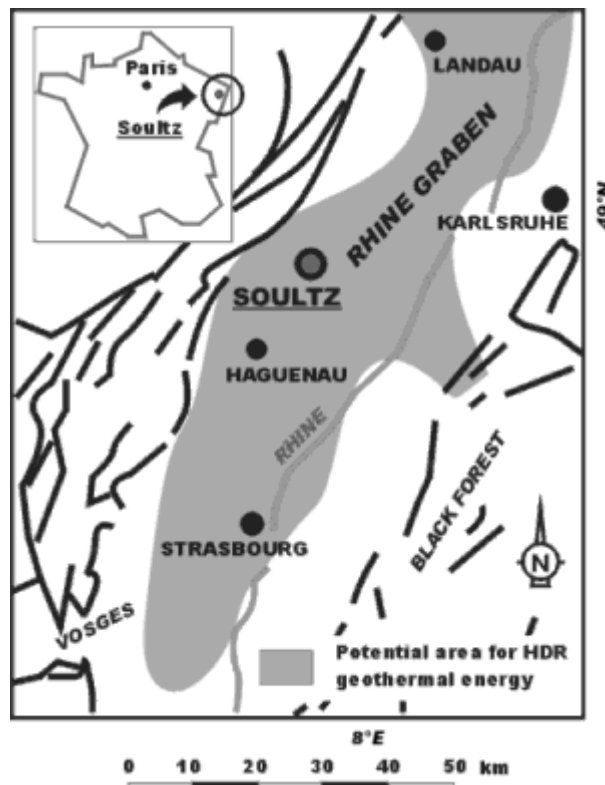


Figure 116 : Localisation du site européen de recherche en géothermie profonde à Soultz-sous-Forêts (d'après Genter et Traineau, 1996)

Il se situe dans le graben du Rhin, structure tectonique développée au profit de forces extensives régionales orientées grossièrement Est – Ouest, durant le Cénozoïque. Ce graben s'étend selon un axe N20 sur 300 km, de Bâle (Suisse) à

Francfort (Allemagne) et sur une largeur de 30 à 40 km. Sur cette largeur, la tectonique extensive régionale a provoqué un amincissement de la lithosphère continentale, ce qui a provoqué (a) une faible profondeur du toit du socle cristallin et (b) un rapprochement vers la surface de la limite supérieure du manteau et donc un resserrement des isothermes et un gradient géothermique local fort (jusqu'à 10°C par 100m). Ces processus sont accompagnés d'une fracturation importante de la croûte continentale supérieure. Ce contexte tectonique présente donc dans son ensemble des conditions favorables à la recherche d'un site d'implantation pour une opération de géothermie.

A Soultz-sous-Forêts précisément, on observe effectivement un gradient thermique important dans la couverture sédimentaire (triasique à tertiaire ; de 1400 mètres d'épaisseur), jusqu'à 100°C/km (Ledésert et al., 1996), identifié à partir de mesures dans le champ pétrolier de Pechelbronn (Hass et Hoffmann, 1926 ; Schnaebele, 1948 ; Sittler, 1972). Le gradient thermique mesuré dans le socle cristallin diminue par des circulations hydrothermales convectives de 1700 à 3500 mètres de profondeur, avant de devenir plus normal à 35°C/km (Pribnow et al., 1999). La Figure 117 montre l'évolution du géotherme dans les forages EPS1, GPK1 et GPK2 effectués sur le site.

On observe également un développement intense de la fracturation, liée à la formation du graben (Villemin et Bergerat, 1987) qui se traduit par l'existence de nombreuses failles normales orientées NNE – SSW (Dezayes et al., 1995 ; Ledésert et al., 1993a ; 1993b ; Genter et Traineau, 1996).

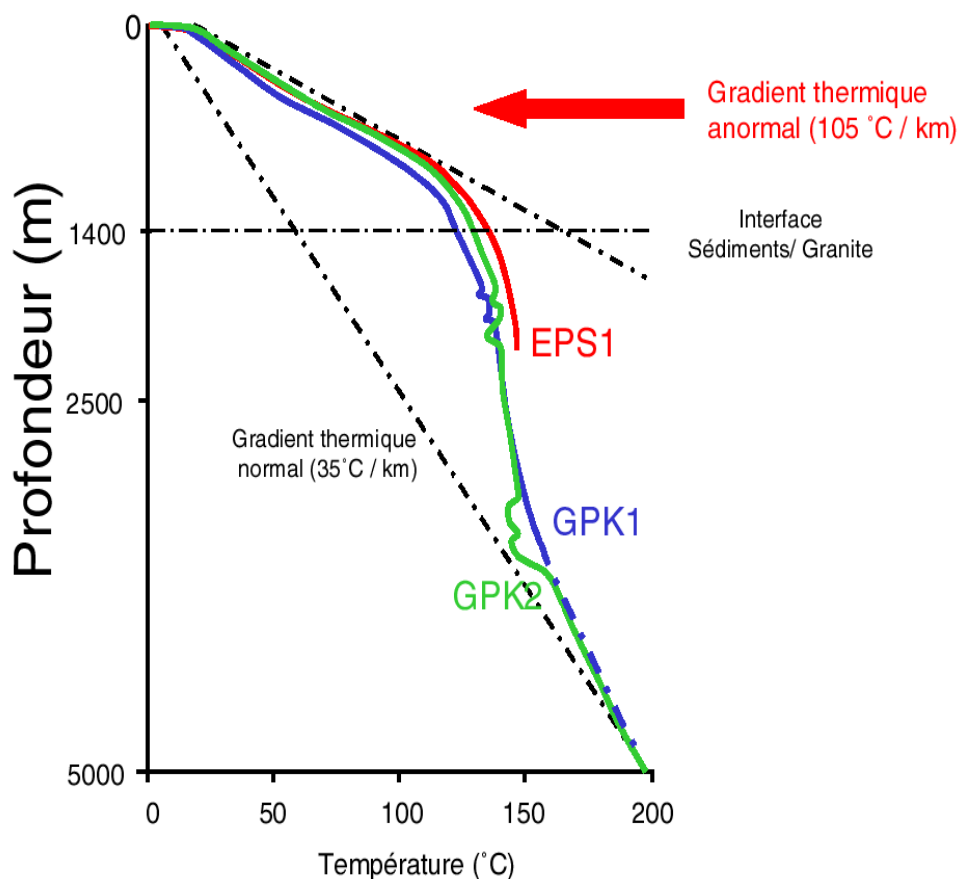


Figure 117 : Gradient thermique mesuré dans les puits GPK1 et GPK2 (d'après Pribnow et al., 1999).

2 - Contexte industriel

Le concept de la géothermie « Roche Chaude Fracturée » consiste à établir une circulation fluide entre deux (ou trois) forages d'un doublet (ou triplet) en injectant une eau froide à tiède dans le premier forage (Genter et Traineau, 1992 ; Gérard et al., 1998). Par une circulation forcée en profondeur à travers le socle granitique chaud et fracturé, l'eau se réchauffe par transfert thermique. Elle parvient chaude au puits de production et remonte à la surface où son énergie calorifique peut être utilisée.

Le développement du site a connu trois grandes phases d'évolution, dont deux sont achevées à l'heure actuelle (Figure 118). En 1997, le site disposait de deux forages atteignant une profondeur de 3500 mètres, dans le socle cristallin. Ces deux forages sont tubés jusqu'à environ 3000 mètres de profondeur où il règne une

température de 168°C (Figure 117). Ils sont constitués d'un puits d'injection, GPK 1, d'où le fluide a été injecté lors des tests dans le réservoir granitique profond sous 45 bars de pression au début (la pression baisse ensuite jusqu'à moins de 20 bars), et d'un puits de production, GPK 2. Au niveau de ce puits le liquide chauffé au contact du granite profond était alors pompé avec un débit stable de 25 kg/s sous une dépression de l'ordre de -25 bars évoluant vers -30 bars après 4 mois de circulation. En profondeur, entre les deux puits, le fluide circule dans le réseau de fractures du socle cristallin où il se réchauffe jusqu'à 168°C et interagit chimiquement avec l'encaissant. Cette circulation a été testée en 1997 avec des traceurs, qui ont mis en évidence l'existence d'une boucle de circulation qui est restée apparemment stable au cours des quatre mois du test (Gérard et al., 1998).

En surface, le fluide a été mis en circulation sous 8 à 12 bars de pression, du puits de production au puits de d'injection, dans des tuyaux qui l'isolent de l'atmosphère afin d'éviter des problèmes de colmatage par des dépôts de carbonates liés à un éventuel dégazage (de CO₂ en particulier, Gérard et al. 1998). Le fluide était refroidi dans un échangeur thermique qui simule l'utilisation industrielle de l'énergie thermique portée par le fluide avant qu'il ne soit réinjecté à basse température ($\approx 65^{\circ}\text{C}$) dans le réservoir.

A partir de 1998, le puits GPK 2 a été prolongé jusqu'à 5000 mètres de profondeur, où le socle est à une température supérieure à 200°C. Le puits GPK3 a été foré à 5000 mètres de profondeur en 2002, et le puits GPK4, qui sera foré également à 5000 mètres de profondeur en 2004, complète le dispositif.

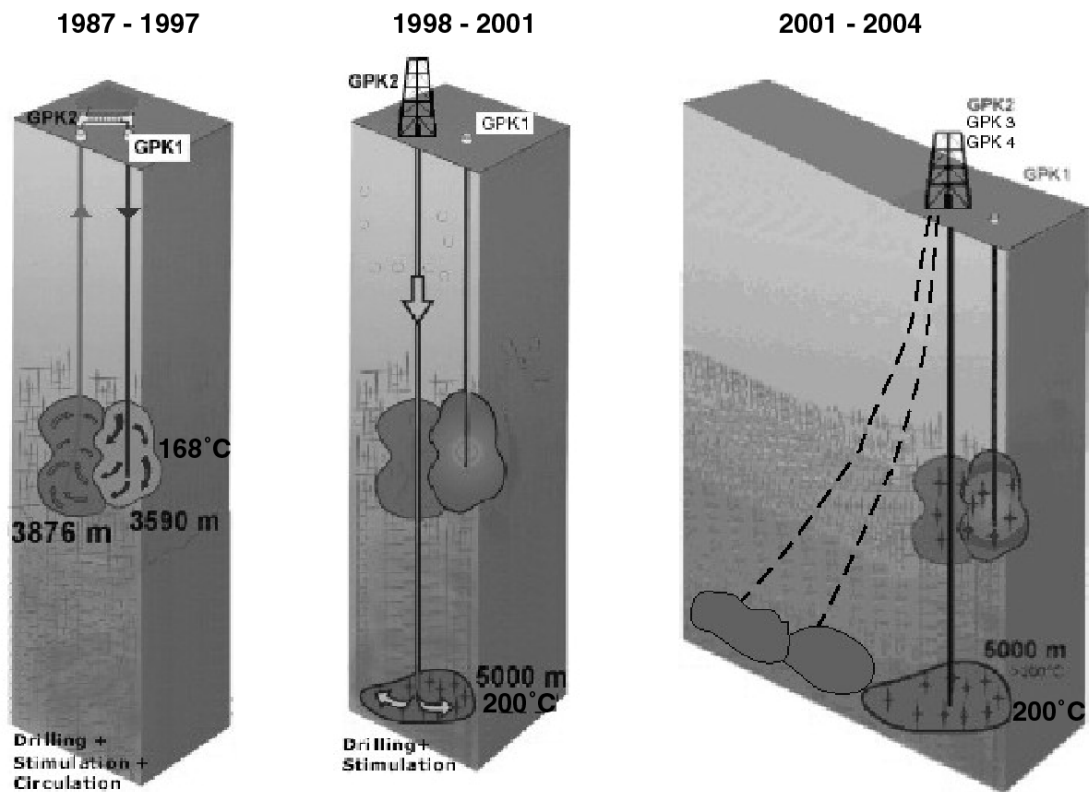


Figure 118 : Représentation schématique des évolutions du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts.

3 - Les conditions chimiques du site : pétrographie de la phase solide et chimie de la phase fluide

3.1 - La pétrographie du granite de Soultz-sous-Forêts

Nous ne nous intéresserons pas ici à une étude exhaustive et détaillée des diverses minéralisations rencontrées dans les divers faciès de ce granite (Ledéser et al., 1996 ; Jacquemont, 2002). Notre propos est plus de déterminer la chimie des phases solides (ici les constituants du granite) et la paragenèse minérale majeure exprimant cette chimie. Le granite formant le socle cristallin du site de Soultz-sous-Forêts présente une pétrographie assez complexe due à de multiples épisodes de circulations hydrothermales. La distribution des zones fracturées et des faciès d'altération du granite permet de construire une représentation dans laquelle on distingue trois faciès principaux représentés sur la Figure 119.

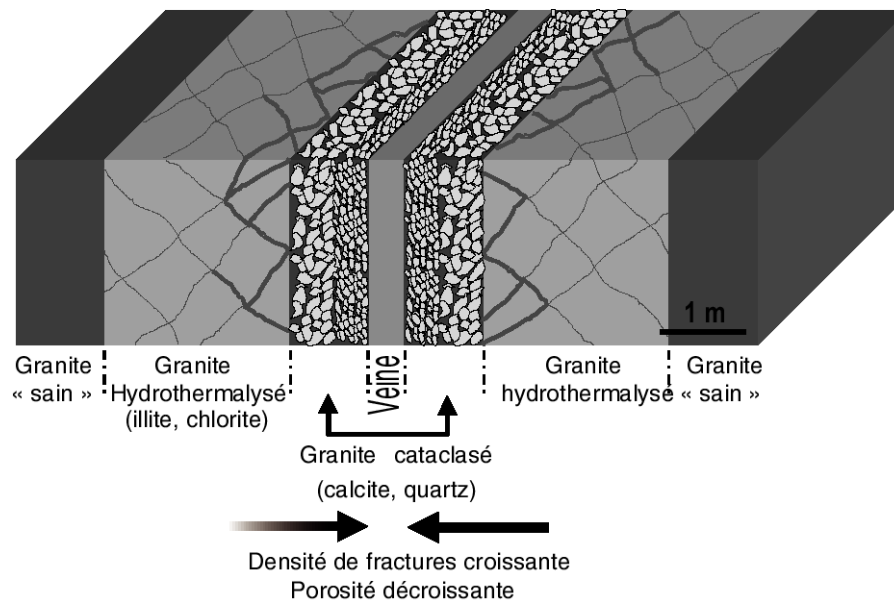


Figure 119 : Représentation d'une zone fracturée dans le socle cristallin sur le site de Soultz-sous-Forêts. L'extension de cette zone est d'échelle décimétrique. D'après Jacquemont, 2002.

Ces trois faciès ont une répartition particulière autour des zones de fractures. Les fractures sont colmatées par des minéraux (quartz, illite, calcite et hématite principalement) formant des veines. C'est le faciès « granite cataclaté » de la Figure 119. Autour de ces fractures, les circulations hydrothermales ont affecté le granite, provoquant des cristallisations d'illite et de chlorite, et de quartz dans les plagioclases (Surma et Géraud 2003) ; et des dissolutions des plagioclases. C'est le faciès dit du granite hydrothermalysé en Figure 119.

Nous prendrons comme composition chimique et minérale caractéristique du granite de Soultz-sous-Forêts celle du granite dit sain. La connaissance de la chimie s'appuie sur des analyses chimiques de roches totales (Tableau 16).

Tableau 16 : Analyses chimiques de roche totale (% poids) du granite sain (d'après Genter et al., 1997)

	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	Perte au feu	Somme
	68.60	0.44	14.85	2.77	0.06	1.11	2.02	4.08	4.65	0.17	0.90	99.65
	68.90	0.47	14.34	2.61	0.08	1.05	1.93	3.97	4.68	0.16	0.79	98.98
	69.10	0.44	14.41	2.79	0.06	1.10	1.77	4.00	4.84	0.17	0.96	99.64
	67.90	0.50	14.74	2.77	0.09	1.41	1.85	3.99	4.43	0.17	1.11	98.96
	68.20	0.48	14.67	3.04	0.05	1.56	2.00	4.08	4.15	0.20	1.30	99.73
	67.80	0.53	14.80	2.97	0.09	1.19	2.24	4.33	4.40	0.16	0.93	99.44
	67.80	0.40	15.31	2.56	0.05	0.93	2.00	3.87	5.62	0.17	0.85	99.56
	67.70	0.52	14.88	3.16	0.07	1.41	2.12	4.14	4.34	0.22	1.09	99.65
	67.30	0.40	15.97	2.08	0.07	0.88	1.47	3.57	6.52	0.14	0.81	99.21
	68.40	0.51	14.48	3.16	0.06	1.20	2.62	4.04	3.84	0.22	1.05	99.58
	67.20	0.50	15.24	2.75	0.08	1.02	2.30	4.09	4.87	0.16	0.72	98.93
	67.10	0.55	15.01	3.37	0.07	1.33	2.65	4.15	4.08	0.24	1.14	99.69
	67.30	0.56	15.00	3.33	0.07	1.36	2.49	4.16	4.19	0.24	1.01	99.71
	68.20	0.55	14.31	3.25	0.09	1.35	2.49	4.23	3.42	0.18	0.96	99.03
	67.90	0.57	14.55	3.28	0.09	1.29	2.57	4.10	4.10	0.18	0.93	99.56
	66.70	0.64	14.62	3.62	0.10	1.49	2.56	4.29	4.03	0.19	0.86	99.10
	67.70	0.52	14.98	3.12	0.06	1.20	2.54	4.12	4.33	0.22	0.82	99.61
Moyenne	67,90	0.50	14.83	2.98	0.07	1.23	2.21	4.07	4.50	0.19	1.95	99.36
Ecart type	0.70	0.06	0.41	0.37	0.02	0.20	0.35	0.17	0.71	0.03	0.15	0.33

La quantification des proportions relatives des différents minéraux constitutifs du granite sain est basée sur l'observation des lames minces combinée à des techniques d'analyses d'images du type comptage de points (Genter, 1989 ; Ledésert et al., 1996 ; Sardini et al., 1997). On obtient les proportions relatives des minéraux constitutifs du granite sain en pourcentages volumiques (Tableau 17).

Tableau 17 : Proportions volumiques des minéraux du faciès sain du granite de Soultz-sous-Forêts, obtenues par analyses d'images (Ledéseret et al., 1996)

Minéral	Proportions volumiques
Quartz	28.4 %
Feldspath K	18.8 %
Plagioclases	39.9 %
Biotite + Chlorite	8.4 %
Hornblende	4.5 %

3.2 - La chimie du fluide hydrothermal

Sur le site, lors du forage des puits de production et d'injection, il a été observé des arrivées de fluides intragranitiques mettant en évidence des zones fracturées naturellement perméables (Pauwels et al., 1992 ; Pauwels et al., 1993 ; Aquilina et al., 1997 ; Komninou et Yardley, 1997). Des prélèvements de fluides hydrothermaux naturels ont été effectués à différentes profondeurs. Les analyses sont données dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Analyses chimiques des fluides prélevés dans le forage de production GPK 1 sur le site de Soultz-sous-Forêts. (1) : d'après Pauwels et al. (1993) ; (2) d'après Aquilina et al. (1997) ; (n.d. : non déterminé)

Prélèvement	pH labo 25°C	Alc. meq/L	Na g/L	K g/L	Ca g/L	Mg mg/L	SiO ₂ mg/L	Al mg/L	Ba mg/L	Fe mg/L	Cl g/L	SO ₄ mg/L	F mg/L
(1) tête de forage	≈ 4.75	10.6	28.2	3.32	6.73	150	97	n.d.	12.3	232	58.5	215	3.9
(1) dans le forage (1810 m)	≈ 4.75	4.29	27.2	3.21	6.76	145	97	n.d.	12.0	53	57.0	205	n.d.
(1) dans le forage (1845 m)	≈ 4.75	3.09	28	3.28	6.96	152	94	n.d.	12.5	7.5	58.1	220	n.d.
(1) dans le forage (1930 m)	≈ 4.75	4.18	27.9	3.40	6.93	152	93	n.d.	12.5	30	58.5	225	n.d.
(2) dans le forage (3500 m)	≈ 4.75	7.5	27.9	2.81	7.3	112	210	n.d.	12.0	n.d.	61.0	198	n.d.

Ce site se prête donc à l'utilisation de la méthode expérimentale sous gradient thermique. En effet il est constitué d'un milieu rocheux traversé par un fluide, lequel va saturer et cristalliser des minéraux ou en dissoudre. La saturation ou la dissolution des minéraux par le fluide va dépendre d'une part des teneurs en éléments contenus dans le fluide, mais également de l'évolution de solubilité des minéraux quand la température du fluide varie. La mise en route d'expériences sous gradient thermique

peut donc permettre de comprendre le contrôle thermique qui se produit dans un tel fluide sur la dynamique de cristallisation/dissolution.

Les données de structure et de chimie du site décrites ci-dessus vont nous permettre de contraindre les conditions de pression, température, et chimie de départ des expériences. Elles permettent aussi de mesurer les écarts de conditions entre le site naturel et les expériences, et ainsi de n'appliquer les résultats expérimentaux que dans la mesure où le processus chimique impliqué est présent dans le site et n'est pas spécifique aux conditions expérimentales.

**CHAPITRE 10 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA
DYNAMIQUE MINERALOGIQUE D'UN SYSTEME EN
DESEQUILIBRE GLOBAL**

Le site géothermique de Soultz-sous-Forêts donne l'occasion de tester la possibilité d'utiliser les expériences sous gradient thermique pour déterminer la dynamique chimique propre aux systèmes soumis à des gradients de température. Ainsi la configuration de ces expériences sous gradient thermique peut permettre de voir l'ampleur des transports de matière par un fluide et les cristallisations secondaires qui peuvent avoir lieu quand la température de ce fluide varie, deux aspects fondamentaux pour l'évolution chimique d'un site du type de Soultz-sous-Forêts. Par ailleurs ce site présente également une grande dynamique fluide-roche à petite échelle, dans la zone endommagée autour des fractures. Il y a ainsi des dynamiques minéralogiques dans la matrice de la roche (à l'échelle décimétrique), pouvant avoir une incidence sur les propriétés physiques de celle-ci (Surma et Géraud, 2003).

Les expériences menées ici n'auront pas tout à fait valeur d'analogie. En effet les moteurs des transferts chimiques et minéralogiques sont différents entre le milieu naturel et le milieu expérimental : comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la convection est un phénomène minoritaire dans les expériences sous gradient thermique, alors que le site de Soultz-sous-Forêts est formé d'une boucle advective. Les expériences ne veulent donc pas être une « représentation miniature » du site géothermique, mais une façon d'approcher les transferts minéralogiques pouvant survenir localement. Le dynamisme des dissolutions/précipitations dépend d'une part de l'interaction entre le fluide injecté et la roche, et d'autre part des contrastes de température dans l'espace et dans le temps qui font varier la solubilité des minéraux.

Par ailleurs nous nous affranchissons ici des carbonates, dont la dynamique a déjà été mise en évidence dans une approche de modélisation par Jacquot (2000) et Jacquemont (2002). Ces auteurs montrent que les carbonates constituent la majorité des volumes dissous et précipités dans la porosité où circulent les fluides, et déterminent vraisemblablement le premier ordre de l'évolution des propriétés de transport sur le site géothermique. La dynamique des carbonates étant bien connue dans ce contexte, nous ne les avons pas considérés ici.

1 - Les expériences sous gradient thermique

Les expériences menées ici sont toujours effectuées dans des autoclaves à joints froids et dans un milieu réactionnel délimité par un tube en or de 15 cm (cf. Partie II- Chapitre 4). Les différences par rapport aux expériences présentées précédemment sont d'une part qu'il n'y a ici qu'une seule capsule, toujours située au point chaud ; d'autre part les conditions de pression - température sont plus faibles : pression de 600 bars, température au point chaud de 300°C. Enfin les expériences sont menées ici avec des matériaux naturels (minéraux ou roches) et non plus avec des gels purs fabriqués chimiquement, afin de nous rapprocher du milieu naturel et réintroduire dans l'expérience les phénomènes de dissolution, importants dans le milieu naturel.

Température, en degrés Celsius, le long du tube

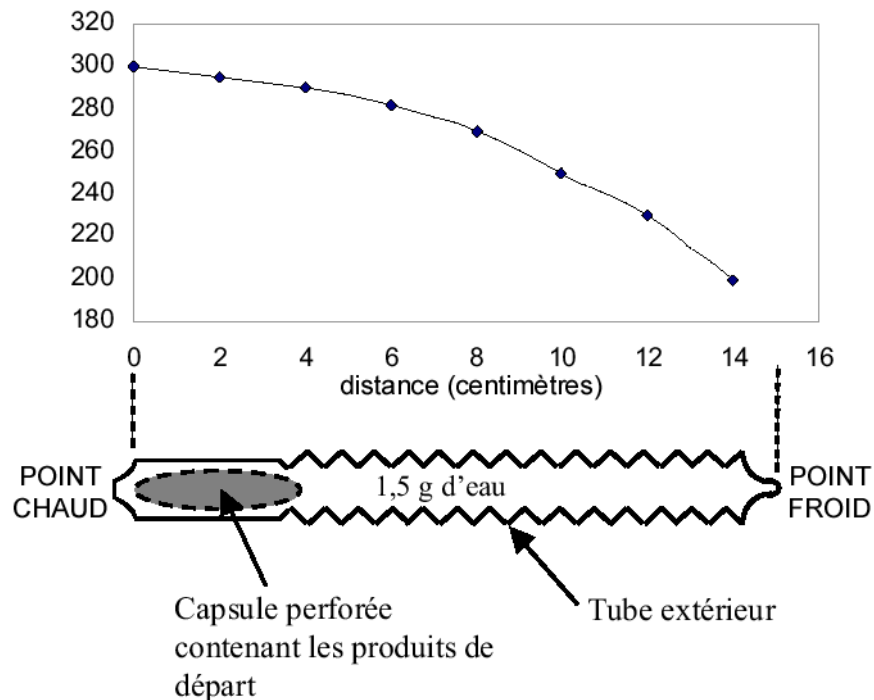


Figure 120 : Position du gradient de température le long du tube et de la capsule

La Figure 120 montre la disposition du tube et de la capsule par rapport au gradient de température appliqué le long du four de l'autoclave. Ce gradient est mesuré en positionnant des thermocouples à intervalles réguliers le long du four.

1.1 - Mélanges de départ contenus dans les capsules

Quatre mélanges différents constituent les produits contenus dans les différentes capsules. En effet, nous avons « échelonné » la complexité de la chimie du système en passant par des expériences où le mélange initial contient deux des trois phases principales du granite de Soultz-sous-Forêts, puis une expérience contenant au départ les trois phases majoritaires de ce granite ; enfin une expérience plus proche du domaine naturel mais plus complexe chimiquement que les expériences précédentes puisque c'est un broyat de granite naturel de composition présentée dans le Tableau 19. Ces mélanges ont tous été effectués à partir de broyats de minéraux naturels ou de broyats de roche (diamètre moyen 30 μm). Le Tableau 19 récapitule la composition des mélanges contenus dans la capsule de chaque expérience et leur provenance. Les capsules contiennent entre 0,17 et 0,21 g des mélanges de départ.

Tableau 19 : Composition des mélanges servant de produits de départ. Tous les minéraux proviennent du milieu naturel.

NOM DU MELANGE	COMPOSITION DU MELANGE (en moles)	ORIGINE DES COMPOSANTS
MEL 1	62,49 % SiO_2 12,72 % KAlSi_3O_8 24,79 % $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	SiO_2 : quartz KAlSi_3O_8 : orthose $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: albite
MEL 2	83,09 % SiO_2 16,91 % KAlSi_3O_8	SiO_2 : quartz KAlSi_3O_8 : orthose
MEL 3	71,59 % SiO_2 28,41 % $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	SiO_2 : quartz $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: albite
GRAN 4	Voir analyse chimique en Tableau 20	Broyat de granite
SEL	62,49 % SiO_2 12,72 % KAlSi_3O_8 24,79 % $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	SiO_2 : quartz naturel KAlSi_3O_8 : orthose naturelle $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: albite naturelle

Les proportions de minéraux pour les mélanges appelés MEL et SEL respectent les proportions relatives de ces minéraux dans le granite sain de Soultz-sous-Forêts (Tableau 17). Les diagrammes de diffraction des rayons X des minéraux naturels utilisés pour concevoir les mélanges MEL et SEL sont présentés en Figure 121 et en

Figure 122. On peut y voir que les minéraux utilisés sont suffisamment purs pour qu'il ne se forme pas de pics significatifs d'autres minéraux.

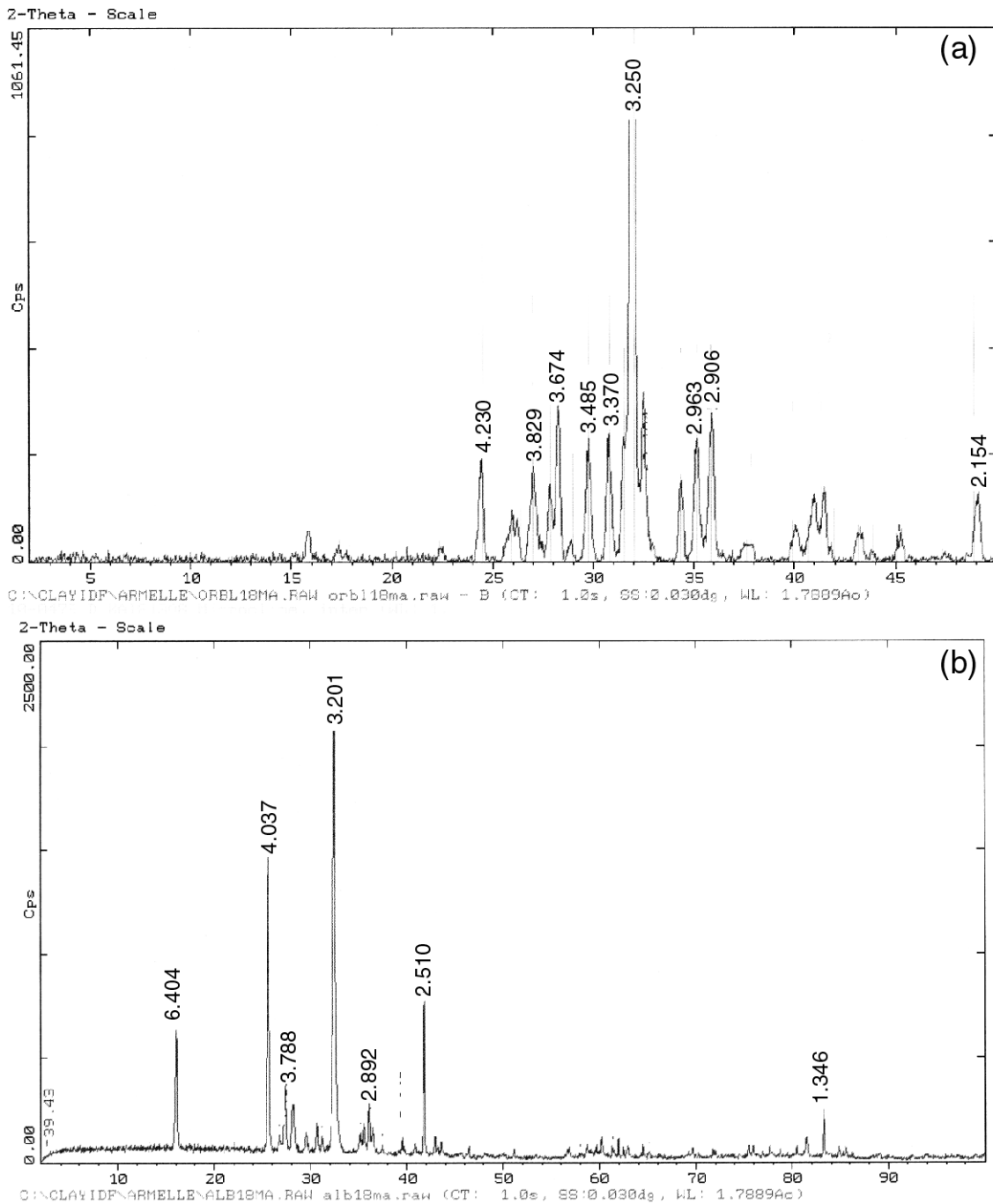


Figure 121 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des minéraux naturels utilisés pour fabriquer les mélanges de départ des expériences MEL, GRAN 4 et SEL ;
 (a) DRX de l'orthose utilisé ; (b) DRX de l'albite ; (c) DRX du quartz.

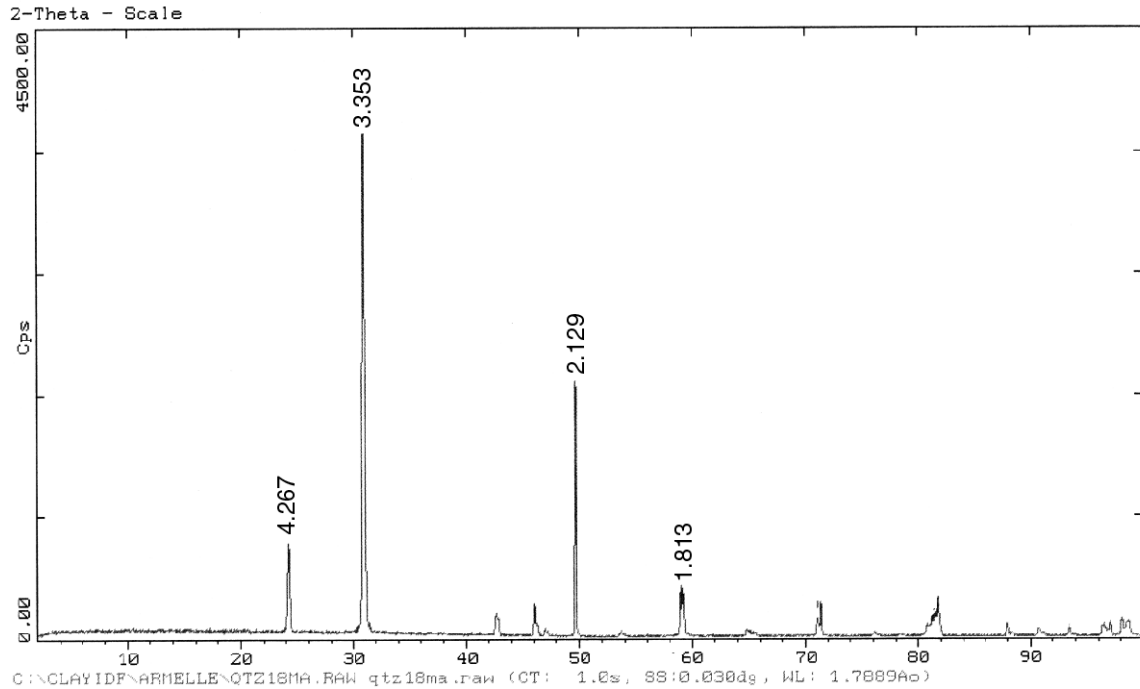


Figure 122 : Diagramme de diffraction aux rayons X du quartz naturel utilisé pour fabriquer les mélanges de départ des expériences MEL, GRAN 4 et SEL.

Le mélange GRAN 4 a été obtenu par broyage très fin d'un granite de Flamanville dont l'analyse chimique est très comparable à celle du granite sain de Soultz-sous-Forêts pour les éléments majeurs (Tableau 20).

Tableau 20 : Compositions chimiques comparées des granites de Soultz et Flamanville.

OXYDES (% poids)	GRANITE DE FLAMANVILLE (1)	GRANITE DE SOULTZ (2)	Ecart : $\frac{ (2)-(1) }{(2)} \times 100$
SiO ₂	69,24	68,95	0,42%
TiO ₂	0,48	0,51	5,88 %
Al ₂ O ₃	15,29	15,06	1,53 %
Fe ₂ O ₃ t	3,36	3,03	10,89 %
MnO	0,04	0,07	42,86 %
MgO	0,40	1,25	68,00 %
CaO	2,41	2,24	7,69 %
Na ₂ O	4,59	4,13	11,14 %
K ₂ O	3,89	4,57	14,88 %
P ₂ O ₅	0,30	0,19	57,89 %

1.2 - Mise en route des expériences

De la même façon que dans les expériences présentées en Partie II, les capsules sont remplies des produits sources, introduites dans le tube, lequel est rempli d'eau distillée puis soudé à l'arc.

Dans le cas de l'expérience SEL, le tube n'est pas rempli d'eau distillée mais d'une saumure préparée avec les mêmes teneurs en éléments dissous que la saumure récoltée sur le site de géothermie de Soultz-sous-Forêts (Tableau 18 ; Pauwels et al. (1993) ; Aquilina et al. (1997)). Le Tableau 21 donne les valeurs de molalité utilisées pour la préparation de la saumure.

Tableau 21 : Composition chimique de la saumure préparée remplissant le tube de l'expérience SEL.

Elément	Molalité (mmol/kg H ₂ O)
Na	1134
Ca	147,7
K	95,1
Mg	3,92
SiO ₂	6,48
Cl	1590
Al	1
Fe	2

Les différentes expériences ont été menées dans des conditions thermodynamiques et de temps identiques (Tableau 22) afin d'être comparables.

Tableau 22 : Conditions expérimentales.

NOM DU TUBE	Conditions P,T	Durée de l'expérience
MEL 1	Pression : 600 bars Température au point chaud : 300°C	40 jours
MEL 2	Pression : 600 bars Température au point chaud : 300°C	40 jours
MEL 3	Pression : 600 bars Température au point chaud : 300°C	40 jours
GRAN 4	Pression : 600 bars Température au point chaud : 300°C	40 jours
SEL	Pression : 600 bars Température au point chaud : 300°C	45 jours

Les parois des tubes MEL, SEL et GRAN4 ont été observées en microscopie électronique par MEB (JEOL JSM 840 + EDS) et STEM (Philips CM12, avec modèle de Cliff-Lorimer + EDS). Quand la quantité de matière était suffisante, il a été effectué des analyses de diffraction des rayons X.

2 - Les cristallisations secondaires observées

2.1 - Etat des capsules après expérience

Dans tous les cas, nous avons pu constater que la capsule contenant les produits sources de l'expérience contenait encore de la matière de départ après l'expérience. Chaque phase solide initiale est encore présente dans la capsule (voir annexe). Ainsi il n'y a pas eu d'épuisement de certains éléments chimiques au cours de l'expérience, et l'indisponibilité d'un élément chimique n'a pas pu contraindre le type de cristallisations survenant dans les tubes.

2.2 - Les cristallisations dans les tubes GRAN 4 et MEL 1

L'ensemble de ces résultats est publié dans un article intitulé « Etude expérimentale des transformations de phases dans un gradient thermique : application au granite de Soultz-sous-Forêts. », (Baldeyrou et al., 2003). Nous rappelons ci-dessous les principaux résultats de ces expériences.

Les deux tubes présentent, après expérience, des séquences de cristallisation s'organisant autour de quelques phases : le quartz, le feldspath potassique, l'albite, des phyllosilicates interstratifiés, et des micas pour GRAN 4. La Figure 123 présente

les principales morphologies rencontrées dans le tube de l'expérience MEL1. On y voit en (a) les associations à quartz, feldspath potassique et albite présentes dans le tiers froid du tube. Dans ce bout froid on rencontre également en (c) des phyllosilicates alcalins qui remplissent la quasi-totalité de l'extrémité froide du tube. Au milieu du tube les grains de quartz semblent se déstabiliser en présentant des golfes de corrosion visibles en (b).

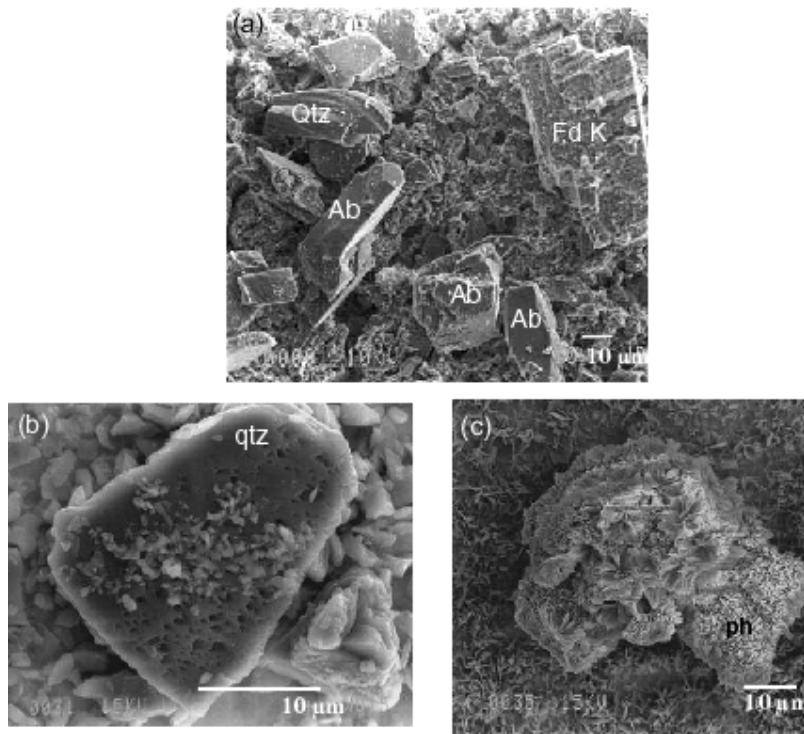


Figure 123 : Photographies au MEB des phases cristallisant dans le tube MEL1.

Le tube GRAN 4 présente une séquence de cristallisation très similaire à celle de MEL1, avec une phase supplémentaire de type mica présente dans la moitié froide du tube. Les séquences de cristallisations des deux tubes sont résumées sur la Figure 124 ; les déterminations des minéraux présents sont détaillées dans l'article cité précédemment.

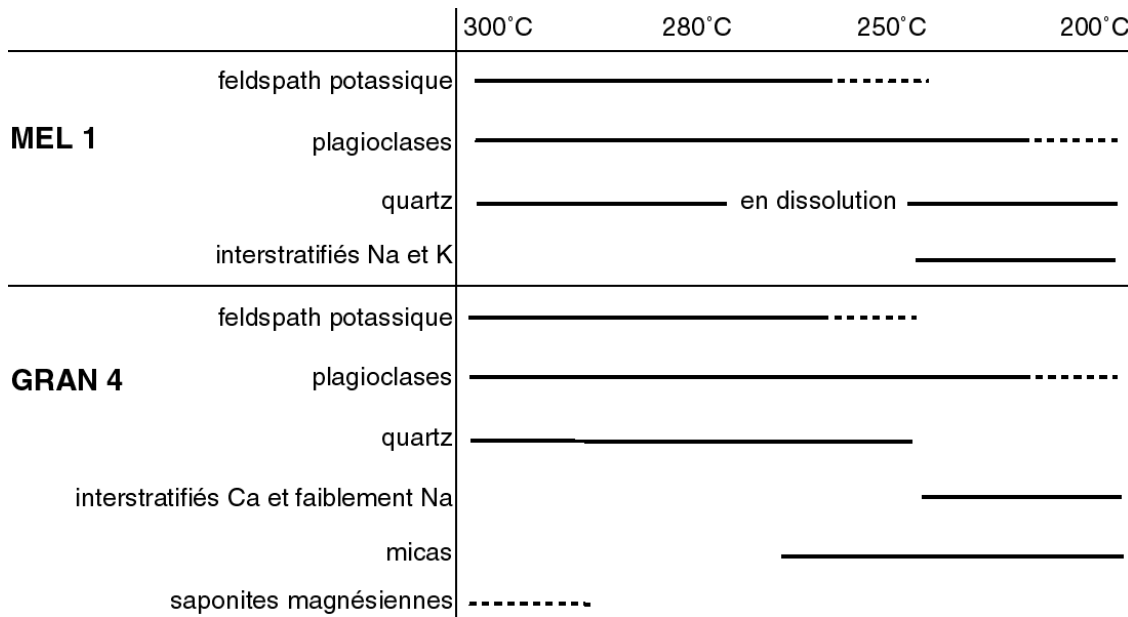


Figure 124 : Séquence de cristallisation dans les tubes MEL 1 et GRAN 4.

2.3 - Les cristallisations dans les tubes MEL 2 et MEL 3

Dans cette expérience, la masse de matière cristallisée dans le tube est très faible et rend l'identification des phases difficile puisqu'on ne peut pas faire de diffraction aux rayons X. De plus, une grande partie de la matière est constituée de fibres de silice amorphe (Figure 125) recouvrant l'essentiel des zones du tubes où de la matière est visible.

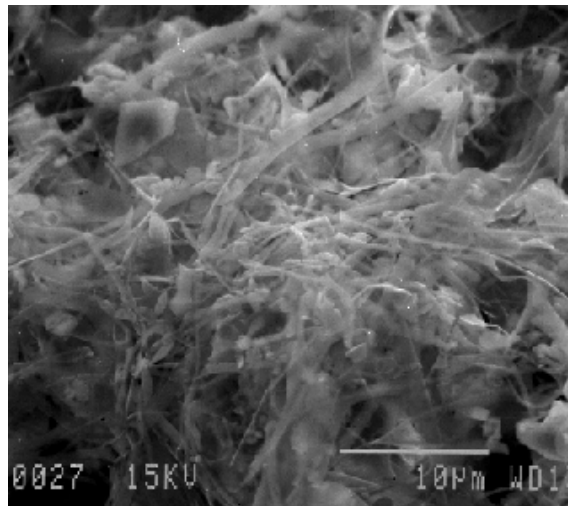


Figure 125 : Fibres de silice amorphe, phase principale rencontrée dans le tube MEL 2.

On note dans l'expérience MEL 2 l'absence de phyllosilicates, et la présence répartie de 300 à 250°C de quartz et de feldspath potassique. Le type de phase qui cristallise est cohérent avec les expériences précédentes, toutefois devant la faible quantité de matière nous ne pouvons pas être sûrs de l'évolution le long du tube.

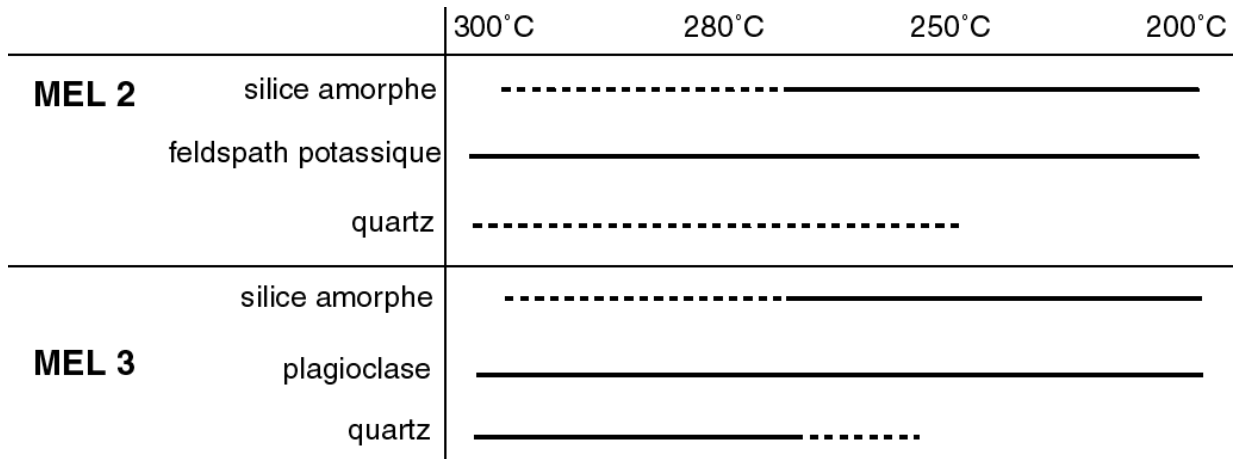


Figure 127 : Séquences de cristallisation probables dans les expériences MEL 2 et MEL 3.

2.4 - Les cristallisations dans le tube SEL

Dans cette expérience les morceaux découpés après la sortie de l'expérience de l'autoclave sont numérotés de 1 pour le point chaud à 300°C à 5 pour le point froid à 200°C (Figure 128, contrairement aux expériences présentées en Partie II).

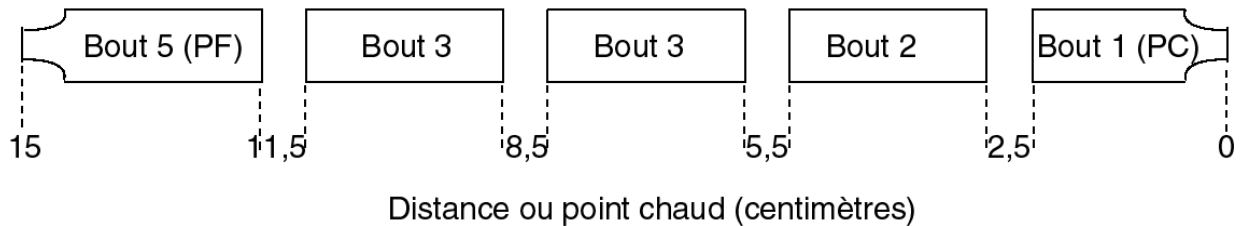


Figure 128 : Configuration des morceaux du tube de l'expérience SEL après découpage.

L'expérience SEL montre des formes très différentes des cristaux néoformés à cause de sa chimie globale très différente des autres expériences, et en particulier des teneurs de la solution en alcalins, en alcalino-terreux et en chlorure pouvant faire précipiter des sels.

Le point froid du tube (Bout 5) est essentiellement recouvert d'un tapis quasi-continu de cristaux de halite NaCl tels que ceux visibles sur la Figure 129d. Localement on peut également voir des zones où sont concentrés des cristaux de sylvite KCl se présentant sous forme automorphe (Figure 129c). La troisième phase importante présente un réseau alvéolaire bien exprimé (Figure 129a et b) caractéristique de phyllosilicates de type smectites. Les mesures de composition chimique de ces phyllosilicates montrent sur les Figure 131 et Figure 132 une composition caractéristique de beidellite, comprenant un peu de magnésium (points bleus sur ces deux figures).

Au milieu du tube (Bout 3), nous voyons toujours majoritairement des sels. Ils se présentent soit sous la forme de halite soit sous la forme de sylvite (Hal et Syl sur les Figure 129e et f). Il apparaît des feldspaths (soit essentiellement sodiques, soit essentiellement potassiques) poussant à côté des cristaux de sel (Fd K Figure 129e).

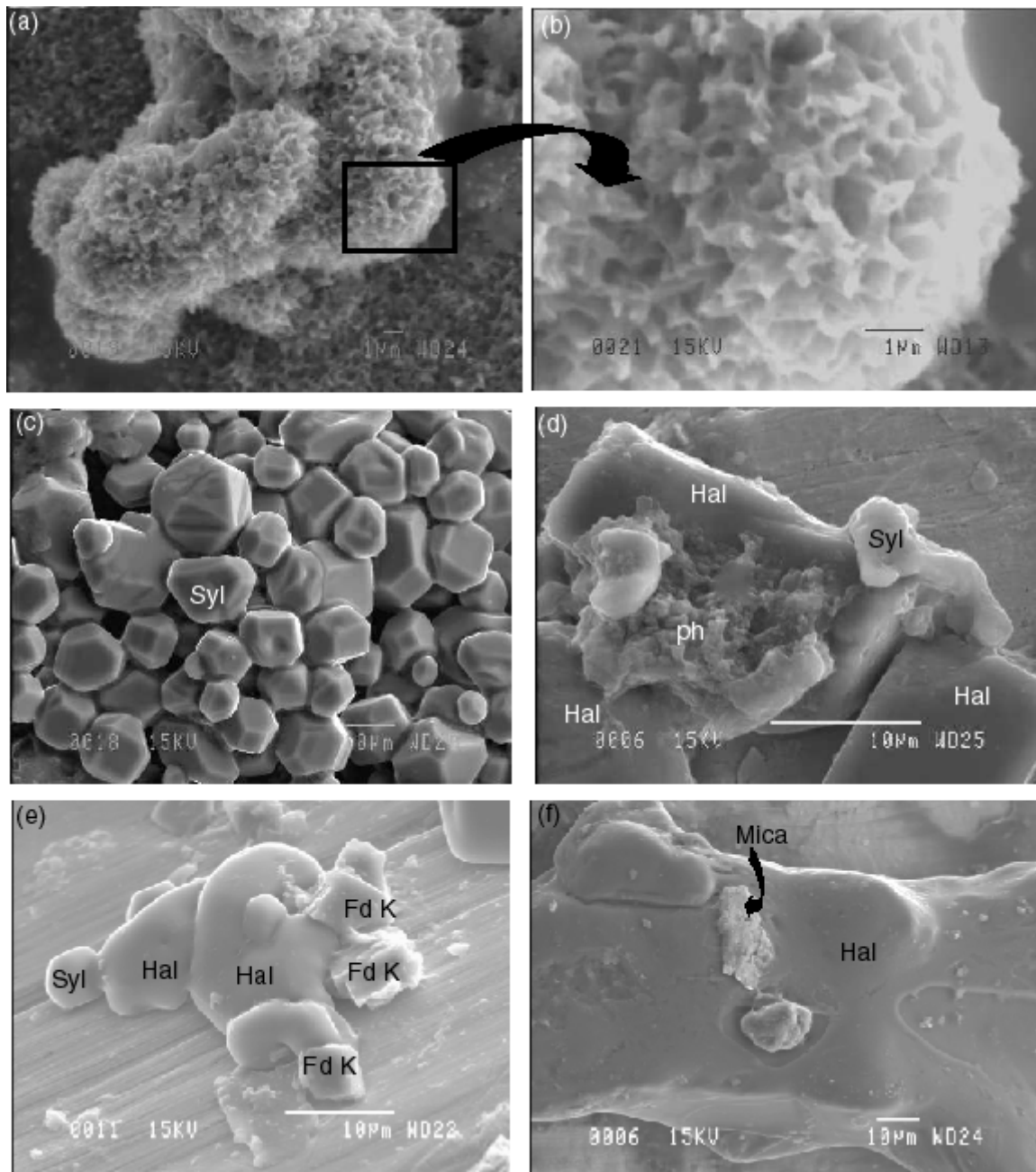


Figure 129 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience SEL.

- (a), (b), (c) et (d) : Bout 5 (point froid) ; (a) : phyllosilicates ; (b) : détail de (a).**
- (c) : cristaux de sylvite (Syl) ; (d) : cristaux parallélépipédiques de halite (Hal) et plaquettes de phyllosilicates (ph).**
- (e) et (f) : Bout 3 ; (e) : sels (halite et sylvite) associés à des feldspaths potassiques (Fd K) ; (f) : plaque de halite (Hal).**

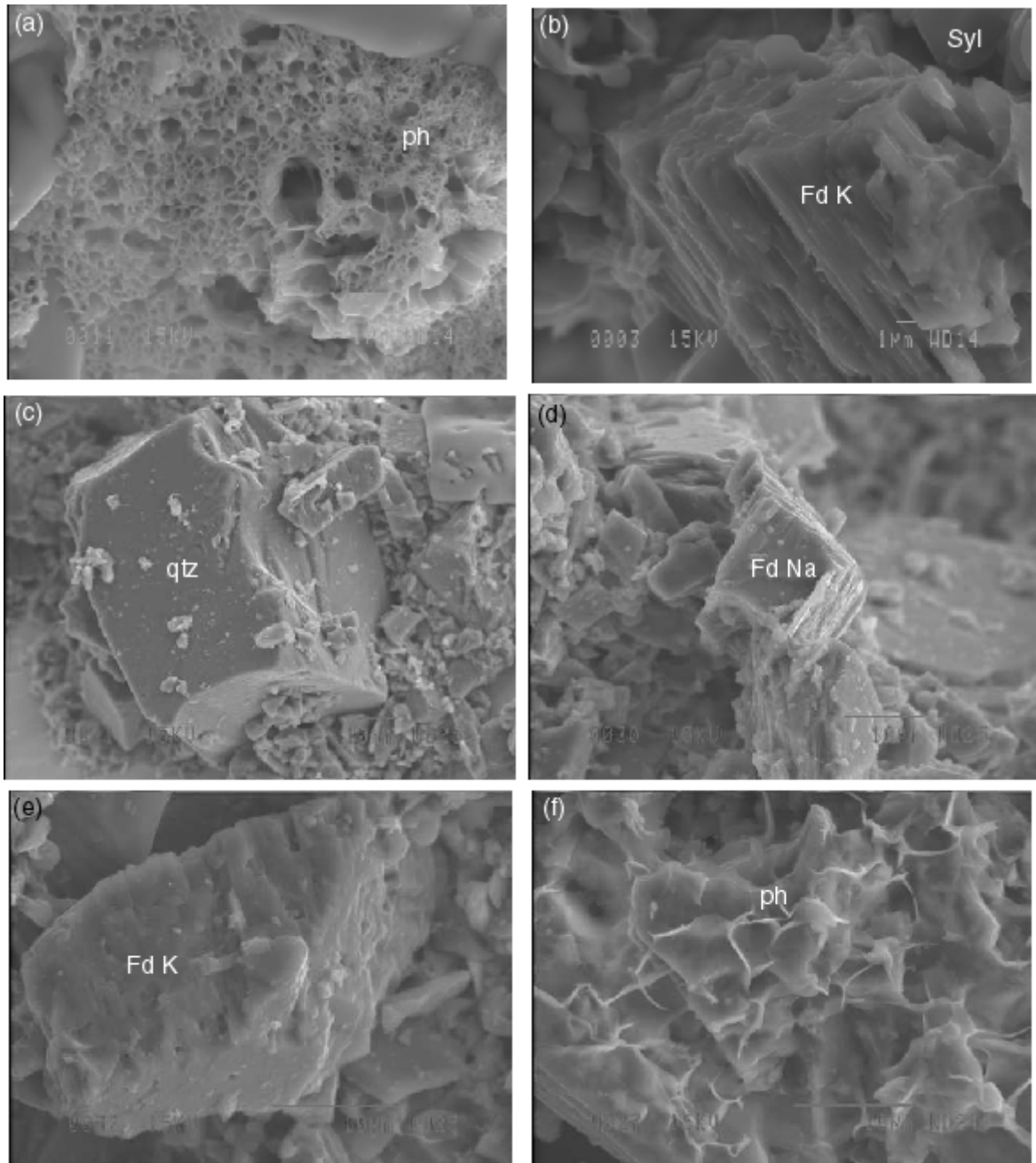


Figure 130 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience SEL.
(a) et (b) : Bout 2 ; (a) :réseau alvéolaire de phyllosilicates (ph) ; (b) : feldspath potassique présentant des troncutures, figures de croissance minérale.
(c), (d), (e) et (f) : Bout 1 (point chaud) ; (c) : grain de quartz (qtz) ;
(d) : feldspath sodique (plagioclase) présentant des figures de croissance ;
(e) : feldspath potassique ; (f) phyllosilicates cristallisant sur un grain de quartz.

Le Bout 2 du tube montre comme phases principales des feldspaths, de la halite et des phyllosilicates. Les feldspaths montrent des troncutures très spectaculaires mettant en évidence leurs surfaces de croissance cristalline, et montrant qu'ils sont en

cours de cristallisation (Fd K Figure 130b). Les phyllosilicates (ph Figure 130a) montrent un beau réseau alvéolaire, mais assez différent de celui observé dans le point froid (Figure 129a et b). Ces phyllosilicates cristallisent à proximité des sels, et leurs analyses chimiques en sont fortement polluées. Les carrés jaunes du Bout 2 représentant les analyses chimiques semi-quantitatives de ces phyllosilicates (Figure 131 et Figure 132) montrent en effet une large répartition entre le pôle des alcalins où se situent les sels et une autre phase à déterminer. En observant la Figure 132, on se rend compte que les analyses chimiques de ces phyllosilicates présentent invariablement du magnésium ce qui pourrait nous faire penser à des smectites. Par ailleurs les points du Bout 2 sur la Figure 131 (hors les points de mesure des feldspaths) se situant vers le pôle alcalin peuvent être considérés sur une droite de mélange entre sels et saponite. Ces phyllosilicates seraient alors une smectite trioctaédrique.

Au point chaud du tube, nous voyons toujours surtout des feldspaths sodiques et potassiques (Figure 130e) présentant des figures de croissance (Figure 130d). Des cristaux de quartz apparaissent (Figure 130c) et des phyllosilicates poussent sur ces cristaux (Figure 130f).

Les analyses chimiques semi-quantitatives ont été effectuées au MEB et pour partie au MET. La répartition des points de mesure sur la Figure 131 montre qu'au point froid (points bleus) nous rencontrons des compositions proches d'une beidellite, caractérisant les phases à morphologie de phyllosilicates vues au MEB. Les points de mesure des cristaux de sels n'ont pas été représentés, se situant tous au pôle des alcalins. En allant vers le milieu du tube (carrés violets), nous voyons apparaître des compositions de feldspaths au milieu du diagramme triangulaire ainsi qu'un point situé vers les micas et des points de mélange entre feldspaths et sels. Dans le Bout 2 nous rencontrons les mêmes compositions : feldspaths, mica, et mélanges avec les sels. Toutefois en observant également la Figure 132 nous voyons qu'il y a ici, en plus de ce qui était obtenu précédemment, une phase magnésienne. Enfin au point chaud du tube, on retrouve des compositions chimiques de feldspaths, de quartz, et de phyllosilicates magnésiens.

Compositions expérience SEL
EDS MEB et MET

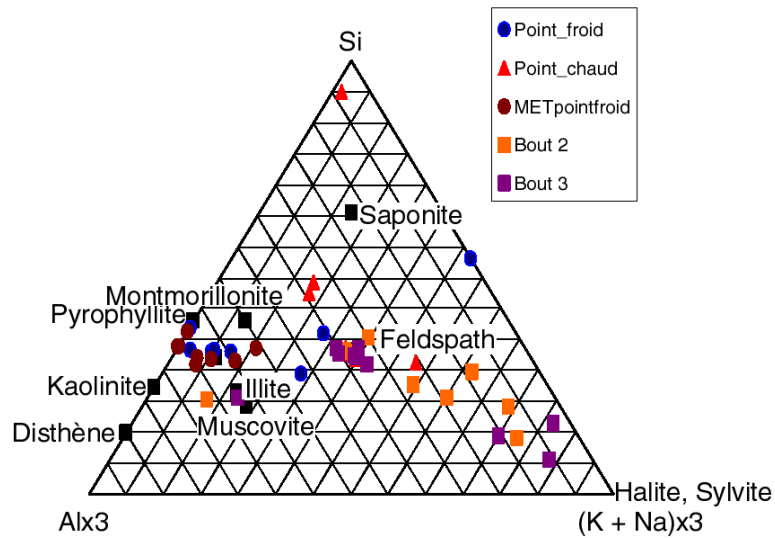
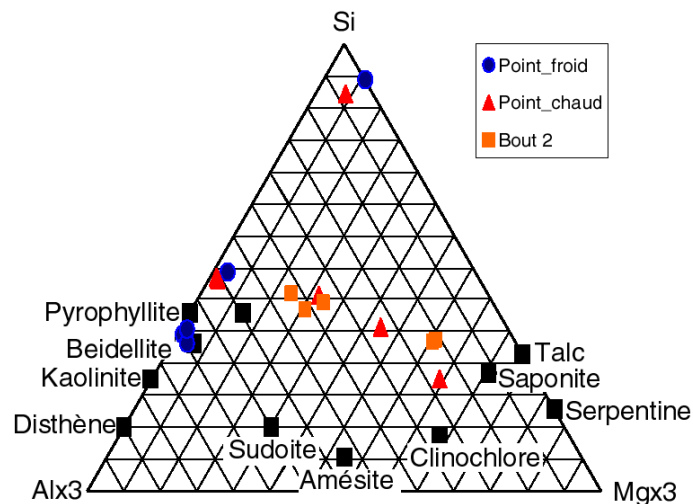


Figure 131 : Composition chimique dans un diagramme ternaire Si – Alx3 – (K+Na)x3 (projection depuis H₂O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience SEL.

Figure 132 : Composition chimique dans un diagramme ternaire Si – Alx3 – Mgx3 (projection

Compositions expérience SEL
EDS MEB



depuis H₂O, Na et K) des minéraux précipités dans l'expérience SEL.

Les échantillons 1 et 5, respectivement situés au point chaud et au point froid du tube, ont été soumis à la diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés sur les graphiques de la Figure 133 et de la Figure 134.

Expérience SEL - Bout 5

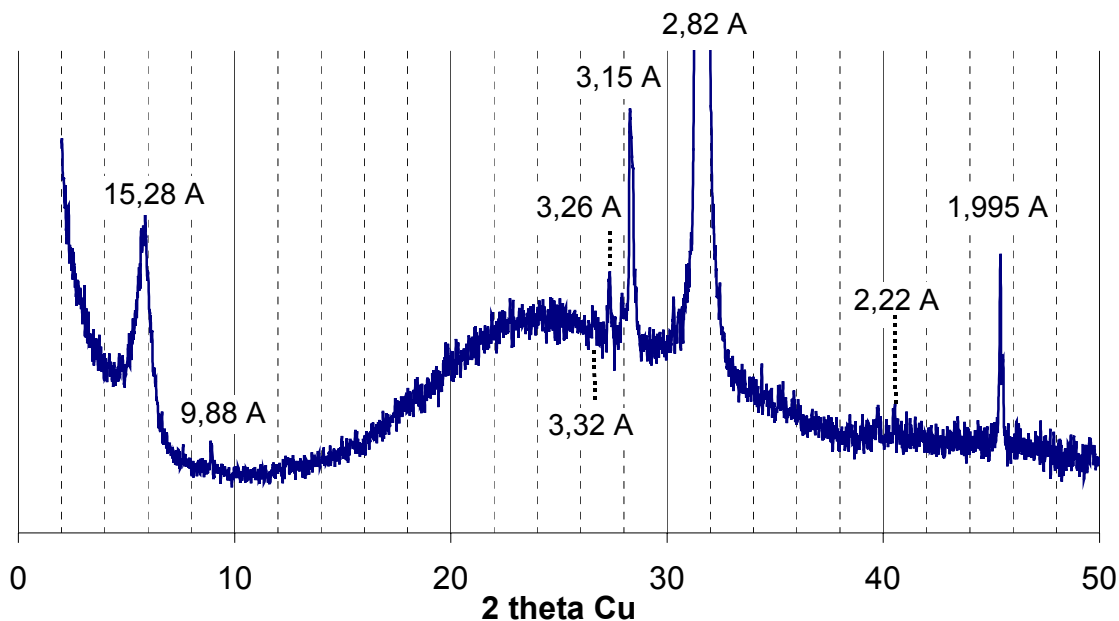


Figure 133 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 5 (point froid) de l'expérience SEL.

La phase majoritaire qui cristallise au point froid du tube est manifestement la halite, sel de sodium de formule NaCl, caractérisé par les pics très importants à 2,82 Å et à 1,995 Å (Figure 133). Un autre sel apparaît également, la sylvite KCl visible par les pics à 3,15 Å et à 2,22 Å. Deux pics sont caractéristiques de la présence d'un mica : un pic à 9,98 Å et à 3,32 Å. Le fait que ce soient ces deux pics qui apparaissent le mieux et non des pics à 4,43 Å et à 2,56 Å montre que nous avons plus probablement à faire à un mica de type muscovite qu'à une illite ou même qu'à une paragonite. Un dernier pic peut être observé à 15,28 Å, qui caractérise la présence de smectites, identifiant ainsi les phyllosilicates observés dans le tube (Figure 129a et b). Cet échantillon n'a pas pu être passé à l'éthylène glycol, mais nous pouvons nous baser sur ce que l'on voit dans le point chaud ci-dessous (Figure 134).

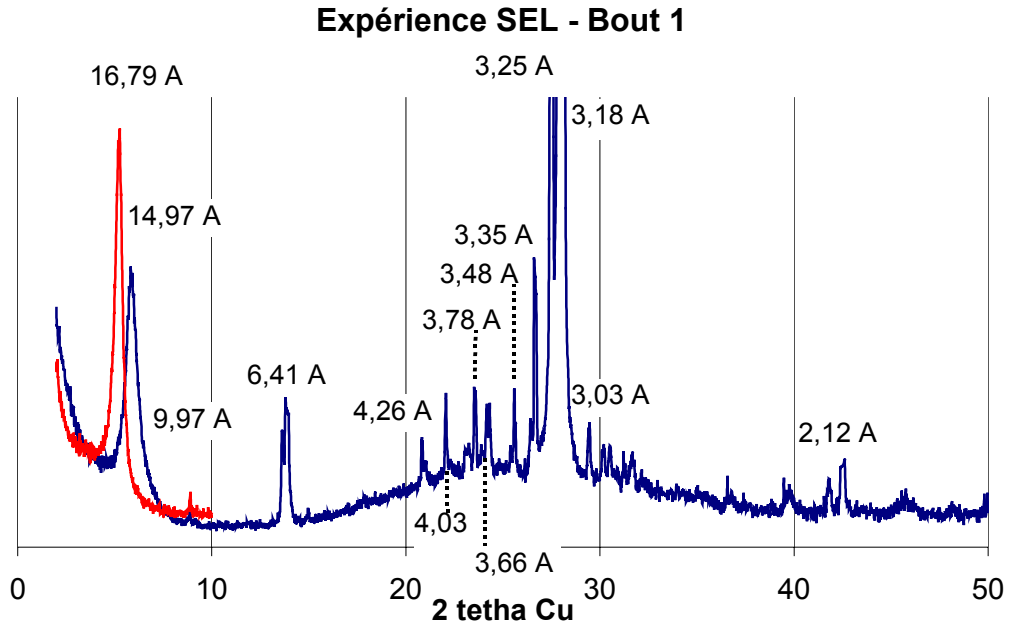


Figure 134 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point chaud) de l'expérience SEL.

En effet au point chaud du tube, nous voyons apparaître une diffraction caractéristique de smectite à 14,97 Å, fortement semblable à celle vue dans la figure précédente. Nous pouvons voir que le traitement à l'éthylène glycol provoque un déplacement du pic vers les petits angles jusqu'à 16,79 Å. Ce comportement confirme la nature smectitique des phyllosilicates ayant cristallisé. Nous voyons également des diffractions caractéristiques de l'albite : ce sont les pics à 3,18 Å et à 3,78 Å. Un autre feldspath apparaît, le microcline, feldspath potassique, avec le pic à 3,25 Å. Nous voyons grâce aux diffractions à 3,35 Å et à 4,26 Å que du quartz précipite également.

Comme nous le verrons par la suite, les sels (halite et sylbite) n'ont pas été formés par saturation pendant l'expérience et ne seront donc pas considérés comme des produits expérimentaux. Il ne sont donc pas reportés sur la figure suivante.

Suite à l'ensemble de ces observations, nous pouvons dire que nous observons la séquence suivante dans l'expérience SEL :

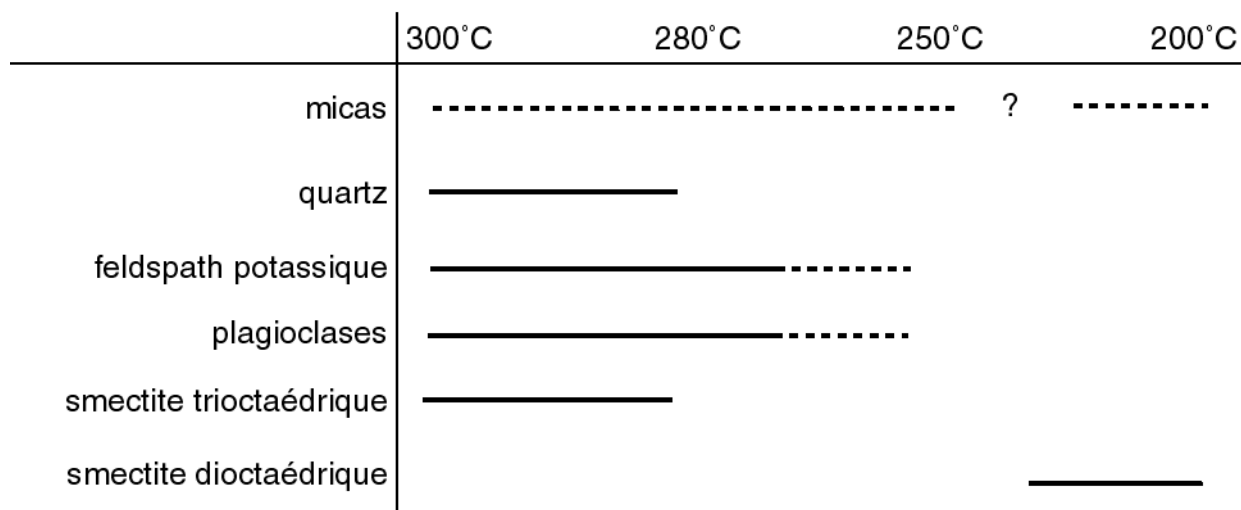


Figure 135 : Séquence de cristallisation dans l'expérience SEL.

3 - Conclusions sur les résultats expérimentaux

Les séquences de cristallisation montrent toujours une association à feldspath et quartz. Cette association est toujours importante, mais peut être limitée à la moitié chaude des tubes (cas des expériences MEL1, GRAN4 et SEL) quand la composition chimique est suffisamment alumineuse pour provoquer en particulier la précipitation de phyllosilicates au point froid, à la place de feldspaths. La cristallisation de phyllosilicates dans les expériences dépend en premier lieu de la composition globale du système. En effet si les cristallisations de feldspaths dans la moitié chaude du tube arrivent à épuiser l'aluminium en solution, la saturation des phyllosilicates n'interviendra pas. Notons aussi que dans les expériences où des smectites cristallisent (expériences MEL1, GRAN 4, et SEL), nous retrouvons toujours des smectites de composition chimique de type beidellitique au point froid, et des smectites de composition chimique saponitique au point chaud. Ceci est en totale cohérence avec les observations expérimentales effectuées dans la Partie II sur la répartition des smectites : dioctaédriques au point froid, et trioctaédriques au point chaud.

Par ailleurs la répartition des cations dans les phases cristallisant est également reproductible : les phases contenant du magnésium sont les plus proches de la capsule, au point chaud, puis les phases potassiques, sodiques et enfin calciques en allant vers le point froid. Cette répartition montre une mobilité relative des éléments de

type : $Si > Na, Ca > Al > Mg$, comme cela a déjà été décrit (Azaroual et Fouillac, 1997).

Enfin, dans le cas d'une solution salée (expérience SEL), nous rapprochant des conditions réelles du site de Soultz-sous-Forêts, nous voyons des sels non visibles dans les expériences précédentes. Des cristallisations massives de sels semblent étonnantes vues les conditions de concentration nécessaires à la saturation des sels en solution. En effet une saturation se produit pour les sels pour des concentrations aux alentours de 300g/L, notre solution étant concentrée à 100g/L. Il faudrait donc une concentration d'un facteur 3, ce qui semble difficile à obtenir à moins d'une évaporation, laquelle ne peut intervenir qu'au cours de l'ouverture du tube expérimental. La modélisation effectuée dans le paragraphe suivant semble donc importante pour essayer de confirmer que les sels ne semblent pas être des produits issus de la saturation de la solution pendant l'expérience.

Les différents résultats observés dans ces expériences semblent très cohérents les uns avec les autres et refléter ainsi l'existence de contrôles communs sur les cristallisations dans toutes ces expériences. La reproductibilité de la position des cristallisations dans le tube semble signifier que la température est un facteur de contrôle majeur sur la précipitation des phases. C'est afin de déterminer le contrôle de l'évolution de la constante de solubilité des phases avec la température sur les séquences de cristallisation que nous effectuons dans le paragraphe suivant des simulations numériques proposant de tester l'évolution de la saturation des phases observées dans les expériences en fonction de la température.

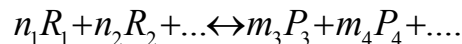
4 - Modélisation des cristallisations secondaires à partir du fluide dans un gradient thermique

4.1 - L'équilibre thermodynamique

La modélisation choisie ici est basée sur les lois de la thermodynamique à l'équilibre, sans intervention de la cinétique.

Dans les expériences, les réactions se produisant sont soit des réactions homogènes, soit des réactions hétérogènes. Les réactions homogènes interviennent ici en phase fluide, entre les éléments en solution. Les réactions en jeu sont soit des réactions de complexation soit des réactions acido-basiques (nous ne considérerons pas de système faisant intervenir les réactions d'oxydo-réduction).

Soit la réaction:



Les corps chimiques présents dans le milieu ont un potentiel chimique appelé μ et défini par rapport à l'énergie libre par la relation :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (0)$$

avec n le nombre de moles du corps chimique considéré. Ce potentiel chimique peut être défini par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (1)$$

avec μ_i^0 le potentiel chimique standard, a_i l'activité du constituant i , R la constante des gaz parfaits et T la température. Le système possède (selon 0) une enthalpie libre s'écrivant :

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i \quad (2)$$

avec n_i le nombre de moles du constituant i , et μ_i son potentiel chimique.

Tout système chimique évolue spontanément de façon à minimiser son enthalpie libre, soit :

$$\Delta G = \sum_{\text{produits}} n_i \cdot \mu_i - \sum_{\text{réactifs}} n_i \cdot \mu_i = \sum_i \bar{n}_i \cdot \mu_i \leq 0 \quad (3)$$

Dans un système à l'équilibre, les trois principes de la thermodynamique montrent que la variation d'enthalpie libre du système ΔG est nulle : la réaction chimique

n'évolue plus. On peut donc écrire, à l'équilibre et dans un système à i constituants (à partir des équations 1, 2 et 3) :

$$\Delta G = \sum_i \bar{n}_i \cdot \mu_i^o + RT \sum_i \bar{n}_i \cdot \ln(a_i) = 0$$

avec a_i l'activité de l'espèce i . Comme à l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle, on obtient :

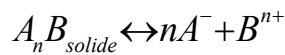
$$\ln K_{eq} = \ln \left[\prod_i (a_i)^{\bar{n}_i} \right] = - \frac{\Delta_r G^*}{RT}$$

avec $\Delta_r G^*$ l'enthalpie libre propre de la réaction. Cette relation définit l'existence, lorsqu'une réaction est à l'équilibre, d'une constante K_{eq} propre à cet équilibre s'écrivant :

$$K_{eq} = \prod_i \frac{(P_i)_{equilibre}^{m_i}}{(R_i)_{equilibre}^{n_i}}$$

avec R_i les réactifs chimiques intervenant dans la réaction, P_i les produits intervenant dans la réaction, $(R_i)_{equilibre}$ l'activité de l'espèce chimique i en solution **lorsque l'équilibre est réalisé**, et n_i les coefficients stœchiométriques. C'est la **loi d'action de masse**. On voit que selon cette loi, lorsque l'on est à l'équilibre, les activités (et par conséquent les concentrations dans le cas de corps en solution) des composés intervenant dans la réaction sont reliées par une constante d'équilibre elle-même fonction de la température et de la pression.

Les réactions hétérogènes considérées ici sont des réactions de dissolution et précipitation. On définit alors pour tout composé solide un produit de solubilité K_s correspondant à la constante de l'équilibre entre le solide et les espèces dissoutes :



avec K_s la constante de cet équilibre (ou produit de solubilité du solide $A_n B$) :

$$K_s = \frac{(A^-)_{equ}^n \times (B^{n+})_{equ}}{(A_n B)_{equ}} = - \frac{\Delta G_R^o}{RT} \quad (4)$$

avec ΔG_R^o l'enthalpie libre de la réaction, R la constante des gaz parfait, T la température en Kelvins.

Dans une solution on peut définir le produit d'activité ionique Q_s du solide $A_n B$:

$$Q_s = \frac{(A^-)^n \times (B^{n+})}{(A_n B)}$$

Le composé $A_n B$ étant une phase solide, son activité ($A_n B$) est égale à 1 si cette phase est pure. Si l'on est à l'équilibre vis à vis de la précipitation du corps solide $A_n B$, on est « à saturation » vis à vis de $A_n B$. L'état de saturation de la solution vis à vis du composé solide $A_n B$ est défini par la valeur du rapport (Q_s/K_s) :

- (Q_s/K_s) < 1: la solution est sous-saturée vis à vis du minéral. Celui-ci a tendance à se dissoudre jusqu'à atteindre l'équilibre ou à être entièrement dissous.
- (Q_s/K_s) = 1: le système est à l'équilibre et la solution est saturée vis à vis du minéral.
- (Q_s/K_s) > 1: la solution est sur-saturée vis à vis du minéral et des cristaux peuvent précipiter pour ramener ce rapport à 1 (sous réserve qu'il y ait nucléation et une cinétique favorable).

Les constantes de réactions et les produits de solubilité des minéraux dépendent de la température et de la pression. L'influence de la température sur les constantes de réaction se déduit des relations précédentes à l'aide de la formule de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)}{\partial T} \right) = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

avec $\Delta_r H$ l'enthalpie de la réaction. En remplaçant $\Delta_r G$ par son expression en fonction de $\ln K$, on obtient la formule de Van't Hoff liant les constantes de réaction et la température :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H(T)}{RT^2}}$$

Les constantes des équilibres varient en fonction de la température, donc les relations liant les activités des différents constituants à l'équilibre varient également en fonction de la température. Ainsi, pour un même équilibre, les concentrations en solution des éléments intervenant dans cet équilibre varient lorsqu'on ne fait évoluer que la température. L'existence d'un gradient thermique a donc une influence primordiale sur l'évolution chimique d'un système solide – solution, sans qu'il y ait

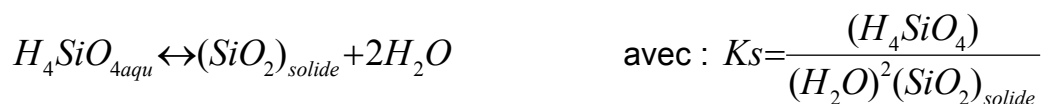
d'apports ou de fuites d'éléments au système. Il en va de même pour la pression, mais les effets sont bien moindres que ceux liés aux variations de température dans le domaine qui nous concerne ici.

4.2 - Interprétation thermodynamique des séquences de cristallisation

Nous pouvons rassembler, à partir des observations des différentes expériences menées dans ce travail, un ensemble d'arguments montrant la possibilité de considérer que le contrôle des cristallisations secondaires est principalement de nature thermodynamique et peut donc être interprété avec les lois de la thermodynamique à l'équilibre.

Les expériences présentées dans la Partie II avaient déjà montré, par leurs propriétés de réversibilité, que le contrôle principal de la séquence de cristallisation était thermodynamique : en tout point, c'est la phase la plus stable qui cristallise. Ici, nous pouvons aussi constater la présence, à la fin de l'expérience, de phases solides résiduelles dans la capsule. Le contrôle des cristallisations ne peut donc pas être dû à l'indisponibilité de certains éléments chimiques.

Les cinétiques de précipitation peuvent également être un facteur de contrôle important. Nous pouvons voir que ce facteur peut être important, en particulier lors de la précipitation de silice amorphe dans l'expérience MEL 2. En effet plusieurs phases siliceuses sont susceptibles de se former dans cette gamme de température : le quartz, la cristobalite ou la silice amorphe. Thermodynamiquement, le quartz est la plus stable, et présente la solubilité la plus basse. Sa réaction de formation est :



l'eau étant diluée, son activité est égale à 1, et $(SiO_2)_{solide}$ étant une phase solide supposée pure, son activité est également égale à 1.

Dans un système régi par l'équilibre thermodynamique, la précipitation de quartz est donc directement contrôlée par la teneur en silice de la solution. Il en est de même pour les autres phases siliceuses. Dans les températures qui nous intéressent, entre 200 et 300°C, nous pouvons constater sur la Figure 136 que le quartz est la phase siliceuse au K_S le plus faible. Il arrive à saturation le premier et devrait cristalliser plutôt que toute autre phase siliceuse si le contrôle est exclusivement thermodynamique.

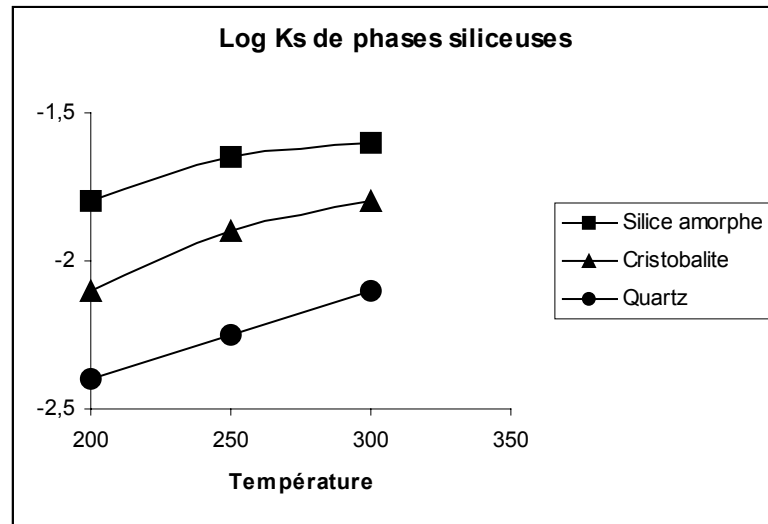


Figure 136 : Evolution de la solubilité des espèces minérales de la silice en fonction de la température.

Or Hemley et al (1961) ont mis en évidence l'existence d'une inhibition d'ordre cinétique à la croissance des cristaux de quartz pour des températures inférieures à 300°C, conduisant la solution à s'enrichir en H_4SiO_4 jusqu'à atteindre la saturation de la silice amorphe. En effet, le quartz possède une énergie libre de surface importante, de l'ordre de 120 erg/cm² (1 kJ = 10¹⁰ erg) (Rimstidt et Cole, 1983), alors que celle de la silice amorphe n'est que de 45 erg/cm² (Alexander, 1957). Par conséquent, le quartz a une vitesse de nucléation très faible. Les phases de même chimie et d'énergie de surface plus faible vont donc précipiter plus facilement alors même qu'elles ont une plus forte solubilité, et deux populations de nucléi sont présents : ceux du quartz et ceux de la silice amorphe. Les nucléi des phases métastables évoluent ensuite progressivement en phases plus stables (ici le quartz) par diffusion grain à grain : c'est la loi de mûrissement d'Ostwald (Stumm, 1992 ; Dove et Rimstidt, 1994).

Il peut donc y avoir des contrôles dus à la nucléation : celle-ci peut être plus difficile pour la phase thermodynamiquement la plus stable. Toutefois dans toute expérience où le quartz précipite préférentiellement à une autre phase siliceuse, nous pouvons dire qu'il y a absence de contrôle cinétique de la précipitation et nous pouvons donc utiliser la présence du quartz comme un indice de l'équilibre, localement, entre le quartz et la solution.

4.3 - Logiciels et méthodes employés

Nous avons voulu rendre compte par le calcul de l'équilibre thermodynamique de ce qui apparaît dans les expériences. Si la reproduction des cristallisations expérimentales est réalisée avec des lois de thermodynamique, on peut déterminer que ce sont des paramètres thermodynamiques tels que la température et le taux de saturation qui contrôlent la cristallisation des minéraux le long du gradient thermique. Afin de modéliser numériquement les processus de dissolution et de cristallisation ayant lieu dans les tubes, nous avons utilisé les modèles numériques THERMAL (Fritz, 1981) et KINDIS (Madé, 1991 ; Madé et al., 1994a ; 1994b) développés au CGS. Le code de calcul KINDIS permet de décrire en fonction du temps l'évolution géochimique du système eau – roche défini par l'eau contenue dans le tube et par les minéraux composant les mélanges de départ dans les capsules. Il s'appuie pour cela sur les lois qui décrivent les cinétiques en dissolution et en précipitation des minéraux. La fin de la simulation prend effet lorsque toutes les phases solides présentes dans la capsule cessent de se dissoudre et sont toutes en équilibre avec la solution. Tous les réactifs étant encore présents dans la capsule après l'expérience, on peut considérer dans le modèle que les phases solides ne sont pas épuisables. Cependant, KINDIS ne permet la modélisation des interactions eau-roche qu'à température constante. Nous utilisons donc le code de calcul THERMAL pour faire varier la température entre deux simulations isothermes avec KINDIS. Au cours de l'évolution de température, THERMAL teste la saturation des différentes phases. A partir des observations faites sur les tubes d'une part, et des possibilités des modèles d'autre part, nous avons choisi de décomposer les évènements en plusieurs étapes.

Premièrement, nous avons simulé le chauffage de l'eau distillée à 300°C afin d'avoir une solution initiale dont le pH et la pression partielle en CO₂ soient conformes aux valeurs dans le tube au début de l'expérience. Cette étape est effectuée grâce au modèle THERMAL. La solution ainsi obtenue sera considérée comme solution de départ pour tous les tubes, sauf SEL.

Deuxièmement, les phases solides initiales (dans la capsule) étant présentes tout au long de l'expérience (pas d'épuisement d'une phase dans la capsule après expérience), nous avons fait interagir la solution initiale présentée ci-dessus avec le mélange de départ grâce au modèle KINDIS. Ceci a été effectué à 300°C où se situe la capsule contenant les phases de départ. La solution à l'équilibre avec ces phases solides est celle à partir de laquelle vont se faire les cristallisations le long du tube.

Enfin, nous avons simulé le refroidissement de cette solution de 300 à 200°C grâce au logiciel THERMAL. Cela permet de prévoir les sursaturations et précipitations éventuelles s’effectuant le long du profil de température. La Figure 137 résume ces étapes de calcul.

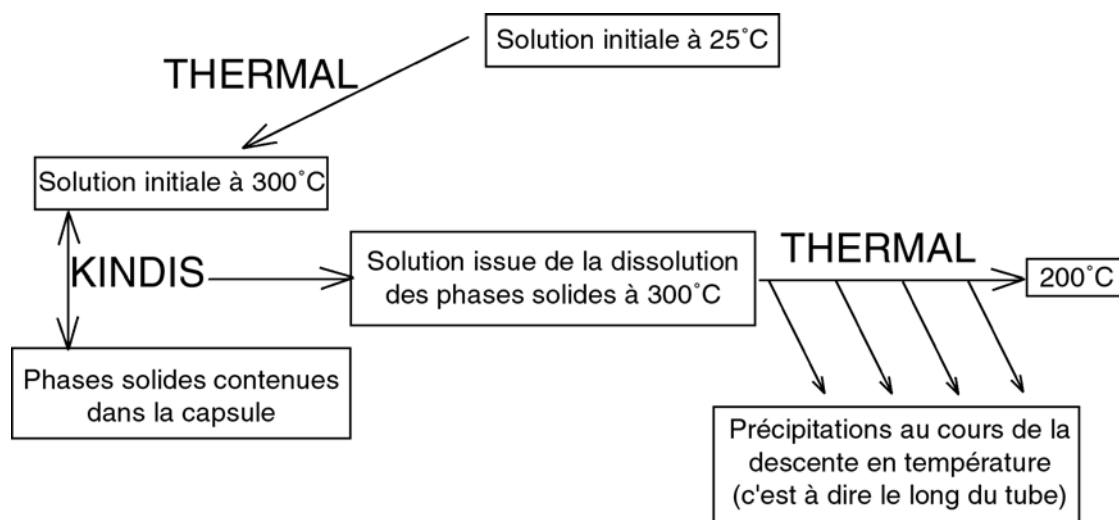


Figure 137 : Etapes de la modélisation numérique

4.4 - Modélisation de l’expérience MEL 1

La montée en température en système clos de la solution initiale donne une solution à 300°C dont la composition est donnée dans le Tableau 23. La composition de la solution en équilibre avec les produits de départ à 300°C est donnée dans le Tableau 24.

Tableau 23 : Composition de la solution d’eau distillée chauffée à 300°C.

Fugacité de CO ₂	0,88* 10 ⁻³ atm
pH	5,48
Concentration des carbonates	0,13* 10 ⁻⁴ mol/L
Concentration de tous les autres éléments	< 10 ⁻¹⁰ mol/L

Tableau 24 : Composition de la solution après dissolution jusqu'à l'équilibre avec les phases solides du mélange MEL 1 à 300°.

ESPECES AQUEUSES	MOLALITE TOTALE DE L'ELEMENT
H ₄ SiO ₄	9,807* 10 ⁻³
H ₃ SiO ₄ ⁻	7,514 *10 ⁻⁵
Al(OH) ₄ ⁻	3,580* 10 ⁻³
Al(OH) ₃	5,920* 10 ⁻⁴
K ⁺	4,315* 10 ⁻⁴
Na ²⁺	3,744* 10 ⁻³
Carbonates	1,303* 10 ⁻⁵
pH	7,67
Fugacité de CO ₂	0,819* 10 ⁻³ atm

C'est cette solution dont nous faisons baisser la température jusqu'à 200°C par le logiciel THERMAL. Les minéraux donnés à tester en saturation sont le quartz, le feldspath potassique, l'albite, et une argile de type solution solide entre les pôles pyrophyllite, Na-muscovite, K-muscovite et Ca-muscovite. La Figure 138 montre l'évolution des log (Q/K) des minéraux testés au cours de la simulation numérique. On peut y voir que le quartz, le feldspath potassique et l'albite ont un log (Q/K) qui tend vers zéro rapidement : ces minéraux sont très proches de l'équilibre tout au long de l'évolution thermique.

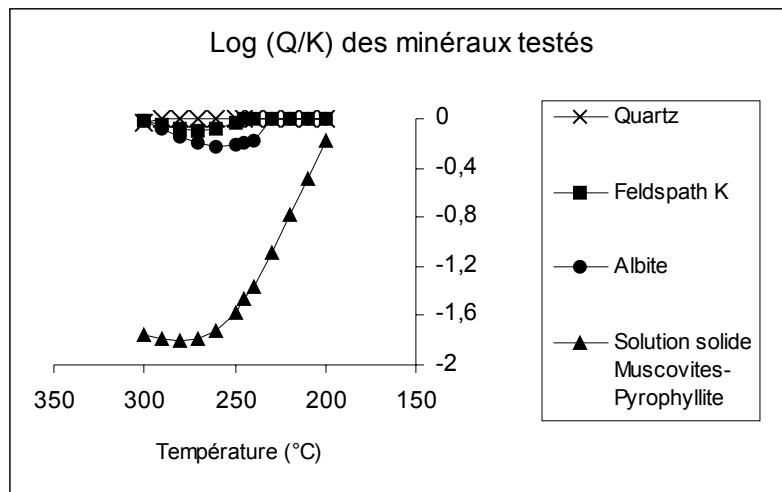


Figure 138 : Résultat du test de saturation des minéraux au cours de la descente en température du fluide.

La Figure 139 ci-dessous montre un agrandissement de la Figure 138.

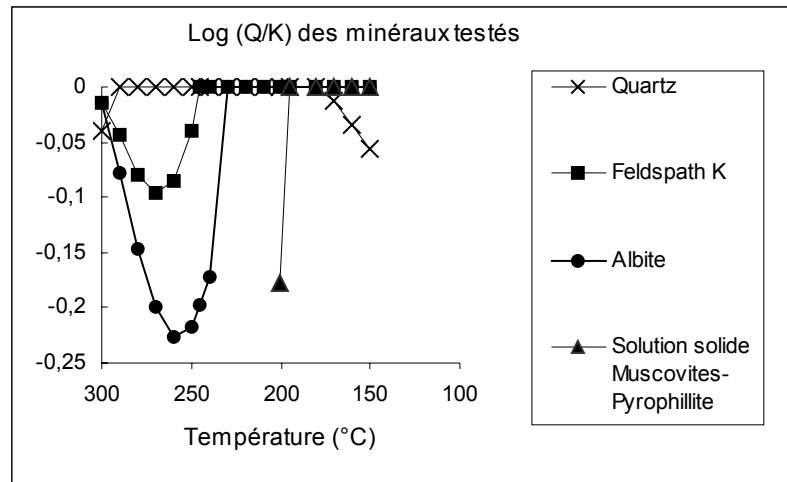
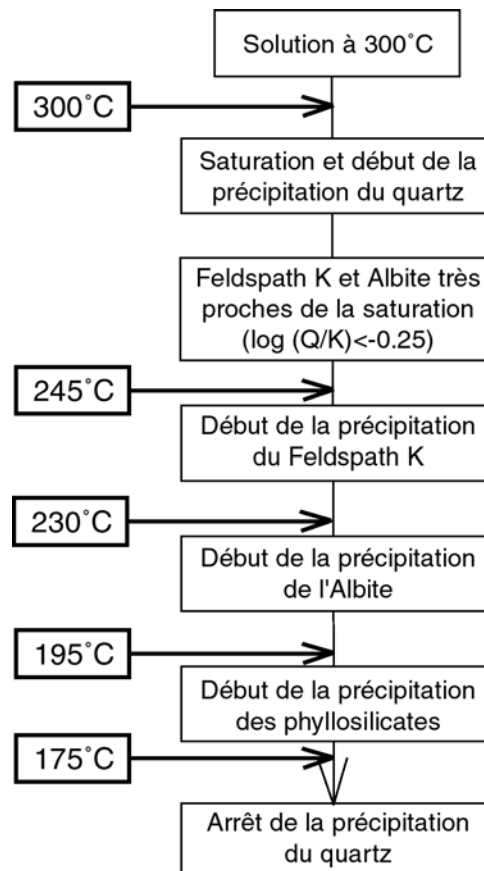


Figure 139 : Résultat du test de saturation des minéraux ayant cristallisé dans le tube MEL 1, agrandissement de la Figure 138.

En combinant ces tests de saturation aux précipitations minérales prévues par le modèle THERMAL, il est possible de reconstituer la séquence d'évènements dont rend compte le modèle (Figure 140).

Figure 140 : Séquence d'évènements au cours de la modélisation de la baisse en température.



4.5 - Modélisation de l'expérience MEL 2

Les mêmes étapes de calcul que celles décrites dans le paragraphe précédent ont été effectuées sur le mélange de départ MEL 2. Les minéraux testés en saturation seront les mêmes que précédemment, les phases cristallisant dans le tube durant l'expérience étant les mêmes. La Figure 141 rend compte de l'évolution de l'état de saturation de ces minéraux dans le fluide durant la baisse en température.

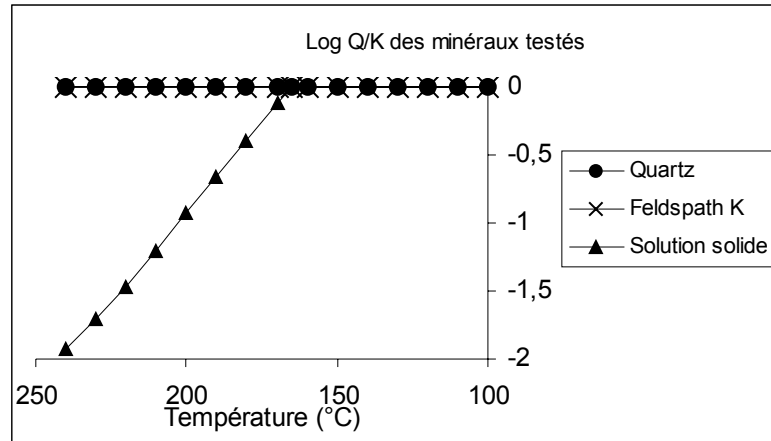


Figure 141 : Résultat du test de saturation des minéraux de l'expérience MEL 2 lors de la descente en température.

Les comportements observés sont sensiblement les mêmes que dans la simulation précédente : le quartz est saturé et précipite dès le début de la simulation, suivi rapidement par le feldspath potassique puis par les phyllosilicates. Ici le quartz ne repasse jamais en sous-saturation est n'est donc jamais dans des conditions de déstabilisation. La Figure 142 résume les évènements observés lors de la simulation.

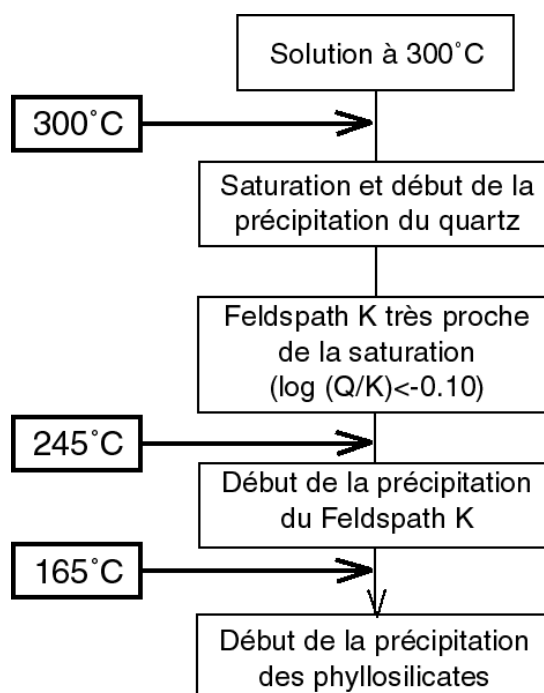


Figure 142 : Séquence d'évènements au cours de la simulation de la baisse en température dans l'expérience MEL 2.

4.6 - Modélisation de l'expérience SEL

La montée en température en système clos de la solution initiale donne une solution à 300°C dont la composition est donnée dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Composition de la solution SEL chauffée à 300°C.

Fugacité de CO ₂	1,365* 10 ⁻⁴ atm
pH	4,43
Concentration des carbonates	0,751* 10 ⁻⁵ mol/L
Concentration totale en potassium	9,51* 10 ⁻² mol/L
Concentration totale en sodium	1,188 mol/L
Concentration totale en chlore	1,590 mol/L
Concentration totale en calcium	0,148 mol/L
Concentration totale en magnésium	3,92* 10 ⁻³ mol/L
Concentration totale en silicium	8,69* 10 ⁻⁵ mol/L
Concentration totale en fer	2* 10 ⁻³ mol/L
Concentration totale en aluminium	10 ⁻¹⁰ mol/L

Cette solution a ensuite été mise à l'équilibre avec les produits de départ, à savoir l'orthose, l'albite et le quartz. La composition de la solution en équilibre avec ces produits de départ à 300°C est donnée dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Composition de la solution après dissolution jusqu'à l'équilibre avec les phases solides du mélange SEL à 300°C.

ESPECES AQUEUSES	MOLALITE DE L'ESPECE EN SOLUTION
H ₄ SiO ₄	0,580* 10 ⁻²
H ₃ SiO ₄ ⁻	2,497 *10 ⁻⁶
Al(OH) ₄ ⁻	1,353* 10 ⁻³
Al(OH) ₃	4,045* 10 ⁻⁴
K ⁺	1,153* 10 ⁻¹
Na ⁺	7,933* 10 ⁻¹
Cl ⁻	1,215
Carbonates	7,462* 10 ⁻⁶
pH	5,74
Fugacité de CO ₂	1,316* 10 ⁻⁵ atm

Cette solution est très concentrée en divers ions. La concentration est quantifiée en estimant la force ionique de la solution, donnée par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2$$

avec z_i la charge de l'ion i , et m_i la molalité de l'ion i . La force ionique de la solution SEL est de 1,36. L'estimation des coefficients d'activité des anions et des cations dans une telle solution se situe donc au-delà du domaine d'application de la loi de Debye-Hückel étendue. Cependant, ce modèle n'est pas le seul pour calculer les coefficients d'activité des ions dans les solutions électrolytiques. Le modèle de Pitzer (Pitzer, 1973 ; Pitzer et Mayorga, 1973 ; 1974 ; Pitzer et Kim, 1974 ; Pitzer, 1975 ; Pitzer, 1979) a été développé pour décrire le comportement des solutions électrolytiques concentrées pour lesquelles les ions présents en solution sont proches les uns des autres. Pour calculer les coefficients d'activité des ions et des molécules neutres dans des milieux de force ionique élevée, il faut tenir compte des interactions spécifiques entre toutes les espèces ioniques en solution, ce qui représente beaucoup de paramètres à définir expérimentalement.

Si on limite l'écriture des équations de Pitzer aux termes décrivant les interactions électrostatiques attractives de courte distance spécifiques aux différents couples (anion, cation) d'une solution de composition connue, on peut rendre compte de l'effet de la force ionique sur le coefficient osmotique et les coefficients d'activités des anions et des cations en solution jusqu'à des forces ioniques de 4 (Harvie et Weare, 1980).

Ainsi, le coefficient d'activité d'un cation donné dans une solution dont la force ionique n'excède pas quatre peut s'écrire :

$$\ln(\gamma_C) = z_C^2 \cdot F(I, T) + \sum_a 2 \cdot m_a \cdot B_{Ca}(I, T)$$

avec C désignant un cation donné, a désigne tout anion en solution, z_C la charge du cation C, m_a la molalité d'un anion en solution, $F(I, T)$ une fonction de la force ionique et de la température de la solution, $B_{Ca}(I, T)$ les termes d'interaction spécifiques entre un cation C donné et chaque anion présent en solution. Ces termes d'interaction, spécifiques à chaque couple (cation, anion) que l'on peut définir à partir de la solution électrolytique, dépendent de sa force ionique et de sa température. Symétriquement, on calcule le coefficient d'activité d'un anion A donné dans la solution par la relation :

$$\ln(\gamma_A) = z_A^2 \cdot F(I, T) + \sum_c 2 \cdot m_c \cdot B_{Ac}(I, T)$$

avec A un anion donné, c tout cation en solution. Les paires principales anion-cation pour lesquelles les termes d'interactions spécifiques sont connus ainsi que la gamme de température sur laquelle on peut les appliquer sont précisés dans le Tableau 27.

Nous voyons sur ce tableau qu'il existe une limitation importante du modèle Pitzer sur la température du fluide : la plupart des données sont limitées à 90°C ou à 200°C. Dans le domaine de température qui nous intéresse (200 à 300°C), il n'est donc pas possible d'utiliser ce modèle par manque de données. Le calcul des coefficients d'activité des anions et des cations en solution sera donc basé sur la loi de Debye-Hückel étendue, considérée comme une première approximation des valeurs des coefficients d'activité γ :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}}$$

avec A et B les constantes de Debye-Hückel dépendant de la température et de la nature du solvant, C la constante d'écart à la loi de Debye-Hückel, I la force ionique du milieu, z_i la charge de l'ion i, et a_i le diamètre d'exclusion de l'ion i en solution (Å).

Tableau 27 : Gammes de températures et couples (anion, cation) pour lesquels les paramètres d'interactions spécifiques du modèle Pitzer sont connus.

Couple (anion, cation)	Domaine de température (°C)	Références
Al ³⁺ , Cl ⁻	30 à 70	Wesolowki, 1992
Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Ca ²⁺ , Cl ⁻	0 à 250	Moller, 1988 Greenberg et Moller, 1989
Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻	0 à 250	Moller, 1988 Greenberg et Moller, 1989
H ⁺ , Cl ⁻	0 à 375	Holmes et al., 1987
K ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻	0 à 100	Palmer et Wesolowki, 1992
K ⁺ , Cl ⁻	0 à 250	Holmes et Mesmer, 1983
K ⁺ , CO ₃ ²⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
K ⁺ , HCO ₃ ⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
K ⁺ , SO ₄ ²⁻	0 à 250	Greenberg et Moller, 1989
Mg ²⁺ , Cl ⁻	25 à 200	Holmes et al., 1987
Mg ²⁺ , CO ₃ ²⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Mg ²⁺ , HCO ₃ ⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻	25 à 200	Puthela et Pitzer, 1986
Na ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻	0 à 100	Palmer et Wesolowki, 1992
Na ⁺ , Cl ⁻	0 à 300	Pitzer et al., 1984
Na ⁺ , CO ₃ ²⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻	0 à 90	He et Morse, 1993
Na ⁺ , SO ₄ ²⁻	0 à 250	Greenberg et Moller, 1989

Les mêmes étapes de calcul que celles décrites dans les paragraphes précédent ont été effectuées. Les minéraux testés en saturation sont le quartz, le microcline, l'albite, la halite, la sylvite, les smectites, c'est à dire les phases cristallisant dans le tube durant l'expérience étant les mêmes. Les smectites sont modélisées par une solution solide idéale formée à partir des pôles suivants : montmorillonite sodique, potassique, calcique et magnésienne. La Figure 143 rend compte de l'évolution de l'état de saturation de ces minéraux dans le fluide durant la baisse en température.

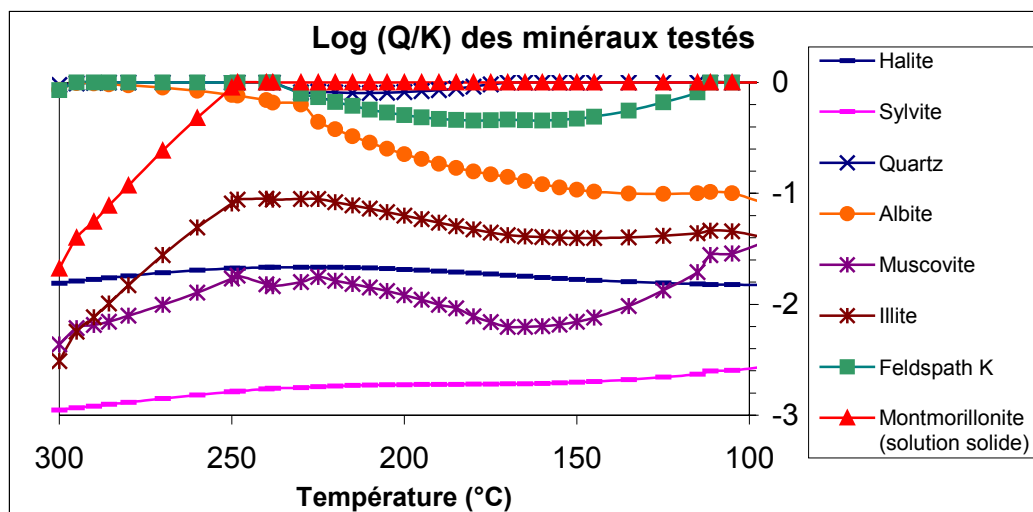


Figure 143 : Résultat du test de saturation des minéraux de l'expérience SEL lors de la descente en température.

Nous pouvons tout d'abord observer que les sels (halite et sylvite) restent très loin de la saturation pendant toute la durée du test et confirment l'idée émise précédemment disant que ces minéralisations sont sans rapport avec l'expérience en autoclave. Les sels ne peuvent pas précipiter pendant l'expérience par saturation, par compte leur présence est très probablement liée à l'ouverture du tube après l'expérience. En effet lorsque le tube est ouvert, l'eau s'évapore, permettant la saturation rapide et la cristallisation de sels. Les micas (ici muscovite et illite ont été testés) restent également loin de l'état de saturation pendant toute la simulation. Par contre le quartz, le feldspath potassique, l'albite et la solution solide de montmorillonite atteignent la saturation dans la solution plus ou moins rapidement et ont tendance à précipiter.

On voit sur la Figure 144 que le quartz, l'albite et le feldspath potassique cristallisent dès le début de la simulation. L'albite s'éloigne assez rapidement (vers 290°C) de la saturation et ne cristallisera plus, alors que le quartz et le feldspath potassique cessent de cristalliser vers 230°C, après que les smectites aient commencé à cristalliser. La Figure 145 résume les événements survenant lors de la simulation.

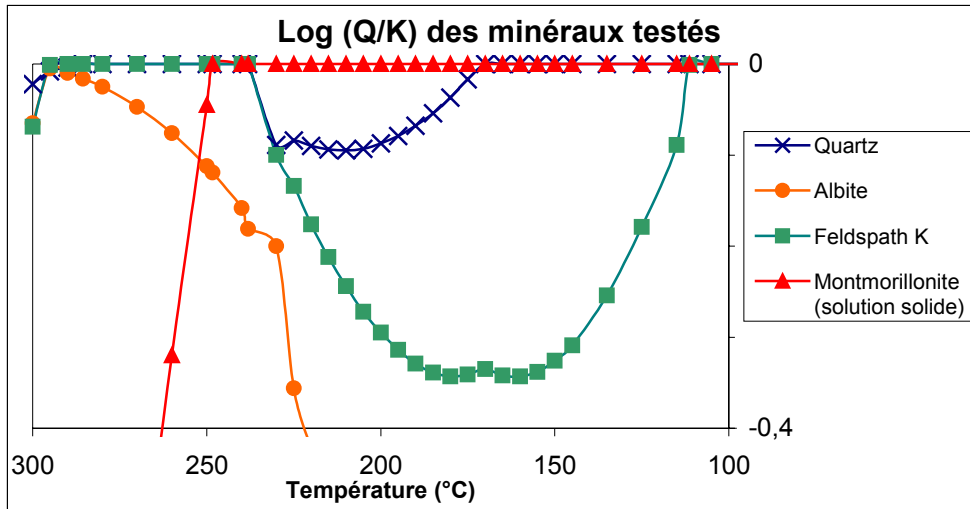


Figure 144 : Agrandissement de la figure précédente.

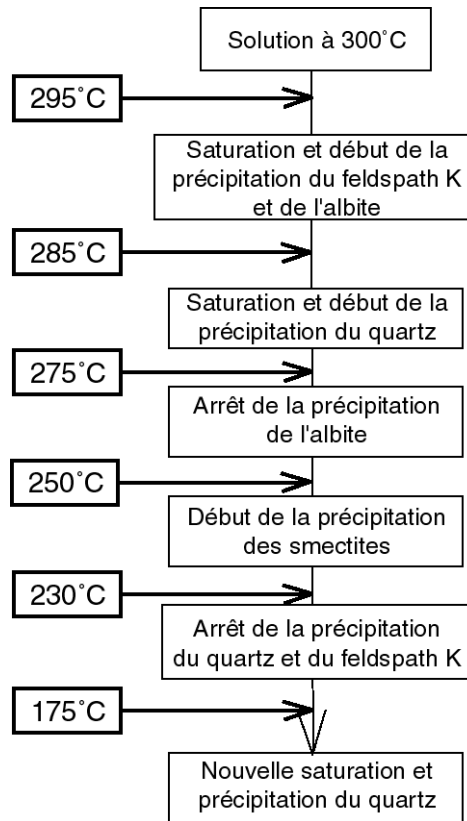


Figure 145 : Séquence d'évènements au cours de la simulation de la baisse en température dans l'expérience SEL.

Nous voyons bien au cours de la simulation numérique que seuls le quartz, l'albite, le feldspath potassique et les smectites sont caractéristiques des saturations se produisant dans le tube expérimental. Les cristallisations de sels observées ne sont donc qu'un artéfact lié à la méthode d'ouverture des tubes après l'expérience. Cet effet ne peut pas affecter les silicates en raison des faibles teneurs en solution des éléments chimiques concernés (10^3 fois plus faibles au moins que Na^+ et Cl^-).

5 - Implications sur le mode de transport de l'aluminium en solution

Les différentes expériences menées montrent que les phases qui cristallisent au point froid du tube comportent de l'aluminium. La source de matière, et en particulier d'aluminium, étant située dans la capsule laquelle se trouve toujours au point chaud du tube ; l'aluminium est donc un élément mobile en solution diluée, même à température entre 200 et 300°C. La présence concomitante d'alcalins au point froid permet de penser que cette mobilité en solution de l'aluminium existe probablement par l'intermédiaire de complexes aluminium-alcalins ($KAl(OH)_4$ ou $NaAl(OH)_4$) qui sont connus pour être des formes solubles de l'aluminium (Anderson et Burnham, 1983 ; Diakonov et al., 1996 ; Vidal et Durin, 1999). Au point chaud du tube, ce complexe peut se former facilement et diffuser dans le tube le long du potentiel chimique décroissant. Au point froid le complexe va se dissocier sous la forme $Al(OH)_4^- + K^+$ qui va participer à la cristallisation de phases alumineuses.

Associé aux alcalins, l'aluminium montre donc une relative mobilité dans ce type de système hydrothermal et permet la cristallisation de phyllosilicates alumineux éloignés des termes sources.

6 - Conclusions

Nous pouvons constater que les résultats des modélisations numériques sont très proches des observations de cristallisations dans les expériences. Les modélisations aboutissent aux mêmes séquences de cristallisation, en particulier pour les séquences montrant, du point chaud vers le point froid, des cristallisations de quartz puis de feldspaths puis de phyllosilicates ; ou des cristallisations de sels, puis de quartz et feldspaths, et de phyllosilicates. Ainsi le quartz cristallise dès le point chaud et reste une des phases précipitant le plus, sauf quand la solution initiale est salée (cas de l'expérience SEL). Les grandes différences que l'on peut observer entre la modélisation et les expériences sont dans les décalages des cristallisations : dans les modélisations, les phases cristallisent en moyenne 40°C plus bas que dans les expériences.

Les expériences et la modélisation montrent que le quartz et les feldspaths sont les phases majeures intervenant dans les séquences de cristallisation. La dynamique minéralogique prépondérante de ces phases doit donc être prise en compte dans les

études d'interactions eau-roche du réservoir profond du site de Soultz-sous-Forêts. Les calculs existant tenant compte de ces phases (Komninou et Yardley, 1997) montrent déjà à température constante que les feldspaths sont les acteurs de nombreuses successions de cristallisations-dissolutions des phases néoformées au cours de l'avancement de réaction. Ces études ne prenant pas en compte l'effet dû à l'existence d'un gradient thermique dans l'espace, on peut penser que ces feldspaths vont ensuite appliquer un contrôle chimique sur les cristallisations des divers argiles se produisant lorsque la température du fluide diminue. Une cristallisation précoce à haute température des feldspaths peut provoquer un appauvrissement de la solution en alcalins et en aluminium et retarder considérablement la cristallisation des argiles, ce qui favoriserait la pérennisation du réseau fracturé permettant la circulation du fluide en profondeur, et donc celle du site géothermique.

L'expérience SEL nous permet de nous rapprocher des conditions réelles du site de Soultz-sous-Forêts, en utilisant une solution saline très chargée comme celle du site. Les résultats expérimentaux montrent que des phases de type sels (sylvite et halite) sont prépondérantes, en plus des cristallisations de feldspaths, de quartz et de smectites déjà observées dans les autres expériences. Toutefois ces phases n'arrivent jamais à saturation lors de la simulation numérique, et en restent même très éloignées. Les cristallisations de sels ne se produisent donc pas lors de l'expérience, mais par saturation lors de l'évaporation de l'eau contenue dans la tube à l'ouverture de celui-ci. L'approche numérique nous permet donc de constater qu'une partie des observations expérimentales est liée uniquement au protocole expérimental et n'est en aucun cas un résultat expérimental valable. Nous voyons donc ici une des qualités du choix d'une approche couplée entre expériences et simulations numériques.

Le bon accord général que l'on observe entre modélisation et expériences ne doit pas faire oublier que ces deux systèmes chimiques sont régis par une physique différente. En effet dans les expériences sous gradient thermique, le mode de transport principal de la matière est la diffusion. Par contre, la modélisation considère le fluide issu de la dissolution des produits de départ et lui fait subir dans sa totalité une baisse de température. Tout se passe alors comme si tous les ions et complexes de la solution étaient déplacés à la même vitesse et dans les mêmes proportions le long du tube. La diffusion, elle, est sélective entre les éléments puisqu'ils n'ont pas les mêmes constantes de diffusion. Nous en avons pour preuve les séquences de

cristallisation dans les expériences MEL1 et GRAN4 où l'on voit que le cation le plus mobile est le calcium, concentré dans les phases au point froid, puis le sodium, le potassium et enfin le magnésium, concentré dans les phases au point chaud. Ainsi le modèle ne rend pas bien compte des phénomènes de transport se produisant au cours de l'expérience. Par contre il permet de se rapprocher du système géothermique naturel où le transport du fluide et des éléments chimiques en solution est assuré essentiellement par la convection, puisque que le fluide est injecté sous pression et pompé. Les deux approches permettent donc d'avoir des informations complémentaires.

De plus le système chimique choisi pour les expériences est dépourvu de carbonates. La dynamique chimique et minéralogique des carbonates est pourtant celle qui a le plus d'influence sur les variations de volume de minéraux (Jacquot, 2000 ; Jacquemont, 2003), mais elle a déjà été décrite précédemment.

Les expériences permettent donc plutôt d'approcher les phénomènes plus qu'elles n'ont qualité d'analogie avec un site d'échelle si différente et dominé par l'advection du fluide, même si les transferts dans la matrice rocheuse s'effectuent par diffusion. Ainsi l'observation de polyphasages des cristallisations secondaires et d'états minéralogiques transitoires nous montrent que la dynamique minéralogique sous gradient thermique n'est pas un état thermodynamique stable. Chaque longueur unitaire du tube expérimental représente un équilibre local qui évolue dans le temps en fonction des équilibres locaux voisins. Les expériences permettent donc d'approcher le type de dynamique minéralogique d'un système évoluant par étapes temporelles et spatiales. C'est très probablement sur ce mode qu'évolue un système présentant les caractéristiques de taille et d'hétérogénéité (à la fois chimique, minéralogique et thermique) du site géothermique de Soultz-sous-Forêts.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail de thèse avait pour but d'appliquer la technique expérimentale dite « sous gradient thermique » (Goffé et al., 1987) pour mieux comprendre les interactions entre fluides et minéraux pour des températures inférieures à 350°C, c'est à dire en deçà des domaines du métamorphisme pour lequel cette méthode expérimentale a déjà été utilisée avec des résultats très intéressants (Robert et Goffé, 1993 ; Vidal, 1997 ; Vidal et Durin, 1999). Dans ce domaine de température plus faible que celui déterminant les réactions métamorphiques, les relations de phase entre les minéraux stables et les fluides sont mal connues. Cela provient en particulier du fait que ces températures sont le domaine privilégié d'apparition des phyllosilicates, dont beaucoup de familles sont mal connues (en particulier les argiles) du point de vue de leurs propriétés thermodynamiques.

❖ **La problématique liée aux phyllosilicates : étude de leurs relations de phase**

Certaines familles de phyllosilicates sont maintenant bien contraintes par leurs paramètres thermodynamiques, comme les chlorites (Vidal et al., 2001) ou les micas (Parra et al., 2002). Mais pour la plupart des autres phyllosilicates, en particulier pour les argiles, les contraintes pesant sur leur domaine de stabilité sont suffisamment imprécises pour que le débat reste ouvert sur l'existence même de ce domaine.

Ainsi, certains auteurs (Jiang et al., 1990) estiment que les argiles (telles l'illite ou la smectite) ne sont que des formes métastables d'autres assemblages (par exemple pyrophyllite – muscovite) et ne sont donc pas des phases à part entière. Pour d'autres auteurs, au contraire, (Sass et al., 1987 ; Aja et al., 1991a), les argiles sont des phases de composition fixe définies par leur constante de solubilité. Ces deux conceptions posent chacune un problème. Premièrement les argiles sont omniprésentes à la surface de la terre, ce qui est difficilement compréhensible si elles ne sont que des phases métastables. Deuxièmement, les argiles présentent des variations continues et étendues de leur composition chimique, et ne peuvent donc pas être abordées comme des phases de composition fixe.

Le peu de contraintes connues sur la stabilité des phyllosilicates nous a conduits à envisager une approche expérimentale où l'on pourrait observer des assemblages de

phyllosilicates se former à l'équilibre. Un tel protocole permet de déterminer des contraintes sur les conditions thermodynamiques de formation de ces phases. L'existence d'une succession d'équilibres locaux le long d'un gradient thermique dans des expériences effectuées par certains auteurs (Goffé et al., 1987 ; Vidal, 1997 ; Poinssot, 1998) nous permet d'envisager obtenir des assemblages dépendant de la température au point de cristallisation, et ainsi obtenir des champs de stabilité thermique de différents assemblages. Ces expériences dites « sous gradient thermique » permettent par ailleurs de contrôler le gradient thermique, la pression, la chimie de départ, et se déroulent dans un milieu fermé. Tous ces atouts nous ont conduits à mener des expériences sous gradient thermique dans différents systèmes chimiques simples (MASH, KASH, KMASH) pour des températures inférieures à 350°C.

❖ **Résultats expérimentaux : vers une cohérence entre les phyllosilicates stables et la température**

Les expériences étaient menées par couples : dans une première expérience, deux capsules contenant les produits sources (le plus souvent des gels) sont placées chacune à une extrémité du gradient thermique. Une deuxième expérience est toujours associée à la première : les conditions d'expérience sont exactement les mêmes, sauf que l'on inverse la position des deux capsules sources. Cette méthode permet, en comparant les cristallisations dans les deux expériences couplées, de savoir si la disponibilité des éléments chimiques en solution est un facteur de contrôle des cristallisations dans ce type d'expériences, auquel cas nous ne pourrions pas les utiliser comme contraintes sur la stabilité thermique des phases mais uniquement comme information sur la chimie du fluide localement.

Or nous avons pu constater que dans l'ensemble des expériences effectuées (Chapitres 5 à 7), les séquences de cristallisation observées le long du gradient thermique sont les mêmes entre une expérience et son expérience « miroir ». Cette réversibilité des résultats vis-à-vis de la position du matériel source est un argument fort pour nous permettre d'utiliser ce mode expérimental comme l'expression d'une succession d'équilibres entre les phases cristallisées en un point, la température en ce point et la chimie du fluide à partir duquel elles précipitent.

Par ailleurs les séquences de cristallisation observées montrent des similitudes avec des études de terrain, en particulier effectuées sur des systèmes hydrothermaux

où l'on connaît le sens du gradient de température, ou d'autres études expérimentales. Ainsi, dans le système magnésien, nous pouvons observer la présence de smectites magnésiennes trioctaédriques au point chaud et de smectites dioctaédriques au point froid (expériences 1 et 2) ; nous observons également que la kaolinite des points froids est remplacée en milieu de tube par de la donbassite, puis par des chlorites trioctaédriques au point chaud (expériences 3 et 4). Dans le système potassique, nous observons des séquences du type : smectite dioctaédrique ± quartz au point froid, puis illite + quartz et enfin muscovite au point chaud. (expériences 7 et 8). Nous voyons également des séquences plus alumineuses du type : kaolinite au point froid, puis illite + smectite, et enfin donbassite au point chaud (expériences 9 et 10). Ces séquences sont connues dans les milieux naturels : par exemple la transformation smectite → illite dans les bassins sédimentaires lors de l'enfouissement, donc de l'augmentation de température. Les expériences menées ici nous permettent de connaître la température à laquelle se sont formés les assemblages minéralogiques puisque nous contrôlons le gradient thermique en place le long du tube expérimental.

❖ **Modélisation de la stabilité thermique des phyllosilicates hydratés**

La construction d'un modèle thermodynamique pour exprimer les champs de stabilité observés expérimentalement nécessite de déterminer comment définir les argiles. L'originalité de notre modèle est de considérer les argiles comme des solutions solides entre des pôles dits « secs » que sont le talc, la pyrophyllite et la muscovite, permettant d'exprimer les variations plus ou moins continues des compositions chimiques des argiles, et des pôles hydratés (talc hydraté, pyrophyllite hydratée, muscovite hydratée) permettant de prendre en compte la déshydratation des argiles lors de l'augmentation de la température.

La prise en compte de l'état d'hydratation des argiles dans le modèle permet de mettre en évidence pour la première fois un champ de stabilité de ces phases pour des températures comprises entre 200 et 300°C. Nous pouvons voir que c'est la déshydratation des argiles lors de l'augmentation de la température qui les déstabilise au profit des phases plus « sèches » : par exemple les smectites potassiques se déshydratent en illites vers 250°C, lesquelles se déshydratent en muscovite vers 310°C. Nous pouvons donc penser que grâce à ce type de définition

thermodynamique des argiles, le débat sur leur stabilité peut trouver une nouvelle orientation.

❖ **Les interactions dynamiques fluide/minéraux dans un gradient thermique**

Nous avons vu que dans les systèmes chimiques simples de nos expériences, les minéraux cristallisant préférentiellement sous 350°C sont des phyllosilicates. Cette observation montre que ces phases hydratées ont un rôle majeur à jouer dans les interactions fluides/minéraux pour ces gammes de température. Le fait que les phyllosilicates hydratés forment le premier ordre des volumes cristallisés dans nos expériences pose le problème de savoir s'il en est de même dans le milieu naturel, au-delà du rôle déjà connu joué par les carbonates. En effet la pérennité de certaines études actuelles dépend de la dynamique minéralogique des phyllosilicates.

C'est le cas de l'étude géothermique effectuée à Soultz-sous-Forêts, qui consiste à réchauffer un fluide injecté dans le socle granitique et à récupérer en surface par pompage de ce fluide chaud afin d'utiliser son énergie thermique. Le fluide circule en profondeur grâce, au premier ordre, au réseau de fractures présent dans le granite. La pérennité de la boucle de circulation du fluide en profondeur est donc suspendue à la pérennité de ce réseau de fractures. Celle-ci va dépendre des volumes de minéraux dissous et/ou précipités par le fluide. De grands volumes de précipitations d'argiles peuvent être préjudiciables car ces phases possèdent d'important volumes molaires, occupent donc rapidement les espaces libres et risquent d'obstruer le réseau poreux. Nous avons vu que la dynamique chimique dans un fluide soumis à un gradient thermique est très importante expérimentalement, les échanges minéraux/fluides sont probablement également très importants dans un site géothermique. Nous utilisons donc le mode expérimental sous gradient thermique pour essayer d'observer les différents assemblages pouvant cristalliser dans un fluide soumis à un gradient thermique et en contact avec un granitoïde.

Les expériences sont menées en utilisant différents assemblages minéraux de départ, caractérisant tous une minéralogie plus ou moins simplifiée de granite. Les séquences de cristallisation sont semblables, et montrent l'importance des cristallisations de feldspaths et des smectites. Il faut toutefois noter que nous nous sommes ici affranchis de la présence des carbonates, dont l'importance dans les volumes précipités et dissous a déjà été démontrée (Jacquot, 2000 ; Jacquemont,

2002). Nous voyons dans ces expériences que le transport de matière en solution est très efficace grâce à la présence du gradient thermique, et permet un grand dynamisme de dissolutions et de précipitations. Même si ces expériences ne sont pas analogiques du site géothermique dans son ensemble, elles représentent l'intensité des interactions fluide/roche localement entre le fluide injecté et l'éponte chaude de la roche. Localement, le site de géothermie de Soultz-sous-Forêts semble donc soumis à une multitude d'équilibres locaux entre le fluide, la température, et la roche ; ces équilibres se déplaçant très rapidement vers des dissolutions et/ou des précipitations.

❖ Perspectives

L'étude expérimentale sous gradient thermique des interactions fluide/roche du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts ne peut avoir valeur d'analogie directe, les ordres de grandeurs des tailles des objets étant trop différentes et le mode de transport du fluide (advection contre diffusion) trop différent. Il faudrait compléter cette étude en mettant en place une expérience de même type, mais où une circulation du fluide peut être mise en place, tout en respectant l'existence de « réservoirs » où le fluide peut avoir des temps de résidence importants (2/3 du fluide injecté résidant plus de 100 jours dans le réservoir lors du test de circulation, Jacquot, 2000) et où les réactions fluide/roche peuvent s'effectuer. Par ailleurs le rôle joué par les précipitations des silicates doit pouvoir être estimé en volume afin d'être comparé à celui joué par les carbonates.

Du point de vue de la modélisation thermodynamique de la stabilité des phyllosilicates, il est important d'augmenter la complexité chimique des systèmes étudiés afin de se rapprocher du milieu naturel et d'espérer pouvoir interpréter grâce à notre modèle des compositions chimiques naturelles d'argiles (argiles contenant du fer, cations échangeables variés Na^+ , Ca^{2+} ...). Ainsi, la modélisation du système KMASH, dont on possède quelques résultats expérimentaux (Chapitre 7), est en cours, afin de représenter une grande partie des argiles naturelles. Du point de vue expérimental, il est nécessaire de développer des expériences tenant compte de la présence du fer dans les argiles. Une expérience similaire au couple « expériences 1 et 2 » a déjà été effectuée en remplaçant le clinocllore par un mélange clinocllore/daphnite afin d'évaluer l'impact du changement de composition chimique globale sur la séquence de cristallisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AAGAARD P. ET HELGESON H.C. (1982): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.*, 282, pp. 237 – 285.
- AAGAARD P. ET HELGESON H.C. (1983): Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atmos on homological sites in montmorillonites, illites, and mixed-layered clays. *Clays Clay Miner.*, 31, pp. 207 – 217.
- AJA S.U., ROSENBERG P.E. ET KITTRICK J.A. (1991A): Illite equilibria in solution: I. Phase relationship in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25°C and 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, pp. 1353 – 1364.
- AJA S.U., ROSENBERG P.E. ET KITTRICK J.A. (1991B): Illite equilibria in solution: II. Phase relationship in the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25°C and 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, pp. 1365 – 1374.
- ALEXANDER G.B. (1957): The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, 61, pp. 1563-1564.
- ALTANER S.P. ET BETHKE C.M. (1988): Interlayer order in illite/smectite. *Amer. Mineral.*, 73, pp. 766 – 774.
- ANDERSON G. ET BURNHAM C. (1983): Feldspar solubility and the transport of aluminium under metamorphic conditions. *Am. J. Sci.*, 283-A, pp. 283 – 297.
- AQUILINA L., PAUWELLS H., GENTER A. ET FOUILLAC C. (1997): Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 61, pp. 4281 – 4295.
- BAILEY S.W. (1980): Structures of layer silicates. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Brindley G.W. et Brown G. (Eds). Mineralogical Society, London, pp. 2 – 123.
- BAILEY S.W. (1988): Hydrous phyllosilicates: introduction. In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*, Bailey S.W. (Ed). *Rev. Mineral.*, Mineralogical Society of America, 19, pp. 1 – 8.
- BALASHOV V.N. (1995): Diffusion of electrolytes in hydrothermal systems: free solution and porous media. In: *Fluids in the crust – equilibrium and transport properties*, K. I. Shmulovitch, B. W. D. Yardley and G. G. Gonchar (Eds), Chapman & Hall, Londres, pp. 215 – 251.
- BALDEYROU A., VIDAL O. ET FRITZ B. (2003) : Etude expérimentale des transformations de phases dans un gradient thermique : application au granite de Soultz-sous-Forêts, France. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 335, pp. 371 – 380.
- BARIA R., BAUMGÄRTNER J., GERARD A. ET KAPPELMEYER O. (1992): HDR project at Soultz-sous-Forêts. *Geotherm. Resourc. Counc. Trans.*, 16, pp. 387 – 394.
- BEREND I., CASES J.M., FRANÇOIS M., URIOT J.P., MICHOT L., MASION A. ET THOMAS F. (1995): Mechanisms of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites, 2; the Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ exchanged forms. *Clays Clay Min.*, 43, pp. 324-336.
- BERMAN R.G. (1991): Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canadian Mineralogist*, 29, pp. 833-855.
- BESSON G., DECARREAU A., MANCEAU A., SANZ J. ET SUQUET H. (1990A) : Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet. In : *Matériaux argileux : structure, propriétés et application*, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, pp. 5 – 25.

- BESSON G., DECARREAU A., MANCEAU A., SANZ J. ET SUQUET H. (1990B) : Quelques applications. In : Matériaux argileux : structure, propriétés et application, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, pp. 493 – 586.
- BLANC PH. (1996) : Organisation de l'empilement des minéraux interstratifiés illite/smectite : modélisation thermodynamique et application au domaine expérimental. Thèse de l'Université Louis Pasteur, 206 p.
- BLANC PH., BIEBER A., FRITZ B. ET DUPLAY J. (1997) : A short range interaction model applied to illite/smectite mixed-layer minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 24, pp. 574 – 581.
- BIINO G. ET DE CAPITANI CH. (1995) : Equilibrium assemblage calculations; a new approach to metamorphic petrology. In: *Studies on metamorphic rocks and minerals of the Western Alps; a volume in memory of Ugo Pognante (1954-1992)*. Lombardo-Bruno (editor) 13; 2, Suppl., pp. 11-53.
- BRINDLEY G.W. (1980) : Order – disorder in clay minerals structure. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Brindley G.W. et Brown G., Eds. Mineralogical Society, London, pp. 125 – 195.
- BRINDLEY G.W. ET BROWN G. (1980) : *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 495 p.
- CATHELINEAU M. ET IZQUIERDO G. (1988) : Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Mineral. Petr.*, 100, pp. 418 – 428.
- CLIFF G. ET LORIMER G.W. (1975) : The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microscopy*, 103, pp. 203 – 207.
- COJAN I. ET RENARD M. (1997) : La diagénèse. In : *Sédimentologie*, (Eds), Masson, Paris, pp. 203 – 229.
- COSTESÈQUE P. (1985) : Sur la migration des éléments par thermodiffusion. Etat et perspectives d'un modèle géochimique. *Bull. Minéral.*, 108, 305 – 324.
- DE GROOT S.R. (1951) : *Thermodynamics of irreversible processes*. North-Holland publishing company, 258 p.
- DE GROOT S.R. ET MAZUR P. (1962) : *Non-equilibrium thermodynamics*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 510 p.
- DEZAYES C., VILLEMIN T., GENTER A., TRAINÉAU H. ET ANGELIER J. (1995) : Analysis of fractures in boreholes of the Hot Dry Rock Project at Soultz-sous-Forêts (Rhine graben, France). *Sci. Drill.*, 5, pp. 31 – 41.
- DIAKONOV I., POKROVSKI G., SCHOTT J., CASTET S. ET GOUT R. (1996) : An experimental and computational study of sodium-aluminium complexing in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, pp. 197 – 211.
- DOVE P.M. ET RIMSTIDT J.D. (1994) : Silica-water interactions, In : *Silica : Physical behavior, geochemistry and materials applications*, P. J. Heany, C. T. Prewitt and G. V. Gibbs (Eds), Washington D.C., 1, pp. 259-308.
- EBERL D.D. ET HOWER J. (1977) : The hydrothermal transformations of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays Clay Miner.*, 25, pp. 215 – 227.
- ESSENE E.J. ET PEACOR D.R. (1995) : Clay mineral thermometry; a critical perspective. *Clays Clay Miner.*, 43; 5, pp. 540 - 553.
- FLETCHER P. ET SPOSITO G. (1989) : The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Miner.*, 24, pp. 375 – 391.
- FLOWERS G.C. ET HELGESON H.C. (1983) : Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites. *Am. J. Sci.*, 283; 3, pp. 230 - 286.
- FRITZ B. (1981) : *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Université Louis Pasteur. Strasbourg, France, 197 p.

- GARRELS R. M. (1984) : Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays Clay Miner.*, 32, pp. 161 – 166.
- GENTER A. (1989): Géothermie Roches Chaudes Sèches: le granite de Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin, France). Fracturation naturelle, altérations hydrothermales et interactions eau-roches. Thèse de l'Université d'Orléans. 210 p.
- GENTER A. ET TRAINÉAU H., (1992): Borehole EPS-1, Alsace, France : preliminary results from granite core analyses for Hot Dry Rock research. *Sci. Drill.*, 3 , pp. 205-214.
- GENTER A., ET TRAINÉAU H. (1996): Analysis of macroscopic fractures in the HDR geothermal well EPS-1, Soultz-sous-Forêts, France. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 72 , pp. 121-141.
- GENTER A., TRAINÉAU H. ET ARTIGNAN D. (1997): Synthesis of geological and geophysical data at Soultz-sous-Forêts (France). Rapport BRGM R 39440, 36p.
- GERARD A., JUNG R., BAUMGÄRTNER J., BARIA R., GRANDY T. ET TRAN-VIET T. (1998): Essais de circulation moyenne durée conduits à Soultz-sous-Forêts en 1997: résultats majeurs, interprétations préliminaires et perspectives. Rapport d'activité de SOCOMINE.
- GIGGENBACH W. F. (1981) : Geothermal mineral equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, pp. 393 – 410.
- GIGGENBACH W. F. (1985) : Construction of thermodynamic stability diagrams involving dioctahedral potassium clay minerals. *Chem. Geology*, 49, pp. 231 – 242.
- GOFFÉ B., MURPHY W.M. ET LAGACHE M. (1987) : Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions : an application to vein mineralization during high-pressure, low-temperature metamorphism in the french Alps. *Contrib. Mineral. Petr.*, 97, pp. 438 – 450.
- GRAUBY O., PETIT S., DECARREAU A. ET BARONNET A. (1993) : The beidellite-saponite solid-solution : an experimental approach. *Eur. J. Mineral.*, 5, pp. 623 – 635.
- GRAUBY O., PETIT S., DECARREAU A. ET BARONNET A. (1994): The nontronite-saponite series: an experimental approach. *Eur. J. Mineral.*, 6, pp. 99 – 112.
- GREENBERG J.P. ET MOLLER N. (1989): The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 53, pp. 2503 – 2518.
- GRIM R.E. (1962): Applied clay mineralogy. Mc Graw-Hill, New York, 442 p.
- GUILLAUME D. (2002): Etude expérimentale du système fer – smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Thèse de l'Université Henri Poincaré de Nancy, 207 p.
- HARVIE C.E. ET WEARE J.H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 44, pp. 981 – 997.
- HASS I.O. ET HOFFMANN C.R. (1926) : Temperature gradient in Pechelbronn oil bearing region, lower Alsace : its determination and its relation to oil reserves. *Bull. Am. Soc. Pet. Geol.*, 13, pp. 1257 - 1273
- HAYMOND R.M. ET KASTNER M. (1986): The formation of high temperature clay minerals from basalt alteration during hydrothermal discharge on the East Pacific Rise axis at 21 degrees N. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 50, pp. 1933 – 1939.
- HE S. ET MORSE J.W. (1993): The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 57, pp. 3533 – 3554.
- HEMLEY J.J., MEYER C. ET RICHTER D.H. (1961): Some alteration reactions in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Geol. Surv. res. Prof. Paper.*, 424-D, No 408.
- HOLLAND T., BAKER J. ET POWELL R. (1998): Mixing properties and activity-composition and relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Eur. J. Mineral.*, 10; pp. 395 - 406.
- HOLMES H.F. ET MESMER R.E. (1983): Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C. *J. Phys. Chem.*, 87, pp. 1242 – 1255.

- HOLMES H.F., BASE C.F.B. ET MESMER R.E. (1987): The enthalpy of dilution of $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ to 648 K and 40 MPa: thermodynamics properties. *J. Chem. Thermodyn.*, 19, pp. 864 – 890.
- HORTON D.G. (1985): Mixed layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creed district, Colorado, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, pp. 171 – 179.
- HOWER J. ET MOWATT T.C. (1966): The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. *Amer. Mineral.*, 46, pp. 313 – 334.
- HOWER J., ESLINGER E., HOWER M. ET PERRY E. (1976): The mechanism of burial diagenetic reactions in argillaceous sediments, 1. Mineralogical and chemical evidence, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, pp. 725 – 737.
- HUANG W., LONGO J. ET PEVEAR D.R. (1993): An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays Clay Miner.*, 41, pp. 162 – 177.
- INOUE A. (1984): Thermodynamic study of Na-K-Ca exchange reactions in vermiculite, *Clays Clay Miner.*, 32, pp. 311 – 319.
- INOUE A. ET UTADA M. (1983) : Further investigations of a conversion serie of dioctahedral mica/smectite in the Shinzan hydrothermal alteration area, northern Japan. *Clays Clay Miner.*, 31, pp. 401 – 412.
- JACQUEMONT B. (2002). Etude des interactions eaux-roches dans le granite de Soultz-sous-Forêts. Quantifications et modélisation des transferts de matière pour les fluides. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 181p.
- JACQUOT E. (2000): Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques entre fluides de bassin et socle cristallin: application au site expérimental du programme européen de recherche en géothermie profonde (Soultz-sous-Forêts, Bas-Rhin, France). Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 202 p.
- JIANG W.T., PEACOR D.R. ET ESSENE E.J. (1990): Transmission electron microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite: direct evidence for the metastability of illite. *Clays Clay Miner.*, 42, pp. 593 – 605.
- JULLIEN M. ET POZO C. (1997) : Évolution de l'argile FoCa compactée et resaturée dans un gradient thermique. Expérience in situ de Stripa. Note technique CEA/SESD n° 97-62.
- JULLIEN M., POZO C., POINSSOT C. ET TESSIER D. (1997): Texture influence on mass transfers and alteration processes in clayey engineered barrier under thermal gradient. *European Union of Geosciences proceedings*, 1, 423.
- KITTRICK J.A. (1984): Solubility measurements of phases in three illites. *Clays Clay Miner.*, 32, pp. 115 – 124.
- KOMNINOU A. ET YARDLEY B.W. (1997): Fluid-rock interaction in the Rhine Graben: a thermodynamic model of the hydrothermal alteration observed in deep drilling. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 61, pp. 515 – 531.
- LANSON B. ET VELDE B. (1992) : Decomposition of X-ray diffraction patterns : a convenient way to describe complex diagenetic smectite-to-illite evolution. *Clays Clay Miner.*, 40, pp. 629 – 643.
- LEDESERT B., DUBOIS J., VELDE B., MEUNIER A., GENTER A. ET BADRI A. (1993A): Geometrical and fractal analysis of a three dimensional hydrothermal vein network in a fractured granite. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 56, pp. 267 – 280.
- LEDESERT B., DUBOIS J., GENTER A. ET MEUNIER A. (1993B): Fractal analysis of fracture applied to Soultz-sous-Forêts Hot Dry Rock geothermal program. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 57, pp. 1-17.
- LEDESERT B., JOFFRE J., AMBLES A., SARDINI P., GENTER A. ET MEUNIER A. (1996) : Organic matter in the Soultz HDR granite thermal exchanger (France) : natural tracers of fluid circulations between the basement and its sedimentary cover. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 70, pp. 235 – 253.

- LIPPMANN F. (1977) : The solubility products of complex minerals, mixed crystals and three layer clay minerals. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 130, pp. 287 – 309.
- LIPPMANN F. (1979) : Stabilitätsbeziehungen der tonminerale. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 136, pp. 243 – 263.
- LIPPMANN (1981) : The thermodynamic status of clay minerals. In: *Proc. Int. Clay Conf.*, Bologne, Pavie 1981, édés Van Olphen H. et Veniale F. Elsevier, New York, pp. 475 – 485.
- MADE B. (1991): Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 308p.
- MADE B., CLEMENT A. ET FRITZ B. (1994a): Modelling mineral-solutions interactions: the thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Comput. Geosci.*, 20, pp. 1347-1363.
- MADE B., CLEMENT A. ET FRITZ B. (1994b): Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires : présentation du modèle géochimique KINDISP. *Rev. Inst. Fr. du Pétrole*, 49, pp. 569-602.
- MERCERON T., VIEILLARD PH., FOUILLAC A-M. ET MEUNIER A. (1992) : Hydrothermal alterations in the Echassières granitic cupola (Massif Central, France). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 112, pp. 279 – 292.
- MEUNIER A. ET VELDE B. (1989): Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite. *Am. Miner.*, 74, pp. 1106 – 1112.
- MILLOT G. (1963) : Géologie des argiles. Masson, Paris, 499p.
- MOLLER N. (1988): The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high temperature and concentration. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 52, pp. 821 – 837.
- NADEAU P. H., TAIT J. M., MCHARDY W. J. ET WILSON M. J. (1984) : Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particules. *Clay Miner.*, 19, pp. 67 – 76.
- NEWMAN A.C.D. (1987): The chemical constitution of clays. In: *Chemistry of clays and clay minerals*, Newman A.C.D., (Ed). Mineralogical Society Monograph, 6, pp. 1 – 128.
- NORRISH K. (1954): The swelling of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, 18, pp. 120 – 134.
- OELKERS E.H. ET HELGESON H.C. (1988): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: aqueous tracer diffusion coefficient of ions to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1, 63-85.
- PALMER D.A. ET WESOLOWSKI D.L. (1992) : Aluminium speciation and equilibria in aqueous solutions : II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solutions from 30 to 70°C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 56, pp. 1093 – 1111.
- PARRA T., VIDAL O. ET AGARD PH. (2002) : A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contrib. Mineral. Petr.*, 143, 6, pp. 706-732.
- PAUWELLS H., FOUILLAC C. ET CRIAUD A. (1992): Water-rock interactions during experiments within geothermal Hot Dry Rock borehole GPK-1, Soultz-sous-Forêts, Alsace, France. *Appl. Geochem.*, 7, pp. 243 – 255.
- PAUWELLS H., FOUILLAC C. ET FOUILLAC A.M. (1993) : Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the upper Rhine Graben: origin of compounds and water-rock interactions. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 57, pp. 2737 – 2749.
- PEARSON M.J. ET SMALL J.S. (1988): Illite-smectite diagenesis and paleotemperatures in northern North Sea quaternary to mesozoic shale sequences. *Clay Miner.*, 23, 109 – 132.
- PERRY E. ET HOWER J. (1970) : Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays Clay Miner.*, 18, pp. 165 – 177.
- PITZER K.S. (1973): Thermodynamics of electrolytes I: Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77, pp. 268 – 277.

- PITZER K.S. (1975): Thermodynamics of electrolytes V: Effects of higherorder electrostatics terms. *J. Solution. Chem.*, 4, pp. 249 – 265.
- PITZER K.S. (1979): Theory: ions reactions approach. In: Activity coefficients in electrolyte solutions. Pytkowicz R. (Eds), CRC Press (Ed.), pp. 157 – 208.
- PITZER K.S. ET KIM J. (1974): Thermodynamics of electrolytes IV: Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, pp. 5701 – 5707.
- PITZER K.S. ET MAYORGA G. (1973): Thermodynamics of electrolytes II: Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, 77, pp. 2300 – 2308.
- PITZER K.S. ET MAYORGA G. (1974): Thermodynamics of electrolytes III: Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Solution. Chem.*, 3, pp. 539 – 546.
- PITZER K.S., PEIPER J.C. ET BUSEY R.H. (1984) : Thermodynamics properties of aqueous sodium chloride solutions at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, pp. 1 – 102.
- POINSSOT C. (1998): Interactions solide/solution et transferts de matière dans un gradient de température. Application au confinement des déchets nucléaires de haute activité. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie et du Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, 400p.
- POINSSOT C., GOFFE B., MAGONTHIER M-C. ET TOULHOAT P. (1996): Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass: effects of a thermal gradient and of a chemical barrier. *Eur. J. Mineral.*, 8, pp. 533-548.
- POLLASTRO R.M. (1989): Clay minerals as geothermometers and indicators of thermal maturity – Application to basin history and hydrocarbon generation. *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 73, p. 1171.
- POLLASTRO R.M. (1993): Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocene to Mississippian age. *Clays Clay Miner.*, 41, pp. 119 – 133.
- PRIBNOW, FESCHE W. ET HÄGEDORN F. (1999): Heat Production and Temperature to 5 km Dpht at the HDR Site in Soultz-sous-Forêts. G.G.A. report, 17 p.
- PRICE K.L. ET MCDOWELL S.D. (1993): Illite/smectite geothermometry of the proterozoic Oronto group, midcontinent rift system. *Clays Clay Miner.*, 41, pp. 134 – 147.
- PUTHELA R.C. ET PITZER K.S. (1987): Thermodynamics of aqueous magnesium chloride, calcium chloride and strontium chloride at elevated temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 32, pp. 76 – 80.
- PYTTE A.M. ET REYNOLDS JR R.C. (1989): The thermal transformation of smectite to illite. In: Thermal history of sedimentary basins, édés Naeser N.D. et McCulloh T.H., Springer-Verlag, New-York, pp. 133-140.
- RANSOM B. ET HELGESON H.C. (1993): Compositional end members ans thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. *Clays Clay Miner.*, 41, pp. 537 – 550.
- RANSOM B. ET HELGESON H.C. (1994): A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *Am. J. Sci.*, 294, pp. 449 - 484.
- RANSOM B. ET HELGESON H.C. (1995): A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes; dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *Am. J. Sci.*, 295, pp. 245 - 281.
- REESMAN A. L. (1974): Aqueous dissolution studies of illite under ambient conditions. *Clays Clay Miner.*, 22, pp. 443 – 453.
- REN S.K., EGGLETON R.A. ET WALSH J.L. (1988): The formation of hydrothermal cookeite in the breccia pipes of the Ardlethan tin field, New South Wales, Australia. *Can. Mineral.*, 26, pp. 407 – 412.

- REYNOLDS R.C. (1985): NEWMOD © a computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layer clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, N.H. 03755, U.S.A.
- RIMSTIDT J.D. ET COLE D.R. (1983): Geothermal mineralization I: the mechanisms of formation of the Beowawe Nevada siliceous sinter deposits. *Am. J. Sci.*, 283, pp. 861-875.
- ROBERT CH. ET GOFFÉ B. (1993) : Zeolitisation of basalts in subaqueous freshwater settings : field observations and experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, pp. 3597 – 3612.
- ROUSTON R.C. ET KITTRICK J.A. (1971): Illite solubility. *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.*, 35, pp. 714 – 718.
- SARDINI P., LEDESERT B. ET TOUCHARD G. (1997) : Quantification of microscopic porous network by image analysis and measurements of permeability in the Soultz-sous-Forêts granite (Alsace, France). In *Fluid Flow and Transport in Rocks: Mechanisms and Effects* Jamtveit B. and Yardley B.W.D. (Eds) Chapman & Hall (Ed.), London, 319 p.
- SASS M.B., ROSENBERG P.E. ET KITTRICK J.A. (1987): The stability of illite/smectite during diagenesis: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, pp. 2103 – 2115.
- SATO T., WATANABE T. ET OTSUKA (1992): Effects of layer charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay. Miner.*, 40, pp. 103 – 113.
- SCHNAEBELE R. (1948): Monographie géologique du champ pétrolifère de Pêchebron. *Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine*, 7, 254 p.
- SCHOTT J. (1973): Contribution à l'étude de la thermodiffusion dans les milieux poreux. Applications aux possibilités de concentrations naturelles. Thèse Doctorat d'Etat (Sciences), Université P. Sabatier, Toulouse.
- SITTLER C. (1972) : Le pétrole dans le département du Haut-Rhin. Bilan d'un siècle et demi de recherche et d'exploitation. *Sci. Geol. Bull.*, 25, pp. 151 – 161.
- SRODON J., MORGAN D.J., ESLINGER V.E., EBERL D.D. ET KARLINGER M.R. (1986): Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays Clay. Miner.*, 34, pp. 368 – 378.
- SRODON J., ELSASS F., MCHARDY W.J. ET MORGAN D.J. (1992): Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Miner.*, 27, pp. 137 – 158.
- STOESSEL R. K. (1981): Refinements in a site-mixing model for illites: local electrostatic balance and the quasi-chemical approximation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, pp. 1733-1741.
- STOESSEL R. K. (1984): Regular solution site-mixing for chlorites. *Clays Clay Miner.*, 32, pp. 205-212.
- STUMM W. (1992) : Chemistry of the solid-water interface, J. W. Sons (Ed), New-York, 1, 780p.
- SUQUET H., CALLE C. DE LA, ET PEZERAT H. (1975) : Swelling and structural organisation of saponite. *Clays and clay. Miner.*, 23, pp. 1 – 9.
- SURMA F. ET GÉRAUD Y. (2003) : Porosity and thermal conductivity of the Soultz-sous-Forêts Granite. *Pure Appl. Geophys.* 160, pp. 1125-1136.
- TARDY Y. ET DUPLAY J. (1994): Stability fields of smectites and illites including glauconites as a function of temperature and chemical composition. In : *Diagenesis IV* (K.H. Wolf and G.V. Chilingarian, eds), Elsevier, pp.95-132, *Dev. in Sedimentology*, 51, Amsterdam.
- TARDY Y. ET FRITZ B. (1981) : An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay Miner.*, 16, pp. 361 – 376.
- THOMPSON J.B. (1959): Local equilibrium in metasomatic processes. *Research in geochemistry*, 82, pp. 427 – 457.
- THORNTON E.C. ET SEYFRIED W.E. (1983) : Thermodiffusional transport in pelagic clays : implications for nuclear waste disposal in geological media. *Science*, 20, 1156 – 1158.
- TROTET F., VIDAL O. ET JOLIVET L. (2001): Exhumation of Syros and Sifnos metamorphic rocks (Cyclades, Greece); new constraints on the P-T paths. *Eur. J. Mineral.*, 13; 5, pp. 901-920.

- TUTTLE O.F. (1949) : Two pressure vessels for silicate water studies. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 60, pp. 1727- 1729.
- VAN OLPHEN H. (1987): Dispersion and flocculation. Dans: *Chemistry of clays and clay minerals*, NEWMAN A.C.D. éd. Mineralogical Society Monograph, 6, pp. 203 – 224.
- VELDE B. ET VASSEUR G. (1992): Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *Am. Mineral.*, 77, pp. 967 – 976.
- VIDAL O. (1997): Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite and clays in a thermal gradient. *Eur. J. Mineral.*, 9, pp. 123-140.
- VIDAL O. ET DURIN L. (1999) : Aluminium mass transfert and diffusion in water at 400 - 550°C, 2 kbar in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system driven by a thermal gradient or by a variation of temperature with time. *Mineral. Mag*, 63, pp. 633 – 647.
- VIDAL O. ET PARRA T. (2000) : Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, pp. 139 - 161.
- VIDAL O., PARRA T. ET TROTET F. (2001) : A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorites using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 degrees to 600 degrees C, 1 to 25 kb range. *Am. J. Sci.*, 6, 557 – 592.
- VILLEMIN T. et BERGERAT F. (1987) : L'évolution du Fossé Rhénan au cours du Cénozoïque : un bilan de la déformation et des effets thermiques de l'extension. *B. Soc. Geol. Fr.*, 8, III-2, pp. 245 – 255.
- WALSHE J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol*, 81, pp. 681 – 703.
- WEAVER C.E. (1965): Potassium content of illite. *Science*, 147, pp. 603 – 605.
- WEAVER C.E. ET POLLARD L.D. (1975): The chemistry of clays minerals. *Developments in sedimentology*, 15, Elsevier, Amsterdam, 213 p.
- WESOLOWSKI D.J. (1992): Aluminium speciation and equilibria in aqueous solutions: I. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al(OH)₄ from 0 to 100°C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 56, pp. 1065 – 1091.

ANNEXES

**ANALYSES CHIMIQUES SEMI-QUANTITATIVES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À
BALAYAGE**

Analyses Expérience 1: Silice point froid; clinocllore point chaud										
Bout 1 (PF)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Al/Mg	% Na+K+Ca+Cl
11a	21,72	10,81	3,5	2,009	6,206	0,41			3,09	1,037
11b	31,52	16,08	1,31	1,960					12,27	0,000
11c	21,3	10,1	5,28	2,109	4,034	0,14			1,91	0,361
11d	21,15	5,39	11,43	3,924	1,850	0,11			0,47	0,285
11e	28,35	1,05	5,99		4,733	0,17			0,18	0,476
11f	23,27	11,07	1,08	2,102		0,18			10,25	0,393
11g	28,42	3,73	19,03	7,619	1,493	0,44			0,20	0,849
11h	30,72	3,18	16,78	9,660	1,831	0,32			0,19	0,625
11i	22,47	10,95	1,15	2,052		0,03	0,39	1,65	9,52	4,484
11k	20,8	3,54	13,93	5,876	1,493	0		0,58	0,25	1,483
11l	24,42	9,57	1,1	2,552		0,2	0,15	0	8,70	0,793

Bout 2	% atomique						
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	% Na+K+Ca+Cl
12a	18,09	6,23	18,21	2,904	0,993		0,000
12b	20,67	3,81	18,69	5,425	1,106		0,000
12c	22,84	3,7	11,12	6,173	2,054		0,000
12d	20,08	3,2	15,88	6,275	1,264		0,000
12e	22,31	2,96	12,84	7,537	1,738		0,000
12f	21,84	2,66	13,91	8,211	1,570		0,000
12g	22,77	2,43	12,81	9,370	1,778		0,000
12h	24,26	1,63	11,57	14,883	2,097		0,000
12h (avec ca)	24,13	1,59	11,55	15,176	2,089	0,28	0,746
12hbis	21,59	2,25	14,65	9,596	1,474	0,15	0,388
12i	27,27	1,28	7,21	21,305	3,782	0,28	0,777

12j	19,91	3,94	19,31	5,053	1,031	0,87	1,976
12jbis	24,69	1,46	10,96	16,911	2,253	0,35	0,934
12k	20,59	2,62	15,53	7,859	1,326	0,31	0,794
12kbis	20,19	2,44	16,49	8,275	1,224	0,17	0,433
12l	27,8	0,69	7,29	40,290	3,813	0,14	0,390
12lbis	19,93	3,09	15,93	6,450	1,251	0,32	0,815

Bout 3										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Cl	% Na+K+Ca+Cl
13b	21,96	2,12	12,7	10,358	1,729	0,16	0,72	1,25	0,15	5,837
13c	23,33	1,75	10,28	13,331	2,269	0,37	0,89	1,64	0,55	8,889
13d	22,42	2,43	12,32	9,226	1,820	0,12	0,17	0,83	0,3	3,680
13e	21,18	2,09	15,02	10,134	1,410	0,23	0,09	0,35	0,06	1,871
13ebis	20,68	2,55	14,89	8,110	1,389	0,45	0,1	0,42	0,11	2,755
13f	21,38	2,64	13,78	8,098	1,552	0,09	0,04	0,93	0,08	2,928
13g	19,85	2,88	15,89	6,892	1,249	0,29	0	0,47	0	1,930

Bout 4										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Na+K+Ca+Fe	
14a	21,51	2,35	13,24	9,153	1,625	0,09	0,99	0,97	5,236	
14b	21,51	2,63	13,25	8,179	1,623	0,18	0,8	0,56	3,956	
14c	21,47	2,75	12,32	7,807	1,743	0,28	1,33	0,69	5,922	
14d	21,21	2,43	14,34	8,728	1,479	0,21	0,04	0,46	1,835	
14e	22,54	2,1	12,66	10,733	1,780	0,52	0,13	0,38	2,687	
14f1	23,55	1,99	11,7	11,834	2,013	0,24	0	0,35	1,560	
14f2	22,47	2,42	12,91	9,285	1,741	0,36	0	0	0,943	
14f3	21,36	2,56	14,01	8,344	1,525	0,27	0	0,5	1,990	
14f4	22,07	2,42	13,2	9,120	1,672	0,32	0,04	0	0,946	
14f5	20,47	2,68	15,06	7,638	1,359	0,34	0,06	0,48	2,251	

ANNEXES

14f6	21,89	2,47	13,67	8,862	1,601	0,4	0	0	1,041
14g	21,28	2,89	13,81	7,363	1,541	0,49	0	0	1,274
14h	32,99	0	0,12			0	0	0,14	0,421

Bout 5 (PC)										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Mg/Al	% Na+K+Ca+Cl
15a	22,48	1,69	13,16		1,708	0,48	0,33	0,37	7,787	3,064
15b	20	2,99	15,5	6,689	1,290	0,41	0,06	0,4	5,184	2,210
15c	21,3	2,35	14,4	9,064	1,479	0,24	0,23	0,4	6,128	2,235
15d	20,6	2,81	14,22	7,331	1,449	0,33	0,17	1,2	5,06	4,322
15e	20,88	2,36	15	8,847	1,392	0,41	0	0,42	6,356	2,124
15f	20,12	2,31	16,3	8,710	1,234	0,32	0	0,42	7,056	1,875
15g	24,46	1,64	10,47	14,915	2,336	0,31	0,17	0,47	6,384	2,532
15gb	21,05	2,37	14,94	8,882	1,409	0,18	0,14	0,39	6,304	1,817
15h	21,76	2,44	13,52	8,918	1,609	0,5	0	0,39	5,541	2,305

Analyses Expérience 2: Silice point froid; clinocllore point chaud										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
21a	21,13	12,49	1,12	1,692	18,866	0,25	0,15	1,29	0,1	4,900
21b	21,13	13,09	1,13	1,614	18,699	0,13	0	0,76	0,09	2,697
21c	21,39	12,78	0,98	1,674	21,827	0,19	0	0,87	0,09	3,168
21d	20,83	13,41	1,28	1,553	16,273	0,1	0	0,8	0	2,471
21e	21,41	13,11	0,85	1,633	25,188	0,44	0,1	0,58	0	3,069
21ghaut	21,82	12,71	0,56	1,717	38,964	0,29	0,1	0,36	0,15	2,501
21gqtz	32,97	0,1	0,11			0	0	0,3	0	1,523
21gphyl	23,25	10,44	0,92	2,227	25,272	0,19	0	0,97	0	3,243
21j	22,27	12,42	0,63	1,793	35,349	0,21	0	0	0,18	1,092

21l	21,860	11,820	1,150	1,849	19,009	0,14	0	1,2	0,19	4,208
21lbis	21,17	12,54	1,14	1,688	18,570	0,21	0,04	1,4	0,06	4,677

Bout 2		% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
22c	22,48	11,57	0,84	1,943	26,762	0,17	0,13	0,69	0,15	3,164
22d	22,63	11,68	0,63	1,938	35,921	0,16	0	0,88	0	2,890
22e	21,66	12,65	0,87	1,712	24,897	0,24	0	0,68	0	2,548
22f	21,86	12,22	0,73	1,789	29,945	0,34	0	0,81	0	3,198

Bout 3		% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
23a	32,75	0,16	0,11	204,688		0	0,05	0,61	0	1,960
23b	27,97	4,46	0,57	6,271		0	0,06	1,52	0,41	5,687
23csi	28,26	4,64	0,2	6,091	141,300	0,04	0	1,57	0,27	5,374
23d2	20,65	13,3	0,95	1,553	21,737	0,17	0,07	1,47	0	4,671
23e	21,17	13,13	0,72	1,612	29,403	0,51	0	0	0,19	1,960

Bout 4		% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Cl
24a	18,84	4,38	15,4	4,301	1,223	0,26	0	0,53	0,16	2,401
24b	21,46	4,24	11,39	5,061	1,884	0,28	0	0,66	0,28	3,185
24c	19,22	4,75	14,14	4,046	1,359	0,27	0	0,88	0,14	3,274
24d	19,18	5,11	13,16	3,753	1,457	0,15	0,11	1,93	0	5,525

Bout 5 (PC)		% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Cl
25a	19,19	4,96	14,41	3,869	1,332	0,25	0	0,3	0,09	1,633

ANNEXES

25b	22,94	3,64	10,7	6,302	2,144	0,27	0,1	0	0	0,983
25bbis	18,53	5,42	14,54	3,419	1,274	0,18	0,05	0,5	0,11	2,136
25c	31,89	0,72	0,92	44,292	34,663	0	0,18	0	0,17	1,033
25e	25,27	2,65	8,41	9,536	3,005	0,15	0	0	0,18	0,900

Analyses Expérience 3: Clinochlore point chaud; kaolin point froid

Bout 1 (PF)	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
31a	12,08	24,68	0,43	0,489	28,093	0,21	0,14	0,37	0,554
31b	16,81	17,32	2,67	0,971	6,296	0,33	0,18	0	0,884
31bglob	16,7	18,18	1,62	0,919	10,309	0,55	0,08	0	1,481
31bcoin	15,4	18,79	2,33	0,820	6,609	0,63	0,11	0,49	1,669
31bcreux	17,66	18,57	0	0,951		0,05	0	0,32	0,137
31c	23,03	11,25	0,72	2,047	31,986	0,67	0	0	1,878
31d	17,87	17,98	0,18	0,994	99,278	0	0,17	0,56	0,000
31apart	17,03	19,12	0,13	0,891	131,000	0	0,07	0,49	0,000

Bout 2	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
32a	13,32	21,34	0,59	0,624	22,576	0,2	0,28	0,74	0,548
32b	11,8	23,18	0,79	0,509	14,937	0,39	0,08	0,59	1,059
32bhaut	17,17	17,75	0,77	0,967	22,299	0,34	0,12	0,43	0,929
32c	16,32	16,37	3,67	0,997	4,447	0,4	0,12	0	1,085

Bout 3	% atomique								
---------------	------------	--	--	--	--	--	--	--	--

N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
33a	17,31	14,78	3,42	1,171	5,061	0,29	0	0,34	0,802
33b	16,74	15,29	4,51	1,095	3,712	0,33	0,08	0,3	0,886
33c	10,21	25,52	0,3	0,400	34,033	0,12	0,26	0,46	0,325
33d	16,03	14,8	3,44	1,083	4,660	0,35	0,04	0,54	0,994

Bout 4									
% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
34a	10,59	24,95	0,62	0,424	17,081	0,24	0,14	0,68	0,645
34b	16,49	15,81	4,13	1,043	3,993	0,31	0,17	0,59	0,827
34c	16,12	16,55	3,42	0,974	4,713	0,3	0,03	0	0,824
34d	11,35	22,94	1,06	0,495	10,708	0,39	0,09	0,46	1,075
34e	13,43	12,18	14,11	1,103	0,952	0,09	0	0	0,226
34f	16,22	16,77	3,11	0,967	5,215	0,52	0,13	0	1,415
34g	13,68	7,97	19,04	1,716	0,718	0,1	0,07	0,43	0,242

Bout 5 (PC)									
% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
35a	16,41	17,2	3	0,954	5,470	0,45	0	0,58	1,196
35afond	16,39	17,49	2,57	0,937	6,377	0,38	0,1	0,71	1,010
35b	15,67	17,49	3,69	0,896	4,247	0,6	0	0,47	1,582
35c	15,15	18,61	2,65	0,814	5,717	0,39	0,04	1,24	1,024
35d	16,34	18,16	1,68	0,900	9,726	0,45	0,05	0,82	1,200
35e	17,12	16,3	3,09	1,050	5,540	0,4	0	0,61	1,066

Analyses Expérience 4: Clinocllore point froid; kaolin point chaud									
Bout 1 (PF)	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
41a	15,72	20,37	0,7	0,772	22,457	0,16	0	0,14	0,431
41b	16,84	19,41	0,36	0,868	46,778	0,12	0	0	0,327
41d	11,35	25	0,98	0,454	11,582	0,21	0	0,7	0,549
41e	7,99	29,77	0,17	0,268	47,000	0,17	0,11	0,5	0,439
41f	17,21	18,76	0,5	0,917	34,420	0	0	0,31	0,000

Bout 2	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
42a	15,04	18,07	2,52	0,832	5,968	0,34	0,12	0,39	0,932
42b	11,9	23,22	0,77	0,512	15,455	0,31	0,12	0,62	0,839
42c	15,29	8,49	15,47	1,801	0,988	0,19	0,1	0,64	0,473
42d	10,02	26,7	0,38	0,375	26,368	0,2	0,14	0,72	0,524
42e	15,13	7,09	15,82	2,134	0,956	0,16	0,61	2,69	0,386

Bout 3	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
43a	12,51	12,71	12,45	0,984	1,005	0,21	0,08	0,2	0,550
43b	12,73	11,65	15,11	1,093	0,842	0,12	0,06	0,36	0,300

Bout 4									
	% atomique								
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	% Ca
44a	10,38	24,44	1,14	0,425	9,105	0,08	0,31	0,88	0,215
44b	11,7	12,97	13,83	0,902	0,846	0,09	0,11	0,38	0,230

Bout 5 (PC)										
	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Ca+Fe
45a	12,09	14,12	11,17	0,856	1,082	0,11	0,06	0,5	0,99	2,818
45b	12,16	13,93	11,3	0,873	1,076	0,14	0	0,36	1,13	3,255
45g	12,13	14,32	10,84	0,847	1,119	0,13	0,11	0	1,44	4,029
45h	12,15	14,87	10,81	0,817	1,124	0,04	0,07	0,49	1,03	2,712
45hbis	12,5	14,85	10,46	0,842	1,195	0,08	0,16	0,37	0,99	2,715
45k	17,58	18,3	0,18	0,961	97,667	0,15	0	0,29	0,08	0,629
45l	12,31	14,01	11,37	0,879	1,083	0,17	0,13	0,43	1,06	3,116
45m	12,21	14,22	11,23	0,859	1,087	0,17	0,09	0,46	1,04	3,070

Analyses Expérience 5: Clinocllore point chaud; muscovite point froid										
Bout 1 (PF) Potassium										
	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Ca+Fe
51a	15,82	18,17	3,73	0,871	4,241	0,14	0,22	0,53	0	1,735
51b	11,11	24,92	2,64	0,446	4,208	0	0	0,18	0,06	0,617
51c	16,83	17,36	3,56	0,969	4,728	0,16	0	0,3	0	1,204
51d	12,55	22,7	3,08	0,553	4,075	0,1	0	0,54	0	1,642
51e	14,38	20,65	2,94	0,696	4,891	0,21	0	0,16	0	0,965
51f	33,08	0,2	0,13			0,04	0	0	0	0,120
51gfond	17,95	15,75	3,41	1,140	5,264	0,08	0,32	0,56	0	1,681
51gep	16,29	17,36	4,42	0,938	3,686	0,14	0	0,35	0	1,271

ANNEXES

51gal	9,55	26,93	2,16	0,355	4,421	0,18	0	0,21	0	0,999
51grd	16,02	17,41	5	0,920	3,204	0,17	0	0,38	0	1,411
51gplq	14,3	20,16	4,17	0,709	3,429	0,09	0	0,17	0	0,669
51ggros	16,01	18,34	3,93	0,873	4,074	0,11	0	0	0	0,287
51gprs	7,81	29,22	1,71	0,267	4,567	0,08	0	0,28	0	0,921
51h	14,67	19,42	4,82	0,755	3,044	0,11	0	0	0	0,282
51i	7,79	29,16	2,19	0,267	3,557	0	0	0	0,18	0,458

Bout 2 (Potassium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
52a	18,13	15,77	3,75	1,150	4,835	0	0	0,37	0	0,973
52b	15,44	16,43	8	0,940	1,930	0	0	0,41	0	1,018
52c	15,63	18,31	4,88	0,854	3,203	0	0	0	0	0,000
52d	16,68	16,87	5,04	0,989	3,310	0,12	0	0	0	0,310

Bout 4 (Magnésium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
54a	12,2	9,15	19,48	1,333	0,626	0	0,24	0,72	0	2,297
54b	12,66	8,76	19,56	1,445	0,647	0	0,39	0	0	0,943
54d	13,03	8,7	19,4	1,498	0,672	0,06	0,18	0	0	0,580

Bout 4 (Potassium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+K+Ca
54c	16,87	16,63	4,45	1,014	3,791	0	0,37	0	0,06	1,120

Bout 5 (PC) Magnésium										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
55a	13	14,43	12,01	0,901	1,082	0,07	0,12	0,26	0,08	1,326
55c	15,38	8,58	14,65	1,793	1,050	0,11	1,76	0	0,11	4,878

Bout 5 (PC) Potassium										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
55b	16,78	16,46	4,86	1,019	3,453	0,23	0,3	0,12	0	1,677
55d	17,04	16,49	4,75	1,033	3,587	0,18	0	0	0	0,468
55f	17,35	16,34	3,94	1,062	4,404	0	0,45	0,19	0	1,672

Analyses Expérience 6: Clinocllore point froid; muscovite point chaud										
Bout 1 (PF)										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+Fe+Ca
61a	14,83	8,83	15,77	1,680	0,940	0,43	0,29	0,38	0	1,999

ANNEXES

61b	11,24	12,61	16,66	0,891	0,675	0,07	0,08	0,51	0,16	1,790
61d	14,15	14,63	8,07	0,967	1,753	0,5	2,35	0	0,12	1,557
61e	13,03	12,94	12,48	1,007	1,044	0,47	1,31	0	0,28	1,851
61f	12,01	11,47	17,25	1,047	0,696	0,17	0,2	0	0,07	1,069
61g	11,18	13,5	16,2	0,828	0,690	0,15	0	0	0	0,366
61gbis	12,5	13,83	13,21	0,904	0,946	0,24	0,68	0	0	0,593
61h	12,03	11,06	17,08	1,088	0,704	0,25	0	0	0,1	0,864
61hsmec	11,6	12,32	17,12	0,942	0,678	0,09	0	0	0	0,219
61i	15,69	17,79	0	0,882		0,24	5,03	0,22	0,07	1,358
61j	11,7	12,28	16,81	0,953	0,696	0,19	0,14	0	0	0,803

Bout 2 (Magnésium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
62a	14,24	11,66	13,11	1,221	1,086	0,2	0,74	0,27	0	3,008
62d	2,31	36,77	0,19	0,063	12,158	0,11	0,04	0,31	0	1,158
62f	2,55	35,7	0,4	0,071	6,375	0,12	0,15	0,8	0,26	3,327

Bout 2 (Potassium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+K+Ca
62b	7,55	28,68	1,23	0,263	6,138	0,8	0,58	0,7	0	5,260
62c	15	19,22	3,39	0,780	4,425	0,92	0	0	0	2,388
62e	16,34	17,52	4,56	0,933	3,583	0,17	0	0	0	0,441

Bout 3 (Magnésium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
63b	13,03	12,23	14,97	1,065	0,870	0,16	0,07	0	0	0,568
63c	12,08	11,95	16,54	1,011	0,730	0,11	0,14	0,26	0	1,241
63d	12,56	12,17	14,93	1,032	0,841	0,14	0,3	0,36	0,3	2,699

63f	12,48	12,43	15,21	1,004	0,821	0,19	0,46	0	0	1,594
63i	12,48	11,23	16,72	1,111	0,746	0,34	0	0,23	0	1,390
63j	12,19	11,98	16,49	1,018	0,739	0,13	0,15	0	0	0,684
Bout 3 (Potassium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+K+Ca
63a	16,26	17,2	4,29	0,945	3,790	0,21	0,48	0,28	0	2,505
63e	15,82	17,66	4,12	0,896	3,840	0,17	0,6	0,46	0	3,168
63g	14,98	18,19	4,38	0,824	3,420	0,82	0,43	0	0,2	3,718

Bout 4 (Magnésium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+K+Ca+Fe
64a	12,15	12,32	15,87	0,986	0,766	0,18	0,27	0	0,1	1,345
64d	12,23	12,4	15,59	0,986	0,784	0,17	0,27	0,25	0	1,687
64d1	12,1	11,93	16,14	1,014	0,750	0,21	0,31	0,47	0	2,405
64d2	12,14	12,76	14,94	0,951	0,813	0,08	0,42	0,67	0	2,853
64d3	11,88	12,43	15,92	0,956	0,746	0,16	0,33	0,42	0	2,212
64d4	12,63	11,57	15,53	1,092	0,813	0,12	0,48	0,62	0,09	3,192
64f	14,22	8,34	17,63	1,705	0,807	0,06	0,09	0,65	0	1,952
Bout 4 (Potassium)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+K+Ca
64b	15,84	17,37	4,91	0,912	3,226	0,32	0,25	0,36	0	2,382
64c	4,77	32,41	1,27	0,147	3,756	0,84	0	0,58	0,09	3,779
64e	15,47	18,11	3,93	0,854	3,936	0,84	0,17	0,26	0	3,275
64g	3,19	35,74	0,15	0,089	21,267	0,08	0	0,35	0,06	1,238

Bout 5 (PC)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/Mg	Ca	K	Na	Fe	% Na+Fe+Ca
65a	12,09	14,12	11,17	0,856	1,082	0,11	0,06	0,5	0,99	1,603

ANNEXES

65b	12,16	13,93	11,3	0,873	1,076	0,14	0	0,36	1,13	1,320
65c	12,1	13,61	10,65	0,889	1,136	0	0,28	0,38	1,14	1,026
65eplat	12,13	14,32	10,84	0,847	1,119	0,13	0,11	0	1,44	0,346
65eal	12,15	14,87	10,81	0,817	1,124	0,04	0,07	0,49	1,03	1,379
65emg	12,5	14,85	10,46	0,842	1,195	0,08	0,16	0,37	0,99	1,171

Analyses Expérience7: Silice point froid; muscovite point chaud

Bout 1 (PF)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	Na+Mg+Ca+Fe
71a	22,04	12,01	0,88	1,835	10,804	0,08	0,23	1,16	0,07	4,223
71b	23,86	10,55	0,73	2,262	12,363	0	0	1,2	0	3,302
71c	21,6	12,84	0,93	1,682	10,854	0,06	0	1,06	0	3,069
71g	22,78	11,29	0,8	2,018	10,796	0,05	0	1,31	0,07	3,939
71h	21,69	12,48	1,08	1,738	8,711	0	0	1,41	0	3,846

Bout 2	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
72a	32,9	0,32	0,17	102,813	193,529	0	0	0	0,09	0,269
72b	22,34	11,23	1,31	1,989	8,305	0,26	0	1,38	0,15	4,881
72c	21,64	12,28	1,27	1,762	7,927	0,14	0	1,46	0	4,349

Bout 3	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
73c	21,46	11,15	1,68	1,925	6,483	0,93	0	1,63	0,21	7,474

Bout 4	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe

74a	32,47	0,67	0	48,463	101,469	0	0,21	0,32	0	1,574
74b	17,59	18,1	0,33	0,972	31,982	0	0	0,22	0,17	1,071
74c	17,01	18,13	0,44	0,938	13,186	0	0	0,85	0,39	3,368
74cgen	17,18	17,55	0,63	0,979	10,805	0,04	0	0,96	0,29	3,520

Analyses Expérience 8: Muscovite point froid; silice point chaud										
Bout 1 (PF)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
81a	21,31	13,43	0	1,587	16,267	0,14	1,08	0,23	0,1	1,295
81b	22,1	12,64	0	1,748	17,000	0,08	0,73	0,57	0	1,800
81c	24,58	9,74	0	2,524	22,759	0,15	0,68	0,4	0	1,547
81d	21,48	12,93	0	1,661	10,740	0,12	1,04	0,96	0	2,956
81ea	20,48	14,06	0	1,457	5,057	0	3,62	0,43	0	1,114
81eb	21,47	13,28	0	1,617	14,705	0,09	1,3	0,16	0	0,689
81ec	21,53	13,42	0	1,604	17,224	0	0,98	0,27	0	0,746
81ed	21,22	13,3	0	1,595	11,110	0,12	1,3	0,61	0	1,997
81f	7,72	30,17	0	0,256	10,432	0,08	0,35	0,39	0,07	1,392
81ga	19,74	14,5	0	1,361	6,975	0,04	2,46	0,37	0,09	1,344
81gb	19,26	14,83	0	1,299	5,698	0,04	3,03	0,35	0	1,040
81gc	22,02	11,93	0	1,846	8,373	0,08	1,98	0,65	0	1,991
81gd	21,55	12,69	0	1,698	9,170	0,06	2,03	0,32	0	1,037
81ge	21,27	13,52	0	1,573	13,902	0,05	1,02	0,51	0	1,540
81gf	19,66	14,25	0	1,380	5,851	0,09	2,95	0,41	0,07	1,523
81gg	20,49	13,36	0	1,534	5,523	0	3,38	0,33	0	0,879
81ha	22,04	12,3	0,17	1,792	12,740	0	1,01	0,72	0,07	2,644
81hb	19,69	13,97	0,16	1,409	5,195	0	3,79	0	0	0,425
81hc	21,37	13,2	0	1,619	11,807	0,1	1,16	0,65	0	2,056
81ia	23,68	10,36	0	2,286	13,531	0,05	1,75	0	0,13	0,500

ANNEXES

81ib	27,98	5,16	0	5,422	13,990	0,09	1,63	0,37	0	1,306
81ic	27,69	5,16	0,14	5,366	11,884	0,12	1,82	0,51	0	2,173
81id	26,07	6,96	0	3,746	10,728	0,18	1,92	0,51	0,15	2,347
81ie	24,98	8,31	0	3,006	11,512	0,35	1,5	0,67	0,13	3,200
81j	30,3	3,56	0,1	8,511		0	0	0	0	0,294

Bout 2	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
82a	21,69	13,04	0,58	1,663	19,541	0	0	0,53	0,1	1,753

Bout 3	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
83a	23,13	10,78	2,06	2,146	11,228	0	0	0	0	0,000
83b	23,16	10,64	1,5	2,177	36,188	0,19	0	0,64	0	2,297
83c	21,27	12,2	2,92	1,743	5,843	0	0	0,72	0	1,940
83d	21,53	12,78	1,5	1,685	26,913	0	0	0,8	0	2,185
83e	22,09	12,67	0,86	1,743	18,720	0	0	0,32	0	0,890

Bout 4	% atomique									
N° analyse	Si	Al	K	Si/Al	Si/K	Ca	Mg	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
84a1	30,32	2,19	1,62	13,845	14,790	0	0	0,43	0,13	1,614
84a2	26,52	5,92	2,04	4,480	8,527	0,11	0,17	1,07	0	3,768
84b1	29,24	3,89	0,83	7,517	21,343	0	0,24	0,54	0	2,245
84b2	29,11	4,06	1,19	7,170	20,357	0	0	0,24	0,06	0,866
84c	20	13,7	3,32	1,460	5,208	0	0	0,52	0	1,385
84d1	19,44	14,21	3,4	1,368	4,741	0	0	0,7	0	1,854
84d2	29,19	4,4	0,96	6,634	30,406	0	0	0	0	0,000
84d3	19,59	14	2,96	1,399	4,709	0	0	1,2	0	3,179

84d4	21,07	11,99	2,26	1,757	6,215	0	0,36	1,13	0,2	4,566
------	-------	-------	------	-------	-------	---	------	------	-----	-------

Bout 5 (PC)										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
85a	18,4	15,25	0,17	1,207	4,455	0	3,31	0,82	0,06	2,762
85b	17,98	15,44	0,15	1,165	3,858	0,1	4,1	0,56	0	2,113
85ea	21,23	12,12	0	1,752	5,543	0	3,53	0,3	0,1	1,073
85eb	18,83	14,99	0	1,256	4,696	0	3,4	0,61	0	1,612
85ec	18,87	14,94	0	1,263	4,789	0	3,4	0,54	0,06	1,587
85g	18,65	14,55	0,27	1,282	4,258	0	3,26	1,12	0,22	4,229
85h	24,85	8,95	0	2,777	12,876	0	1,63	0,3	0,07	1,034
85hboule	19,59	14,07	0	1,392	4,849	0	3,46	0,58	0	1,538
85hfond	28,97	4,48	0,19	6,467	28,970	0	0,73	0,27	0	1,328
85hbord	25,95	6,86	0,85	3,783	12,659	0,13	0,69	1,36	0	6,529
85k	28,16	5,33	0	5,283	19,421	0	1,45	0	0	0,000
85l	17,45	15,5	0	1,126	3,019	0,11	5,47	0,31	0	1,081

Analyses Expérience 9: Kaolin point froid; muscovite point chaud										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
91a	17,2	18,88	0	0,911	45,26	0,26	0,38	0	0,25	1,379
91b	17,68	18,34	0	0,964		0	0,05	0,69	0	1,877
91c	17,87	17,86	0	1,001		0	0	0,91	0,15	2,881
91dpt	19,43	16,33	0	1,190	149,46	0	0,13	0,46	0	1,265
91dht	21,69	12,78	0	1,697	30,55	0	0,71	1,03	0,16	3,272
91dmil	25,79	7,06	0	3,653	16,64	0	1,55	1,77	0	4,894
91f	18,26	17,86	0	1,022		0	0	0	0,23	0,633

Bout 2	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
92a	17,65	18,26	0	0,967	176,50	0,11	0,1	0,14	0,24	1,342
92b	18,2	17,76	0	1,025		0	0	0,46	0,07	1,452
92c	18,18	17,72	0	1,026	363,60	0,16	0,05	0,33	0,11	1,642
92d	17,73	17,06	0,26	1,039	253,29	0,1	0,07	0,59	0,32	3,515

Bout 3	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
93a	12,86	22,34	0,28	0,576	10,628	0	1,21	0,34	0	1,674
93b	11,6	23,79	0	0,488	14,872	0,08	0,78	0	0,18	0,714
932b2	13,48	21,53	0	0,626	25,923	0,05	0,52	0,26	0,25	1,552
93b3	12,61	21,7	0	0,581	15,962	0,23	0,79	0,35	0,27	2,364
93c	23	9,32	0	2,468	21,495	0,35	1,07	2,1	0	6,836
93d	11,27	23,34	0,21	0,483	11,049	0,07	1,02	0,8	0,17	3,389
93f	17,26	16,58	0	1,041	4,665	0,11	3,7	0	0,33	1,159

Bout 4	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
94a	15,95	17,81	0,18	0,896	29,537	0	0,54	0,6	0,23	2,860
94a2	16,3	17,99	0	0,906	23,971	0,06	0,68	0,25	0,06	1,047
94b	18,88	16,77	0	1,126	82,087	0	0,23	0,18	0,09	0,747
94c	16,44	16,86	0	0,975	16,606	0	0,99	0,3	0,54	2,391
94d	14,87	20,75	0	0,717	49,567	0	0,3	0	0,17	0,471
94f	8,97	22,06	0	0,407	7,938	0	1,13	0	0,93	2,811
94f2	11,86	23,7	0	0,500	53,909	0	0,22	0,26	0,21	1,297

94g	16,66	17,23	0	0,967	4,886	0	3,41	0,38	0	1,008
94g2	21,17	10,73	0	1,973	3,588	0	5,9	0	0	0,000
Bout 5 (PC)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
95a	24,39	9,47	0	2,576	26,802	0,21	0,91	0,76	0,08	2,931
95b	25,1	8,62	0	2,912	38,615	0,09	0,65	1,16	0,09	3,752
95c	16,4	19,27	0	0,851	20,000	0	0,82	0,37	0,34	1,909
95cau	20,08	14,66	0,63	1,370	44,622	0	0,45	0,89	0	4,141
95d	17,88	17,94	0	0,997	28,381	0	0,63	0,22	0,1	0,870
95e	18,16	17,91	0	1,014		0	0	0,3	0,12	1,151
95f	21,2	13,52	0	1,568	20,385	0,14	1,04	0,27	0,14	1,515

Analyses Expérience 10: Muscovite point froid; kaolin point chaud

Bout 1 (PF)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
101a	17,53	17,4	0,36	1,007	47,378	0,18	0,37	1,27	0,14	5,235
101ak	18,11	17,41	0	1,040	44,171	0,06	0,41	0,96	0	2,760
101c	18,72	15,86	0,2	1,180	14,857	0	1,26	0,98	0,16	3,604
101d	16,67	19,28	0	0,865	151,545	0	0,11	0,58	0,31	2,409
101f	9,35	27,73	0	0,337	9,842	0	0,95	0,33	0,28	1,579
101fht	9,45	27,79	0	0,340	8,438	0	1,12	0,34	0	0,879
101fphyl	11,89	25,11	0	0,474	18,873	0	0,63	0,4	0	1,052
101g	17,09	17,84	0	0,958	8,177	0	2,09	0,28	0,23	1,359
101h	12,79	22,92	0	0,558	6,767	0	1,89	0,64	0,21	2,211
101i	16,82	16,71	0	1,007	3,664	0,11	4,59	0,29	0,09	1,269
101k	10,56	26,78	0	0,394	20,706	0	0,51	0,16	0,16	0,838

Bout 2	% atomique									
---------------	-------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ANNEXES

N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	Na+Mg+Ca+Fe
102a	18	17,59	0,25	1,023	81,818	0,27	0,22	0	0,26	2,132
102b	11,9	25,17	0	0,473	24,286	0	0,49	0,43	0	1,132
102b2	9,28	27,97	0	0,332	20,174	0	0,46	0,56	0	1,463
102c	16,03	19,98	0	0,802	76,333	0	0,21	0	0,44	1,200
102d	16,21	15,85	0	1,023	3,486	0	4,65	0,63	0,54	3,089
102d2	18,96	14,18	0,99	1,337	9,159	0	2,07	1,14	0	5,704
102b3	9,56	27,75	0	0,345	30,839	0	0,31	0,39	0,1	1,286

Bout 3										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	Na+Mg+Ca+Fe
103a	6,65	31,22	0	0,213	15,833	0	0,42	0,64	0	1,644
103a2	8,94	28,76	0	0,311	19,867	0	0,45	0	0,09	0,235
103b	6,42	31,64	0	0,203	15,286	0	0,42	0,28	0,12	1,029
103b2	17,3	18,95	0	0,913	216,250	0	0,08	0,26	0,09	0,954
103c	16,6	17,15	0	0,968	4,109	0,14	4,04	0,34	0,19	1,742
103d	15,72	17,66	0	0,890	3,323	0,14	4,73	0,26	0,12	1,346
103k	18,57	14,89	0	1,247	5,414	0,08	3,43	0,68	0,11	2,304
103e	13,14	23,13	0	0,568	31,286	0	0,42	0,68	0,2	2,342
103k2	21,53	11,55	0	1,864	16,067	0,4	1,34	1,76	0,15	6,289

Bout 4										
% atomique										
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
104a	15,17	17	0	0,892	2,643	0,09	5,74	0,45	0,28	2,117
104b	6,34	31,74	0	0,200	18,114	0,06	0,35	0,42	0	1,234
104c	17,15	16,5	0	1,039	4,203	0,11	4,08	0,51	0	1,617
104c2	17,33	15,87	0	1,092	3,687	0,12	4,7	0,25	0,14	1,328

104b2	12,28	23,92	0,5	0,513	37,212	0	0,33	1	0	3,944
Bout 5 (PC)	% atomique									
N° analyse	Si	Al	Mg	Si/Al	Si/K	Ca	K	Na	Fe	% Na+Mg+Ca+Fe
105a	14,66	17,18	0	0,853	4,714	0,16	3,11	0,44	0,09	1,936
105c	18,05	17,65	0	1,023	60,167	0	0,3	0,55	0,12	1,827
105e	8,75	27,88	0	0,314	6,731	0	1,3	0,43	0	1,121
105ebis	10,18	25,13	0	0,405	10,830	0	0,94	0	0,21	0,576
105f	12,83	22,21	0	0,578	5,753	0,1	2,23	0,2	0,16	1,219
105fbis	11,75	23,16	0	0,507	4,835	0,08	2,43	0,31	0,19	1,530
105g	12,95	21,86	0	0,592	5,222	0,15	2,48	0,25	0,13	1,401
105h	13,99	19,92	0	0,702	4,909	0,07	2,85	0,81	0,11	2,623
105jhaut	15,11	16,67	0,85	0,906	3,624	0,58	4,17	2,6	0	3,577
105l	8,09	28,84	0	0,281	7,491	0,07	1,08	0,66	0,16	2,288
105m	15,22	18,99	0	0,801	5,322	0,13	2,86	0,95	0,12	3,136
105n	13,53	18,83	0	0,719	4,323	0,18	3,13	0,18	0,28	1,771

ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION
Données MET Expérience 1**Bout 1 PF**

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Na	3,88	0,00	0,00	0,00	0,00	3,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,31	3,96	7,61	7,32	3,86	4,80	4,40	4,83
Mg	36,27	12,80	33,34	30,46	2,47	33,35	0,00	36,51	3,92	5,24	2,96	3,44	29,83	7,26	34,56	32,46	34,01	37,68	35,86
Al	8,77	26,31	6,88	9,23	26,22	6,53	34,77	8,63	28,64	31,97	33,59	28,12	7,49	25,61	8,69	7,10	7,33	8,29	7,15
Si	51,08	59,30	59,78	60,31	71,30	56,45	63,23	54,86	67,44	60,52	61,28	56,57	58,72	52,47	46,97	56,58	52,47	49,63	52,16
K	0,00	1,59	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00	2,27	2,17	3,55	0,00	5,58	1,31	0,00	1,39	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,48	1,15	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Bout 5 (PC)

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,68	6,81	4,66	5,95
Mg	39,90	43,64	10,90	42,85	41,81	30,23	42,69	41,95	36,07	36,05	38,81	36,24	42,27
Al	6,75	6,97	3,54	7,53	8,72	5,94	6,53	6,28	6,63	6,40	6,28	5,99	5,93
Si	53,35	49,40	85,55	49,62	49,48	63,83	50,78	51,77	57,29	49,67	48,09	53,10	44,80
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,19	0,00	0,00	1,05
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Données MET Expérience 2

Bout 1 PF

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na	4,40	4,82	5,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,17	0,00	0,00	3,34	2,41
Mg	0,00	2,21	0,00	2,64	2,04	2,24	0,00	2,43	2,61	0,00	0,00	0,00	2,37
Al	27,69	33,28	30,44	30,31	29,35	24,52	2,33	18,94	24,61	31,79	5,41	10,42	26,39
Si	65,12	56,87	60,47	66,17	68,61	72,41	97,67	78,63	69,72	68,21	93,51	84,62	68,83
K	2,79	2,82	3,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,88	0,00	0,83	0,00	0,00	0,89	0,00	1,08	1,62	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Bout 5 PC

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na	4,40	4,82	5,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,17	0,00	0,00	3,34	2,41
Mg	0,00	2,21	0,00	2,64	2,04	2,24	0,00	2,43	2,61	0,00	0,00	0,00	2,37
Al	27,69	33,28	30,44	30,31	29,35	24,52	2,33	18,94	24,61	31,79	5,41	10,42	26,39
Si	65,12	56,87	60,47	66,17	68,61	72,41	97,67	78,63	69,72	68,21	93,51	84,62	68,83
K	2,79	2,82	3,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,88	0,00	0,83	0,00	0,00	0,89	0,00	1,08	1,62	0,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Données MET Expérience 3

Bout 5 PC

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Na	3,92	3,52	3,85	0,00	3,39	4,60	0,00	0,00	0,00	2,76	3,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,44	0,00
Mg	11,07	10,86	9,87	12,48	10,02	10,76	10,12	7,94	11,03	8,89	9,28	11,50	10,78	11,68	8,68	10,37	11,21	11,37	10,79	13,02	10,31
Al	39,80	35,70	34,07	38,93	38,58	35,66	38,27	30,08	39,89	36,69	39,78	41,27	41,77	33,79	27,81	35,58	35,82	35,48	33,73	37,43	42,84
Si	43,98	49,92	49,58	48,59	46,53	47,32	50,33	61,98	49,08	51,66	45,81	47,23	47,45	54,53	63,50	54,06	52,96	53,16	55,48	46,11	44,05
K	1,23	0,00	1,58	0,00	1,48	1,66	1,28	0,00	0,00	0,00	1,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,87
Ca	0,00	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Données MET Expérience 5

Bout 1 PF

% atomique	1	2	3	4	5	6	7
Na	3,94	9,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	39,96	73,54	41,81	42,76	57,49	43,26	42,83
Si	45,85	12,91	47,57	45,75	33,70	45,37	49,67
K	10,24	2,96	10,61	11,49	8,81	11,37	7,50
Ca	0,00	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Bout 5 PC

% atomique	1	2	3
Na	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00
Al	40,16	42,10	40,04
Si	48,91	49,27	48,72
K	10,93	8,63	11,24
Ca	0,00	0,00	0,00

Données MET Expérience 9

Bout 4

% atomique	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,08	0,00	0,00	0,00	0,00	3,73	0,00	0,00	2,75
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,62	0,00	0,00	0,00	0,00	1,71	0,00	1,91	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	52,97	37,98	50,50	46,46	45,24	41,88	42,74	46,25	74,56	47,86	68,83	60,68	58,69	33,94	52,19	52,03	59,00	30,04	65,40	55,91	58,09
Si	47,03	43,96	49,50	53,54	54,76	56,50	57,26	53,75	25,44	52,14	17,82	37,50	37,31	66,06	47,81	45,97	41,00	59,61	34,60	44,09	37,16
K	0,00	15,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,63	0,00	0,00	1,99
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	2,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	22	23	24	25	26	27	28	29													
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00													
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00													
Al	42,02	33,89	34,91	36,97	40,90	42,47	35,76	39,60													
Si	53,20	55,96	57,87	59,19	59,10	51,08	54,58	46,05													
K	4,78	10,15	7,22	3,84	0,00	6,45	9,66	14,35													
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00													

COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES STABLES CALCULÉES AVEC THERIAK-DOMINO PAR MINIMISATION D'ÉNERGIE.

Les numéros correspondent aux numéros inscrits dans les points des figures du chapitre 8.

points sur Fig.	T°C-Prl ou Kln/Musc	Association minérale	Proportion des différents pôles purs:				XH ₂ O
			MUSCISH	PRLISH	MUSCsec	PRLsec	
1	200-P/M=1/1	+qtz	0,453	0,421	0,046	0,079	0,874
2	(1)250-P/M=1/1	+qtz	0,185	0,222	0,075	0,516	0,407
3	(2)250-P/M=1/1	+qtz	0,188	0,051	0,716	0,043	0,239
4	(1)300-P/M=1/1	+qtz	0,020	0,032	0,055	0,891	0,052
5	(2)300-P/M=1/1	+qtz	0,021	0,005	0,922	0,052	0,026
6	200-p/M=1/50		0,473	0,016	0,507	0,003	0,489
7	250-P/M=1/50		0,170	0,011	0,811	0,008	0,181
8	300-P/M=1/50		0,019	0,002	0,961	0,017	0,021
9	200-P/M=200/1		0,005	0,825	0,000	0,170	0,830
10	250-P/M=200/1		0,004	0,275	0,000	0,719	0,279
15	300-P/M=200/1	+DOMB +qtz	0,017	0,033	0,043	0,907	0,050
11	200-k/M=1/1	+dsp	0,571	0,285	0,095	0,048	0,856
12	250-k/M=1/1	+dsp+kln	0,177	0,030	0,769	0,023	0,207
13	300-k/M=1/1	+domb+dsp	0,020	0,003	0,946	0,030	0,023
14	200-k/M=1/3	+dsp	0,665	0,125	0,192	0,017	0,790

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION RX DES CAPSULES DES EXPÉRIENCES DE LA PARTIE III, APRÈS EXPÉRIENCE.

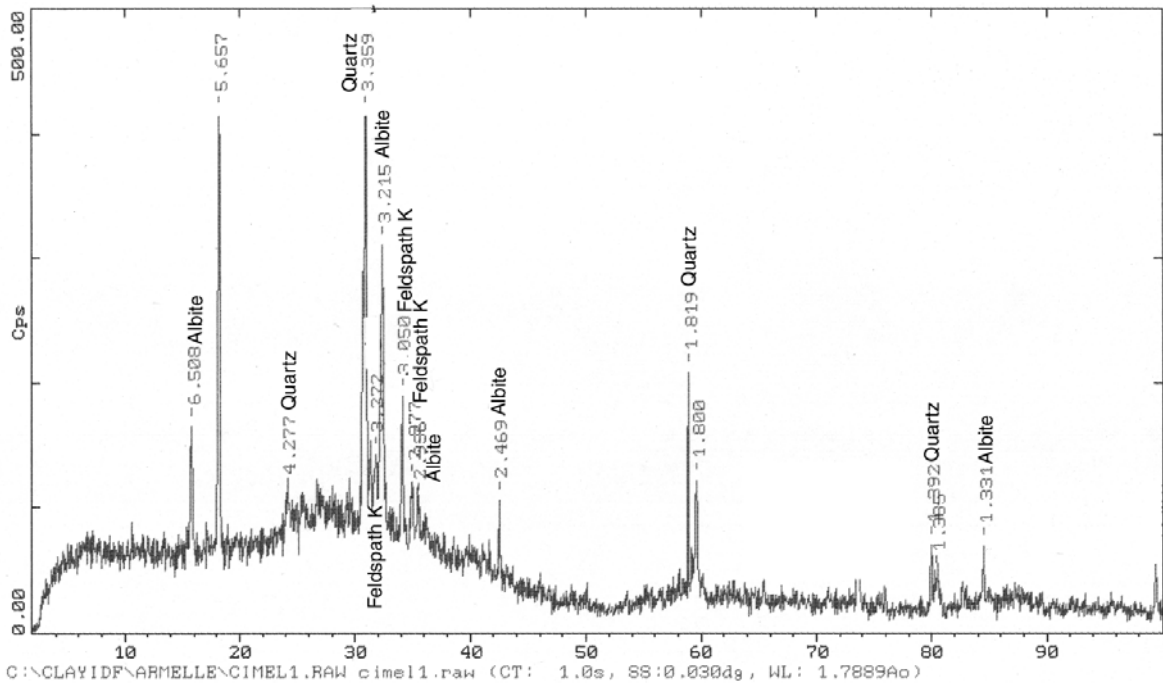


Figure 146 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 1 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz, l'albite et le feldspath potassique.

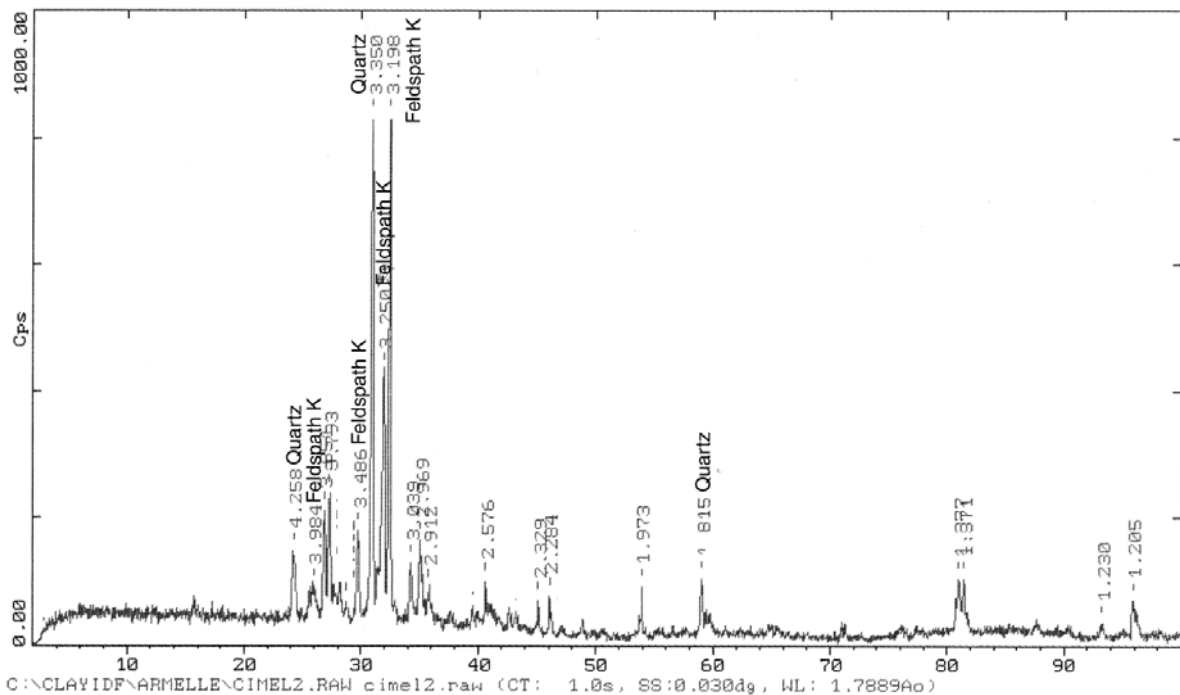


Figure 147 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 2 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz et le feldspath potassique.

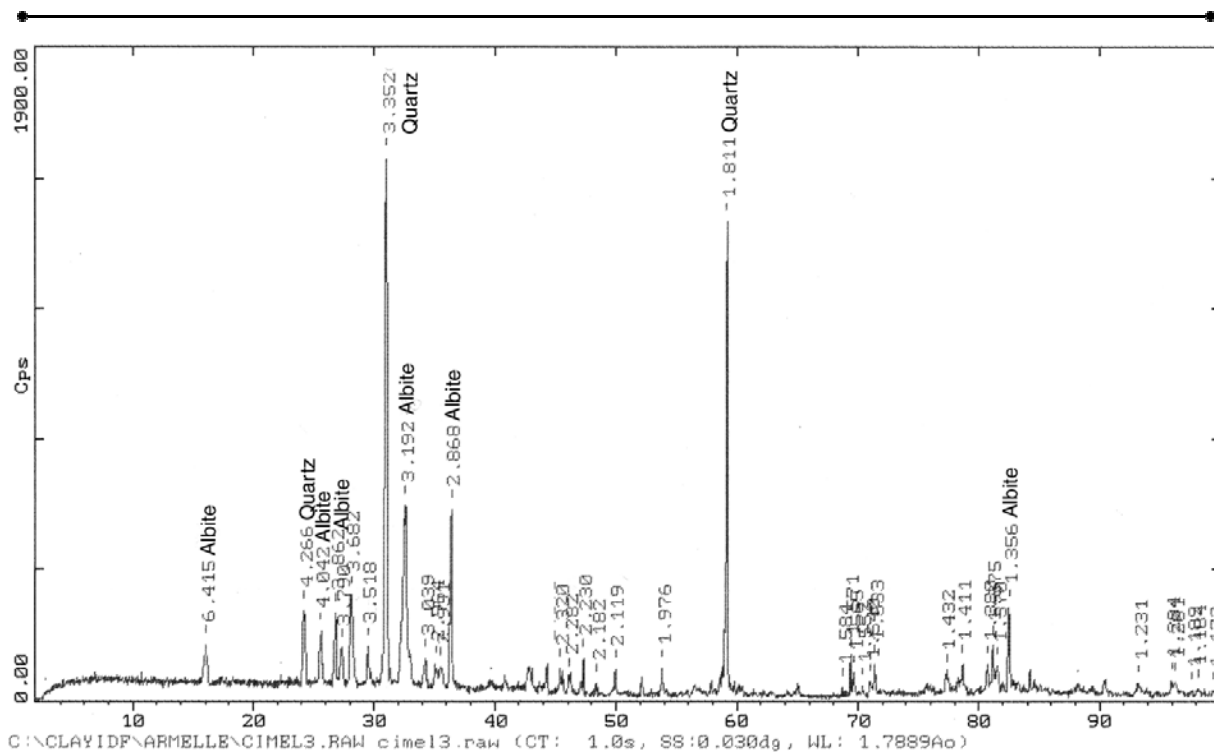


Figure 148 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 3 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz et l'albite.

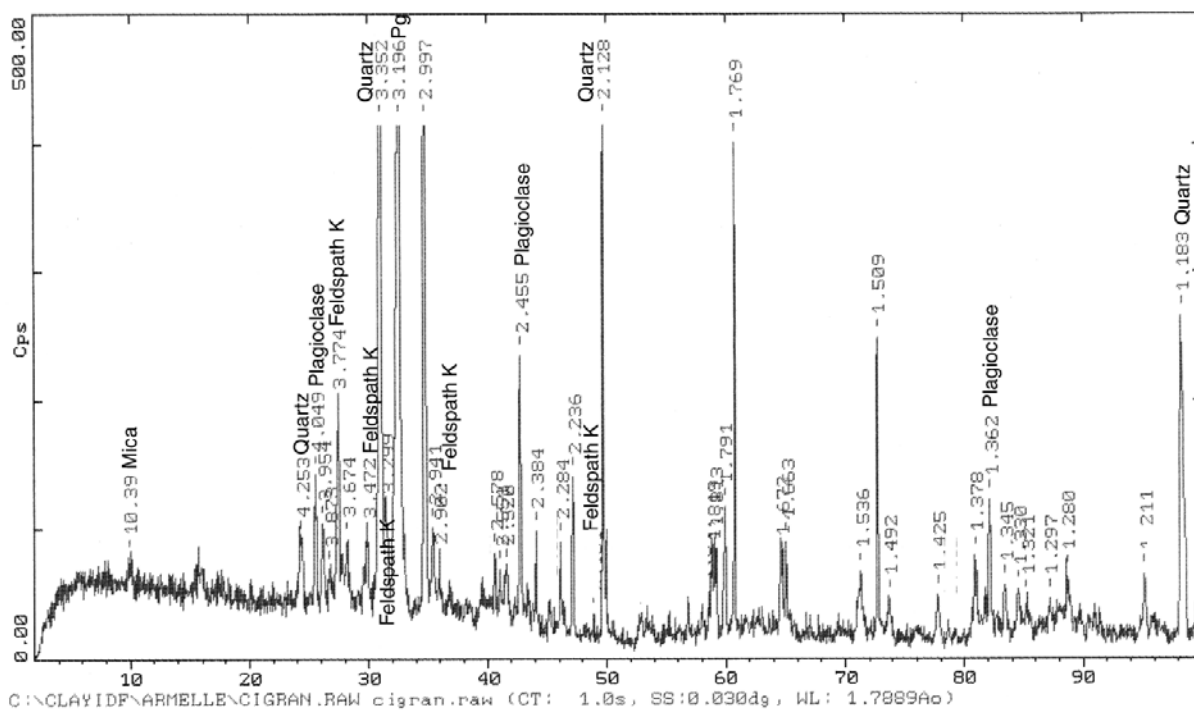


Figure 149 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience GRAN 4 après l'expérience. On reconnaît les minéraux de départ principaux : le quartz, le feldspath potassique, le plagioclase et le mica.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation dans l'espace d'un feuillet TOT de phyllosilicate 2:1, d'après Grim (1962).	10
Figure 2 : Domaine de composition (en grisé) des micas dioctaédriques dans un diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - (\text{MgO} + \text{FeO})$; P : substitution pyrophyllitique ; TK : substitution Tschermak. D'après Vidal, 2000.	20
Figure 3 : Composition des micas trioctaédriques entre un pôle Mg et un pôle Fe.	20
Figure 4 : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques) ; ainsi que les substitutions les reliant entre eux, pour les pôles Mg (a) et Fe (b).	26
Figure 5 : Champ de composition des chlorites magnésiennes (champ grisé) dans un diagramme triangulaire Si – Mg – Al (projection depuis H_2O).	27
Figure 6 : Schématisation du circuit d'un autoclave	38
Figure 7 : Position du gradient de température le long du tube expérimental à deux capsules.	39
Figure 8 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 1 et 2	50
Figure 9 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 3 et 4	51
Figure 10 : Diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H_2O montrant la composition chimique globale des expériences 1, 2, 3 et 4.	51
Figure 11 : Configuration des morceaux du tube de l'expérience 1 après leur découpage.	53
Figure 12 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 1. (a) : Bout 1 (point froid) amas globuleux de phyllosilicates (ph) posé sur les paroi interne du tube (pi tube). (b) et (c): Bout 2 (b) : réseau de phyllosilicates (ph) en nids d'abeilles ; (c) : tapis de phyllosilicates décollé du tube et observable sur la tranche (tr), la face supérieure est la face initialement posée sur la paroi du tube (ft) ; (d), (e) et (f) : Bout 3 ; (d) : fragment du tapis de phyllosilicates montrant leur réseau alvéolaire ; (e) : détail de (d) ; (f) : couche de silice amorphe (sa).....	54
Figure 13 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 1. (a), (b) et (c) : Bout 4 ; (a) et (b) : fragments du tapis de phyllosilicates (ph) dont on distingue la tranche (tr) ; (c) : réseau alvéolaire (ra) de phyllosilicates. (d), (e), (f) et (g): Bout 5 (Point chaud) ; (e) : voiles de phyllosilicates ; (f) : structure en marches d'escalier (es) ; (g) : réseau anastomosé de silice.....	55
Figure 14 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H_2O) des minéraux précipités dans l'expérience 1 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.	56
Figure 15 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H_2O) des minéraux précipités dans l'expérience 1. Analyses semi-quantitatives sur particules isolées au STEM.....	57
Figure 16 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le matériel du Bout 2 (proche du point froid) de l'expérience 1. Le trait noir représente le diagramme naturel, et le trait rouge le diagramme après traitement à l'éthylène glycol.	58
Figure 17 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur Bout 5 (point chaud) de l'expérience 1. Trait noir : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	59
Figure 18 : Diagramme de DRX du Bout 1 (point froid), expérience 1 ; après remplissage cationique par le Sr^{2+}	60
Figure 19 : Diagramme de DRX sur le Bout 5 (point chaud), expérience 1. Trait noir : naturel ; trait rouge après éthylène glycol ; trait bleu sombre : après saturation au SrCl_2 ; trait bleu ciel : après saturation au SrCl_2 puis traitement à l'éthylène glycol.....	61
Figure 20 : Spectre DRX de la raie 060 des smectites du Bout 4.	62

Figure 21 : Cliché de diffraction électronique du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 1, montrant une structure de smectite trioctaédrique.	63
Figure 22 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 1.	65
Figure 23 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 2. (a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) (a) : tapis de phyllosilicates (ph) ; (b) : tapis de phyllosilicates dont on voit la tranche (tr) ; (c) : grain de quartz isolé ; (d) : silice amorphe issue de la trempe découpée par de nombreuses fentes de dessiccation (fd) (e) : Bout 2 : quelques grains de quartz isolés, la phase majoritaire est le phyllosilicate disposé en tapis sur la paroi interne du tube, comme sur les photos (a) et (b).	67
Figure 24 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 2. (a) : Bout 3 : fragments de tapis de phyllosilicates (ph) décollés de la paroi interne du tube. (b) : Bout 4 : phyllosilicates en rose des sables. (c), (d) et (e) : Bout 5 (point chaud) ; (c) : tapis de phyllosilicates présentant des fentes de dessiccation (fd) ; (d) et (e) : phyllosilicates.	68
Figure 25 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H ₂ O) des minéraux précipités dans l'expérience 2 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.	69
Figure 26 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H ₂ O) des minéraux précipités dans l'expérience 2. Analyses semi-quantitatives au STEM.	70
Figure 27 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 4 de l'expérience 2. Trait noir : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	71
Figure 28 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 2. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	72
Figure 29 : Spectre DRX de la raie 060 des smectites du Bout 1 (Point froid) de l'expérience 2.	73
Figure 30 : Cliché de diffraction électronique du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 2, montrant une structure de smectite trioctaédrique.	74
Figure 31 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 2.	75
Figure 32 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 3. (a), (b) et (c) : Bout 1 (point froid) ; (a) et (b) : cristaux pseudo-hexagonaux de kaolinite ; (c) : tapis de phyllosilicates formant des voiles fins. (d) et (e) : Bout 2 : tapis de phyllosilicates.	77
Figure 33 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 3. (a) : Bout 3 : particule isolée de phyllosilicate. (b) et (c) : Bout 4 : tapis de phyllosilicates en voiles. (d) et (e) : Bout 5 (point chaud) : phyllosilicates en coussins.	78
Figure 34 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H ₂ O) des minéraux précipités dans l'expérience 3 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.	79
Figure 35 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H ₂ O) des minéraux précipités dans l'expérience 3. Analyses semi-quantitatives au STEM.	80
Figure 36 : Diagramme de DRX au point froid de l'expérience 3.	81
Figure 37 : Diagramme de DRX du bout 2 de l'expérience 3.	81
Figure 38 : Diagramme de DRX du Bout 4 de l'expérience 3.	82
Figure 39 : Diagramme de DRX au point chaud de l'expérience 3.	82
Figure 40 : Diagramme de diffraction des RX obtenu par NEWMOD© d'un interstratifié désordonné (R=0) smectite trioctaédrique / chlorite trioctaédrique.	83
Figure 41 : Diagramme de diffraction des RX obtenu par NEWMOD© d'un interstratifié désordonné (R=0) smectite dioctaédrique / chlorite dioctaédrique.	83

Figure 42 : Décomposition des compositions chimiques des corrensites cristallisant dans l'expérience 3 entre un feuillet smectite dioctaédrique et un feuillet chlorite.	84
Figure 43 : Séquence de cristallisation de l'expérience 3.	85
Figure 44 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 4. (a) et (b) : Bout 1 (point froid) ; (a) : tapis de kaolinite ; (b) : phyllosilicates proches de chlorites ; (c) : Bout 2, chlorites ; (d) : Bout 3 : chlorites ; (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; (e) : agrégat de phyllosilicates ; (f) : mélanges de phases phylliteuses (ph) et de kaolinite (kln).....	86
Figure 45 : Composition dans un triangle Si-Al-Mg (projection depuis H ₂ O) des minéraux précipités dans l'expérience 4 à partir d'analyses semi-quantitatives EDS au MEB.	87
Figure 46 : Diagramme de DRX du Bout 1 (point froid) de l'expérience 4.	88
Figure 47 : Diagramme de DRX du Bout 5 (point chaud) de l'expérience 4.	88
Figure 48 : Séquence de cristallisation de l'expérience 4.	89
Figure 49 : Diagramme de stabilité de la kaolinite, de la pyrophyllite, de la donbassite (Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈) et du quartz en fonction de la température et de l'activité de SiO ₂ ; d'après Merceron et al., 1992.	91
Figure 50 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 7 et 8.	94
Figure 51 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 9 et 10.	95
Figure 52 : Diagramme ternaire Si-Al-K (projection depuis H ₂ O) montrant la composition chimique globale des expériences 7, 8, 9 et 10.	95
Figure 53 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 7. (a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) ; (a) : plaque de phyllosilicates (ph) associée à des grains de quartz (Si) (b) : plaque de phyllosilicates vue sur la tranche (tr) ; (c) : association d'un grain de quartz (qtz) et de fibres de silice (fi si) ; (d) : silice en dissolution ; (e) et (f) : Bout 2 ; plaques de phyllosilicates (ph) associées à des grains de quartz (qtz).....	98
Figure 54 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 7. (a) et (b) : Bout 3 ; (a) : grains de quartz (qtz) ; (b) : plaque de phyllosilicates (ph). (c) : Bout 4 ; agglomérat de fines plaquettes de phyllosilicates. (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; (d) : grain de quartz (qtz) ; (e) et (f) : pelotes de silice.....	99
Figure 55 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H ₂ O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 7 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB. ...	101
Figure 56 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 7. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	102
Figure 57 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 7.	103
Figure 58 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 7.	103
Figure 59 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 7.	104
Figure 60 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 8. (a), (b), (c) et (d) : Bout 1 (point froid) ; (a) : phyllosilicate en toile d'araignée ; (b) : phyllosilicate formé d'empilements de voiles fins ; (c) et (d) : tapis de phyllosilicates en coussinets. (e) : Bout 3 ; phyllosilicates en toile d'araignée adhérant à la paroi du tube.....	106
Figure 61 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 8. (a) : Bout 4 ; boules de silice en tapis sur la paroi du tube (tiers droit de la photo) et phyllosilicate formé d'agrégats de fines plaquettes (ph) couvert par endroits par des boules de	

silice (Si) ; (b), (c), (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; (b) : associations de boules de silice, de grains de quartz et de phyllosilicates ; (c) et (d) : agrandissements de (b) ; (e) : phyllosilicates en fines plaquettes (ph) ; (f) : grain de quartz (qtz).....	107
Figure 62 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H ₂ O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 8 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB. ...	108
Figure 63 : Diagramme triangulaire Si-Al-K (projection depuis H ₂ O et Mg) des compositions chimiques semi-quantitatives des minéraux cristallisés dans les points chaud et froid de l'expérience 8.....	109
Figure 64 : Diagramme triangulaire Si-Al _x 3-K _x 3 (projection depuis H ₂ O et Mg) représentant les compositions chimiques issues d'un mélange phyllosilicate – silice.	110
Figure 65 : Photographies MEB et situation des points d'analyses chimiques situés entre la montmorillonite et le pôle Si.....	111
Figure 66 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 8. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	112
Figure 67 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 8.	113
Figure 68 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 8.....	114
Figure 69 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 8.	114
Figure 70 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 9. (a) et (b) : Bout 1 (point froid) ; (a) accordéon de kaolinites ; (b) : tapis de kaolinites. (c) et (d) : Bout 2 ; (c) : plaquettes de kaolinite ; (d) : tapis de kaolinites. (e) et (f) : Bout 3 ; (e) : phyllosilicates en plaquettes très fines ; (f) : grain de quartz (Si) présentant des golfes de corrosion (gc).	117
Figure 71 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 9. (a), (b) et (c) : Bout 4 ; (a) : plaquettes de kaolinites ; (b) : phyllites en voiles ; (c) : phyllosilicates en coussinets. (d) et (e) : Bout 5 ; (d) : kaolinites ; (e) : phyllosilicates en voiles.	118
Figure 72 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H ₂ O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 9 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB. ...	119
Figure 73 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 9.....	120
Figure 74 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 9. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	121
Figure 75 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 9. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	121
Figure 76 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 9.....	122
Figure 77 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 9.	123
Figure 78 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 10. (a), (b) et (c) : Bout 1 (point froid) ; (a) et (b) : accordéons de kaolinite. (c) : phyllosilicate alumineux (ph). (d), (e) et (f) : Bout 3 ; (d) : accordéon de kaolinite (kln) posé sur un tapis de fines plaquettes de phyllosilicates (ph) ; (e) : tapis de phyllosilicates en plaquettes ; (f) : détail des très fines plaquettes (ph).....	125
Figure 79 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 10. (a) et (b) : Bout 4 ; (a) : phyllosilicates potassiques ; (b) : phyllosilicates alumineux. (c), (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud). (c) : kaolinites (kln) ; (d) et (e) ; phyllosilicates alumineux (ph) (f) : agrégat de plaquettes de phyllosilicate potassique (ph).	126
Figure 80 : Composition dans un triangle Si-Al-K (projection depuis H ₂ O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience 10 à partir d'analyses semi-quantitatives au MEB. .	127

Figure 81 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.....	129
Figure 82 : Détail du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.....	129
Figure 83 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 2 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	130
Figure 84 : Détail du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point froid) de l'expérience 10.....	131
Figure 85 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 3 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	132
Figure 86 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 4 de l'expérience 10. Trait bleu : diagramme naturel, trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	132
Figure 87 : Diagramme de diffraction aux rayons X effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 10.....	133
Figure 88 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 10.	134
Figure 89 : Configuration des tubes expérimentaux des expériences 5 et 6.	138
Figure 90 : Diagramme ternaire Si – Al – K (projection depuis H ₂ O et Mg) montrant la composition chimique globale des expériences 5 et 6.	139
Figure 91 : Diagramme ternaire Si – Al – Mg (projection depuis H ₂ O et K) montrant la composition chimique globale des expériences 5 et 6.	139
Figure 92 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 5, au Bout 1 (Point froid). (a), (b), (c) et (d) : plaquettes de micas ; (e) : phase alumineuse posée sur un tapis de micas ; (f) : grain de quartz isolé.....	141
Figure 93 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 5. (a) : Bout 2 ; plaquettes de micas ; (b) et (c) : Bout 4 ; plaquettes de chlorites ; (e) et (f) : Bout 5 (point chaud) ; plaquettes de micas en remplacement d'un minéral préexistant. .	142
Figure 94 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H ₂ O et K des minéraux précipités dans l'expérience 5 (analyses semi-quantitatives au MEB).	143
Figure 95 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-K projeté depuis H ₂ O et Mg des minéraux précipités dans l'expérience 5 (analyses semi-quantitatives au MEB).	144
Figure 96 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 5 ; trait bleu : diagramme naturel ; trait rouge : après traitement à l'éthylène glycol.	145
Figure 97 : Diagramme de DRX effectué sur le Bout 5 (point chaud) de l'expérience 5.....	145
Figure 98 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 5.	146
Figure 99 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 6. (a) et (b) : Bout 2 ; (a) : tapis de plaquettes magnésiennes ; (b) : phyllosilicates potassiques. (c), (d) et (e) : Bout 3 ; on y voit les agrégats de fine plaquettes de phyllosilicates potassiques (d) ou magnésiens (c et e)	147
Figure 100 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience 6. (a), (b) et (c) : Bout 4. (d), (e) et (f) : Bout 5 (point chaud).....	148
Figure 101 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-Mg projeté depuis H ₂ O et K des minéraux précipités dans l'expérience 6 (analyses semi-quantitatives au MEB).	149
Figure 102 : Composition dans un diagramme ternaire Si-Al-K projeté depuis H ₂ O et Mg des minéraux précipités dans l'expérience 6 (analyses semi-quantitatives au MEB).	150
Figure 103 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 6.....	150

Figure 104 : Diagramme de diffraction RX effectué sur le matériel du Bout 1 (point froid) de l'expérience 5.....	151
Figure 105 : Séquence de cristallisation dans l'expérience 6.	151
Figure 106 : Courbes donnant les fractions molaires de Pyrophyllite et de Pyrophyllite hydratée en fonction de la température, à 1 bar et à 1 kbar.....	163
Figure 107 : Fractions molaires de Talc et de Talc hydraté en fonction de T, à 1 kbar.	164
Figure 108 : Fractions molaires de Muscovite et de Muscovite hydraté en fonction de T, à 1 kbar.....	164
Figure 109 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système MASH, et projetés sur le binaire Talc hydraté – Pyrophyllite hydratée. Chl : chlorite trioctaédrique ; Donb : donbassite ; Qtz : quartz ; TcHss : solution solide de composition de type talc hydratée (ou smectite trioctaédrique) ; PrIHss : solution solide de composition de type pyrophyllite hydratée (ou smectite dioctaédrique).	165
Figure 110 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système MASH, et projetés sur le binaire Clinocllore – Kaolinite. Chl : chlorite trioctaédrique ; Donb : donbassite ; Qtz : quartz ; And : andalousite ; Kln : kaolinite ; TcHss : solution solide de composition de type talc hydratée (ou smectite trioctaédrique) ; PrIHss : solution solide de composition de type pyrophyllite hydratée (ou smectite dioctaédrique).	167
Figure 111 : Diagramme $a(\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+2}) = f(\text{SiO}_2)$ montrant la stabilité relative des smectites trioctaédriques et dioctaédriques, de la chlorite, de la sudoite, de la kaolinite, de la donbassite, du diaspore, ainsi que la saturation du quartz, à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C.....	171
Figure 112 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système KASH, et projetés sur le binaire Pyrophyllite hydratée – Muscovite hydratée. Donb : donbassite. Les points numérotés renvoient à la composition du minéral qui est stable, cette composition est détaillée dans les annexes. Les points blancs représentent l'évolution de la chimie des phases solides le long du gradient thermique dans l'expérience 7 ; de même pour l'expérience 8 avec les points bleus.	176
Figure 113 : Diagramme température – composition montrant les champs de stabilité des phases intervenant dans le système KASH, et projetés sur le binaire Kaolinite – Muscovite hydratée. Dsp : diaspore ; musc : muscovite. Les points jaunes représentent l'évolution en fonction de la température de la composition chimique des phases solides cristallisant dans l'expérience 10, et les points oranges l'évolution des compositions des phases solide de l'expérience 9.	179
Figure 114 : Diagramme $a(\text{K}^+/\text{H}^+) = f(\text{SiO}_2)$ montrant la stabilité relative des smectites, de l'illite, de la kaolinite, de la donbassite, du diaspore, du feldspath potassique, ainsi que la saturation du quartz, à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C.....	181
Figure 115 : Diagramme $a(\text{K}^+/\text{H}^+) = f(\text{SiO}_2)$ montrant l'évolution possible de la composition chimique de la solution le long du gradient thermique dans les expériences 7, 8, 9 et 10.....	182
Figure 116 : Localisation du site européen de recherche en géothermie profonde à Soultz-sous-Forêts (d'après Genter et Traineau, 1996)	192
Figure 117 : Gradient thermique mesuré dans les puits GPK1 et GPK2	194
Figure 118 : Représentation schématique des évolutions du site de géothermie de Soultz-sous-Forêts.....	196
Figure 119 : Représentation d'une zone fracturée dans le socle cristallin sur le site de Soultz-sous-Forêts. L'extension de cette zone est d'échelle décamétrique. D'après Jacquemont, 2002.	197

Figure 120 : Position du gradient de température le long du tube et de la capsule	202
Figure 121 : Diagrammes de diffraction aux rayons X des minéraux naturels utilisés pour fabriquer les mélanges de départ des expériences MEL, GRAN 4 et SEL ; (a) DRX de l'orthose utilisé ; (b) DRX de l'albite ; (c) DRX du quartz.	204
Figure 122 : Diagramme de diffraction aux rayons X du quartz naturel utilisé pour fabriquer les mélanges de départ des expériences MEL, GRAN 4 et SEL.	205
Figure 123 : Photographies au MEB des phases cristallisant dans le tube MEL1.	208
Figure 124 : Séquence de cristallisation dans les tubes MEL 1 et GRAN 4.	209
Figure 125 : Fibres de silice amorphe, phase principale rencontrée dans le tube MEL 2.....	209
Figure 126 : Diagramme triangulaire Si – Alx3 – Nax3 (projection depuis H ₂ O) des compositions chimiques des minéraux cristallisés dans l'expérience MEL 3. ...	210
Figure 127 : Séquences de cristallisation probables dans les expériences MEL 2 et MEL 3.	211
Figure 128 : Configuration des morceaux du tube de l'expérience SEL après découpage. ..	211
Figure 129 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience SEL. (a), (b), (c) et (d) : Bout 5 (point froid) ; (a) : phyllosilicates ; (b) : détail de (a). (c) : cristaux de sylvite (Syl) ; (d) : cristaux parallélépipédiques de halite (Hal) et plaquettes de phyllosilicates (ph). (e) et (f) : Bout 3 ; (e) : sels (halite et sylvite) associés à des feldspaths potassiques (Fd K) ; (f) : plaque de halite (Hal).....	212
Figure 130 : Photographies MEB des phases néoformées dans l'expérience SEL. (a) et (b) : Bout 2 ; (a) :réseau alvéolaire de phyllosilicates (ph) ; (b) : feldspath potassique présentant des troncatures, figures de croissance minérale. (c), (d), (e) et (f) : Bout 1 (point chaud) ; (c) : grain de quartz (qtz) ; (d) : feldspath sodique (plagioclase) présentant des figures de croissance ; (e) : feldspath potassique ; (f) phyllosilicates cristallisant sur un grain de quartz.	213
Figure 131 : Composition chimique dans un diagramme ternaire Si – Alx3 – (K+Na)x3 (projection depuis H ₂ O et Mg) des minéraux précipités dans l'expérience SEL.	215
Figure 132 : Composition chimique dans un diagramme ternaire Si – Alx3 – Mgx3 (projection depuis H ₂ O, Na et K) des minéraux précipités dans l'expérience SEL.....	215
Figure 133 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 5 (point froid) de l'expérience SEL.....	216
Figure 134 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le Bout 1 (point chaud) de l'expérience SEL.....	217
Figure 135 : Séquence de cristallisation dans l'expérience SEL.....	218
Figure 136 : Evolution de la solubilité des espèces minérales de la silice en fonction de la température.	224
Figure 137 : Etapes de la modélisation numérique	226
Figure 138 : Résultat du test de saturation des minéraux au cours de la descente en température du fluide.....	227
Figure 139 : Résultat du test de saturation des minéraux ayant cristallisé dans le tube MEL 1, agrandissement de la Figure 138.	228
Figure 140 : Séquence d'évènements au cours de la modélisation de la baisse en température.	228
Figure 141 : Résultat du test de saturation des minéraux de l'expérience MEL 2 lors de la descente en température.....	229
Figure 142 : Séquence d'évènements au cours de la simulation de la baisse en température dans l'expérience MEL 2.	231
Figure 143 : Résultat du test de saturation des minéraux de l'expérience SEL lors de la descente en température.....	234

Figure 144 : Agrandissement de la figure précédente.	235
Figure 145 : Séquence d'évènements au cours de la simulation de la baisse en température dans l'expérience SEL.	235
Figure 146 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 1 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz, l'albite et le feldspath potassique.	278
Figure 147 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 2 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz et le feldspath potassique.	278
Figure 148 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience MEL 3 après l'expérience. On reconnaît tous les minéraux de départ : le quartz et l'albite.	279
Figure 149 : Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériel contenu dans la capsule de l'expérience GRAN 4 après l'expérience. On reconnaît les minéraux de départ principaux : le quartz, le feldspath potassique, le plagioclase et le mica.	279

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates (d'après Besson et al., 1990a).	12
Tableau 2 : Classification des micas dioctaédriques.	18
Tableau 3 : Classification des micas durs	21
Tableau 4 : Etats d'hydratation en fonction du type de smectite et de la nature du cation interfoliaire, dans l'eau, à 25°C (d'après Suquet et al., 1975 ; Berend et al., 1995).	30
Tableau 5 : Compositions moyennes des smectites, de la pyrophyllite et du talc.	31
Tableau 6 : Composition chimique des expériences 1, 2, 3 et 4 en 10 ⁻⁴ moles.	51
Tableau 7 : Composition chimique du kaolin naturel utilisé comme produit de départ.	52
Tableau 8 : Conditions expérimentales des expériences 1, 2, 3 et 4.	52
Tableau 9 : Mesures obtenues sur les clichés de diffraction électronique.	64
Tableau 10 : Formules structurales de smectites calculées à partir des analyses MET couplées à des diffractions électroniques donnant la phase.	65
Tableau 11 : Mesures obtenues sur les clichés de diffraction électronique, expérience 2.	73
Tableau 12 : Conditions expérimentales des expériences 7, 8, 9 et 10.	96
Tableau 13 : Conditions expérimentales des expériences 5 et 6.	140
Tableau 14 : Données thermodynamiques de l'eau interfoliaire des smectites, de la donbassite, et des pôles purs AH calculés à partir des pôles « secs » et de l'eau interfoliaire.	159
Tableau 15 : Paramètres de Margules des solutions solides entre les différents pôles purs.	160
Tableau 16 : Analyses chimiques de roche totale (% poids) du granite sain (d'après Genter et al., 1997).	198
Tableau 17 : Proportions volumiques des minéraux du faciès sain du granite de Soultz-sous-Forêts, obtenues par analyses d'images (Ledésert et al., 1996).	199
Tableau 18 : Analyses chimiques des fluides prélevés dans le forage de production GPK 1 sur le site de Soultz-sous-Forêts. (1) : d'après Pauwels et al. (1993) ; (2) d'après Aquilina et al. (1997) ; (n.d. : non déterminé)	199
Tableau 19 : Composition des mélanges servant de produits de départ. Tous les minéraux proviennent du milieu naturel.	203
Tableau 20 : Compositions chimiques comparées des granites de Soultz et Flamanville.	205
Tableau 21 : Composition chimique de la saumure préparée remplissant le tube de l'expérience SEL.	206
Tableau 22 : Conditions expérimentales.	207
Tableau 23 : Composition de la solution d'eau distillée chauffée à 300°C.	226
Tableau 24 : Composition de la solution après dissolution jusqu'à l'équilibre avec les phases solides du mélange MEL 1 à 300°.	227
Tableau 25 : Composition de la solution SEL chauffée à 300°C.	231
Tableau 26 : Composition de la solution après dissolution jusqu'à l'équilibre avec les phases solides du mélange SEL à 300°C.	231
Tableau 27 : Gammes de températures et couples (anion, cation) pour lesquels les paramètres d'interactions spécifiques du modèle Pitzer sont connus.	233

TABLE DES MATIÈRES	
SOMMAIRE.....	1
INTRODUCTION.....	3
PARTIE I: MINÉRALOGIE DES PHYLLOSILICATES	9
CHAPITRE 1 : TALC et PYROPHYLLITE ; KAOLINITE et SERPENTINE.	13
1 - La pyrophyllite.....	13
2 - Le talc.....	14
3 - La kaolinite	14
4 - Les serpentines	14
CHAPITRE 2 : LES MICAS ET LES CHLORITES	17
1 - Les micas	17
1.1 - Les micas dioctaédriques	17
1.2 - Les micas trioctaédriques.....	20
1.3 - Les micas durs	21
2 - Les chlorites	22
2.1 - Les chlorites tri-trioctaédriques.....	22
2.2 - Les chlorites di-trioctaédriques.....	23
2.3 - Les chlorites di-dioctaédriques.....	24
CHAPITRE 3 : LES ARGILES	29
1 - Famille des smectites	29
2 - Famille des vermiculites	32
3 - Les minéraux interstratifiés.....	32
PARTIE II: ETUDE EXPÉRIMENTALE DES TRANSITIONS DE PHASE DES PHYLLOSILICATES SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE	35
CHAPITRE 4 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES ANALYTIQUES DES EXPERIENCES SOUS GRADIENT DE TEMPERATURE	37
1 - Le dispositif expérimental	38
2 - Préparation des capsules et des réactifs.....	40
3 - Préparation du tube métallique.....	40

4 - Mise en place de l'autoclave et démarrage de l'expérience	41
5 - Arrêt de l'expérience et ouverture des tubes	42
6 - Protocole d'étude des phases néoformées.....	42
7 - Transferts de matière et de chaleur dans les expériences sous gradient	43
7.1 - Transport des éléments par le mouvement convectif du fluide.....	44
7.2 - La diffusion de Fick	44
7.3 - Influence de la thermodiffusion.....	45
7.4 - Importance relative des modes de transport des éléments dans les expériences sous gradient thermique.....	46
CHAPITRE 5 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-Mg-H ₂ O	49
1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-Mg-H ₂ O.....	50
2 - Résultats expérience 1 : silice au point chaud – gel de clinochlore au point froid.....	53
2.1 - Etude morphologique au MEB.....	53
2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)	56
2.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	58
2.4 - Cristallographie par diffraction des RX et par diffraction électronique .62	
3 - Résultats expérience 2 : gel de clinochlore au point chaud – silice au point froid.....	66
3.1 - Etude morphologique au MEB.....	66
3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)	69
3.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	71
3.4 - Cristallographie par diffraction électronique	73
4 - Conclusion des expériences gel de clinochlore / silice amorphe	75
5 - Résultats expérience 3 : gel de clinochlore au point chaud – kaolin au point froid.....	76
5.1 - Etude morphologique au MEB.....	76
5.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)	79
5.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	80
6 - Résultats expérience 4 : kaolin au point chaud – gel de clinochlore au point froid.....	85
6.1 - Etude morphologique au MEB.....	85
6.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB).....	87
6.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	87

7 - Conclusion sur les expériences en système magnésien	89
CHAPITRE 6 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-K-H ₂ O.....	93
1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-K-H ₂ O	94
2 - Résultats expérience 7 : gel de muscovite au point chaud – silice au point froid.....	96
2.1 - Etude morphologique au MEB.....	96
2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB).....	100
2.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	101
3 - Résultats expérience 8 : silice au point chaud – gel de muscovite au point froid.....	105
3.1 - Etude morphologique au MEB.....	105
3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB).....	108
3.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	112
4 - Conclusions des expériences silice / gel de muscovite	114
5 - Résultats expérience 9 : gel de muscovite au point chaud – kaolin au point froid.....	115
5.1 - Etude morphologique au MEB.....	115
5.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et EDS STEM)	119
5.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X.....	120
6 - Résultats expérience 10 : kaolin au point chaud – gel de muscovite au point froid.....	124
6.1 - Etude morphologique au MEB.....	124
6.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB).....	127
6.3 - Cristallographie par diffraction aux rayons X.....	128
7 - Conclusions sur les expériences en système potassique.....	134
CHAPITRE 7 : RESULTATS DANS LE SYSTEME Si-Al-Mg-K-H ₂ O.....	137
1 - Les expériences menées dans le système Si-Al-Mg-K-H ₂ O	138
2 - Résultats expérience 5 : gel de clinochlore point chaud – gel de muscovite point froid.....	140
2.1 - Etude morphologique au MEB.....	140
2.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB et MET)	143
2.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X.....	144

3 - Résultats expérience 6 : gel de muscovite point chaud – gel de clinocllore point froid	146
3.1 - Etude morphologique au MEB.....	146
3.2 - Chimie semi-quantitative (EDS MEB).....	149
3.3 - Cristallographie par diffraction des rayons X.....	150
4 - Conclusion sur les expériences en système Si – Al – K– Mg– H ₂ O.....	151
CHAPITRE 8 : LA STABILITE THERMIQUE RELATIVE DES PHYLLOSILICATES	153
1 - Utilisation des résultats expérimentaux pour développer un modèle de solution solide pour les smectites	156
1.1 - Choix du type de solution solide et pôles utilisés	156
1.2 - Propriétés thermodynamiques des pôles choisis	159
2 - Interprétation des expériences en système magnésien.....	162
2.1 - Evolution de l'état d'hydratation des pôles en fonction de la température.....	162
2.2 - Interprétation des expériences 1 et 2 (gels de départ = Chl + Qtz) ...	164
2.3 - Expériences 3 et 4 (composition de départ = Chl + Kln)	167
2.4 - Influence de la composition du fluide: diagrammes $\frac{a(Mg^{2+})}{a(H^+)^2} = f(a(SiO_2))$	169
2.5 - Conclusions.....	175
3 - Interprétation des expériences en système potassique	175
3.1 - Stabilité des smectites et des illites à basse température	175
3.2 - Interprétation des expériences 7 et 8 (gel de silice – muscovite)	177
3.3 - Interprétation des expériences 9 et 10 (matériel de départ : kaol – musc)	179
3.4 - Influence de la composition du fluide: diagrammes $\frac{a(K^+)}{a(H^+)} = f(a(SiO_2))$	180
3.5 - Conclusion.....	183
4 - Conclusions	184

PARTIE III: APPLICATION DE LA MÉTHODE SOUS GRADIENT THERMIQUE AU SITE HFR DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS.....189
CHAPITRE 9 : LE SITE DE GEOTHERMIE ROCHE CHAUDE FRACTUREE (RCF) DE SOULTZ-SOUS-FORÊTS 191

1 - Contexte géologique.....	192
2 - Contexte industriel.....	194
3 - Les conditions chimiques du site : pétrographie de la phase solide et chimie de la phase fluide.....	197
3.1 - La pétrographie du granite de Soultz-sous-Forêts.....	197
3.2 - La chimie du fluide hydrothermal.....	199

CHAPITRE 10 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DYNAMIQUE MINERALOGIQUE D'UN SYSTEME EN DESEQUILIBRE GLOBAL..... 201

1 - Les expériences sous gradient thermique.....	202
1.1 - Mélanges de départ contenus dans les capsules.....	203
1.2 - Mise en route des expériences.....	206
2 - Les cristallisations secondaires observées.....	207
2.1 - Etat des capsules après expérience.....	207
2.2 - Les cristallisations dans les tubes GRAN 4 et MEL 1.....	207
2.3 - Les cristallisations dans les tubes MEL 2 et MEL 3.....	209
2.4 - Les cristallisations dans le tube SEL.....	211
3 - Conclusions sur les résultats expérimentaux.....	218
4 - Modélisation des cristallisations secondaires à partir du fluide dans un gradient thermique.....	220
4.1 - L'équilibre thermodynamique.....	220
4.2 - Interprétation thermodynamique des séquences de cristallisation.....	223
4.3 - Logiciels et méthodes employés.....	224
4.4 - Modélisation de l'expérience MEL 1.....	226
4.5 - Modélisation de l'expérience MEL 2.....	228
4.6 - Modélisation de l'expérience SEL.....	231
5 - Implications sur le mode de transport de l'aluminium en solution.....	236
6 - Conclusions.....	236

TABLE DES MATIÈRES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES	239
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	245
ANNEXES	253
LISTE DES FIGURES.....	253
LISTE DES TABLEAUX.....	289
TABLE DES MATIÈRES	291

