
Evolution structurale de la calcite sous l'effet de la température

1. Introduction

L'agencement atomique dans les cristaux de calcite peut se représenter par un système rhomboédrique dans le groupe spatial $R\bar{3}c$ en considérant une structure ionique formée d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} (Figure III.1). Les plans des CO_3^{2-} sont perpendiculaires à l'axe 3 mais les orientations différentes de ces ions ne permettent pas de considérer le rhomboèdre comme la maille élémentaire. C'est pour cela que la maille élémentaire de la calcite est représentée dans le système hexagonal (Figure III.1) avec le groupe spatial $32/m$. Le plan de macle le plus commun est $\{0\ 1\ \bar{1}\ 2\}$. Le plan de clivage le plus stable est indexé $\{1\ 0\ \bar{1}\ 4\}$. D'autres plans d'ouvertures sont indexés $\{0\ 1\ \bar{1}\ 2\}$ et $\{0\ 0\ 0\ 1\}$.

Dans le système rhomboédrique $a = b = 0.499$ nm avec un angle de 120° et l'axe c est perpendiculaire au plan ab ($c = 1.706$ nm). Dans le plan de clivage $\{1\ 0\ \bar{1}\ 4\}$, les ions calcium et carbonate forment des sous-réseaux de plans rectangulaires.

La figure (III.2) représente un ensemble d'images à différentes échelles obtenues par MFA (Microscope à Force Atomique) qui illustre l'agencement des atomes dans le plan de clivage soit dans le cas d'une microstructure de croissance soit dans le cas d'un défaut (Rode et al., 2009).

La croissance du cristal de calcite dépend des conditions de précipitation et de l'intégration des impuretés. La précipitation de la calcite peut avoir une origine chimique ou biochimique. Dans les deux cas, les cristaux de calcite peuvent contenir en substitution dans le réseau cristallin des éléments mineurs et en traces (Mg, Fe, Mn, Sr, U, ETR ...) dans le réseau cristallin en différentes concentrations. Ces éléments peuvent avoir une influence sur la structure cristalline. Les cations plus petits que le calcium, tels que le Mg, Fe, Mn, auront tendance à favoriser une configuration rhomboédrique alors que les cations à rayon ionique plus élevé tels que Sr, Pb, Ba, U auront un rôle stabilisateur de microstructures de configuration orthorhombique (Carlson, 1980). Il peut également exister des microstructures désordonnées dans le réseau (Figure III.2.B). Toutefois pour que les cations substitués au calcium aient un effet structural notable il faut que leur concentration soit supérieure à plusieurs pourcents. En milieu marin, la substitution du calcium par le magnésium est la plus courante. En fonction des conditions redox, la substitution par Fe est plus ou moins importante. Lorsque les concentrations en magnésium sont inférieures à 1 %, la calcite est dite faiblement magnésienne et lorsque les concentrations sont supérieures à 1 %, la calcite est dite riche en magnésium. Les variations de concentration en magnésium dans les fluides minéralisateurs ont une influence inhibitrice de croissance en multipliant les escaliers de croissance (Figure III.2.A) dans les cristaux et en isolant des cavités dans le réseau cristallin (Astilleros et al., 2010).

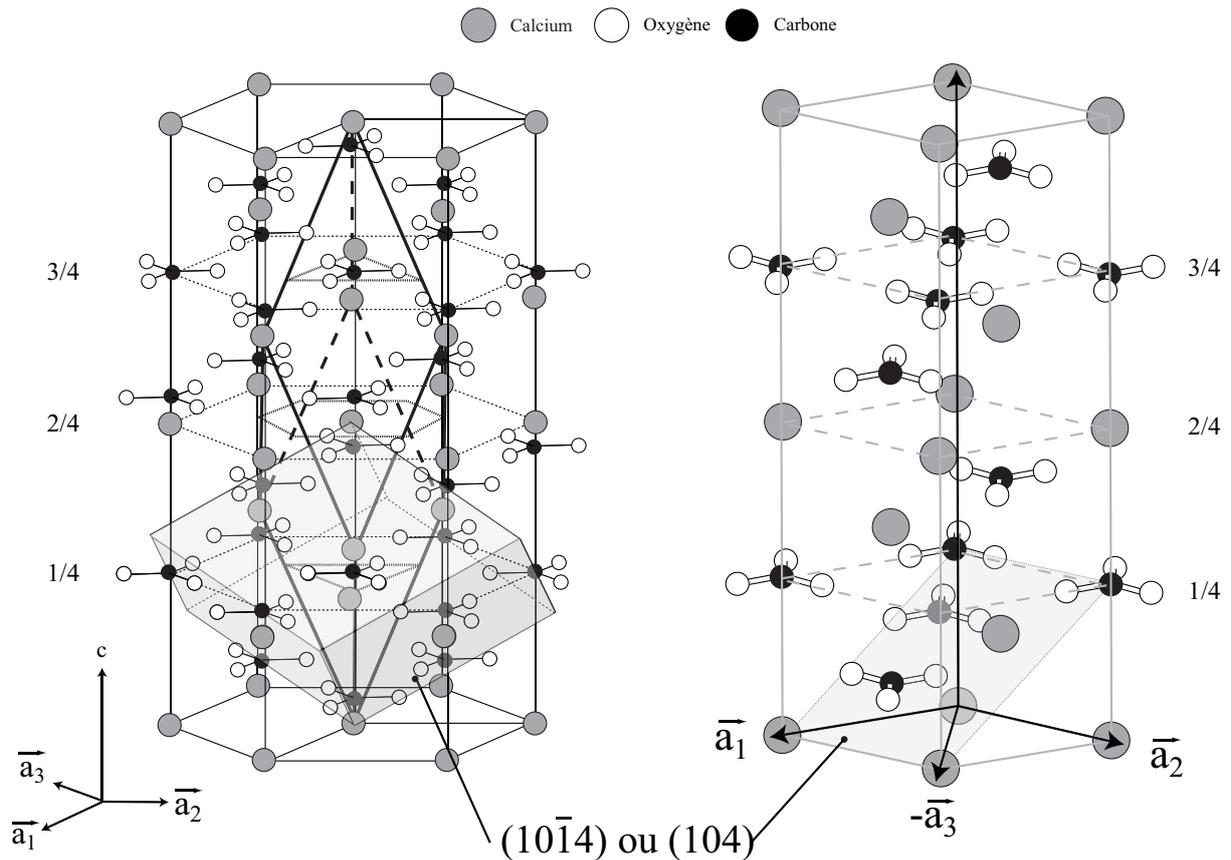


Figure III.1 : Schéma de la structure de maille élémentaire de la calcite dans le réseau hexagonal ($hkil$) et dans un réseau (hkl) (ou $i=-h-k$). Dans le réseau hexagonal, à gauche, est représenté le rhomboèdre de calcite dans la maille hexagonale en surépaisseur et le rhomboèdre morphologique en gris qui est défini par les plans de clivages.

Lors du chauffage d'un cristal de calcite, les variations en éléments mineurs et traces dans les cristaux n'affectent pas le mécanisme de décomposition de celui-ci. Cette réaction survient pour des températures supérieures à 550°C (Todor, 1976). La calcite se décompose en CaO par libération de molécules de CO₂ selon la réaction :



Cette réaction est topotactique (Beruto et al., 2004; Navarro et al., 2009). Le mécanisme de décomposition est assuré par une réorganisation radicale d'atomes dans le réseau cristallin avec formation d'un réseau cubique. Cette réaction est associée à une augmentation de la densité de 2,6 à 2,8 g.cm⁻³, la densité de la calcite, à 3,3-3,4 g.cm⁻³, la densité de l'oxyde de calcium.

Toutefois, des modifications subtiles se produisent avant la décarbonation. Des phénomènes de recuit de la calcite en fonction de la température ont été enregistrés avec cicatrisation des défauts, modification de la thermoluminescence par exemple (Rodriguez et al., 2009 ; Mason et al., 1994). D'autres études ont également montré que la vitesse des ondes

P diminue lorsque des échantillons de calcite ont subi un traitement thermique, ce qui est interprété par une augmentation de microfractures dans le cristal (Yavuz et al., 2009).

À la lumière de ces résultats et dans la problématique de caractérisation du comportement de l'hélium dans les cristaux de calcite de failles, il a paru indispensable de caractériser les évolutions structurales qui surviennent lors de traitement à basses températures de la calcite avant la réaction de décarbonatation et ceci d'un point de vue cristallographique. Ce chapitre illustre les résultats de cette étude.

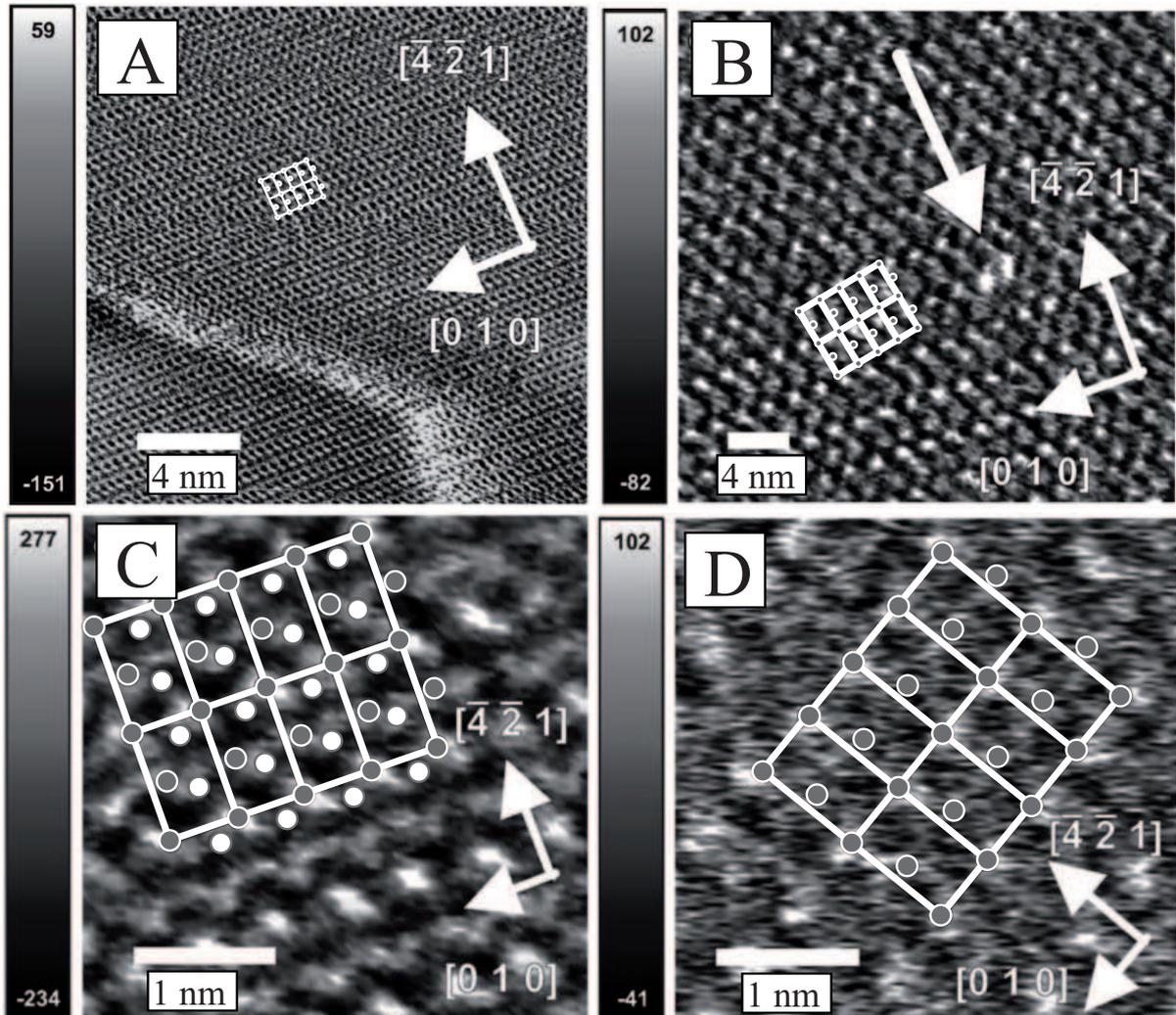


Figure III.2 : Images du plan de clivage (104) de la calcite par MFA (Microscopie à Force Atomique) avec immersion des grains dans des solutions. Les échelles augmentent de (A) à (D). Le contraste de couleur donne un effet de relief à l'ensemble. En lignes blanches est représenté le réseau rhomboédrique de la calcite dans le plan, avec les atomes de calcium en gris et les atomes d'oxygène en blanc. Dans l'image (A) se trouve une bordure en escalier. Dans l'image (B) la flèche présente un défaut cristallin. (modifié d'après Rode et al., 2009).

2. Échantillons étudiés

Les études cristallographiques par DRX ont été réalisées sur trois échantillons pour lesquels des expériences de diffusion de l'He ont été réalisées :

- deux échantillons de calcite provenant du fossé de Gondrecourt avec un échantillon de calcite, de formule structurale $\text{Ca}_{0,998}\text{Mg}_{0,002}\text{CO}_3$, de cimentation de brèches B4a et un échantillon de calcite filonienne C3b de formule structurale $\text{Ca}_{0,999}\text{Mg}_{0,001}\text{CO}_3$ à croissance syntaxiale avec des zones de croissance bien marquées. Les observations en cathodoluminescence sur la calcite de brèche présentent une hétérogénéité de couleurs et les cristaux de calcites filonienne présentent des stries de croissance infra millimétriques (cf. chapitre II).
- un spath d'Islande de la région de Chihuahua au Mexique provenant de chez Carion minéraux (Paris).

La différence entre les deux types de remplissage de calcite provient de la vitesse de leur précipitation. Les cristaux de calcite de remplissage de brèches ont précipité rapidement à la suite d'une forte diminution de la pression de CO_2 lors d'épisodes successifs de bréchification hydraulique car les éléments bréchiques ne sont pas jointifs. Les cristaux de calcite filonienne à croissance syntaxiale ont précipité dans un intervalle de temps plus long au cours de l'ouverture progressive des fractures comme le montre la présence de très nombreuses zones de croissance inframillimétriques.

Les analyses ATG ont été réalisées sur les échantillons AB7#1 et AB7#3 prélevés dans le cadre du travail de post-doctorat de Pierre Deschamps en 2006 et sur l'échantillon C3b étudié précédemment en DRX. Les échantillons AB7 proviennent également du site d'Augeville sur la bordure sud du fossé de Gondrecourt.

Des études microthermométriques ont été également réalisées sur les échantillons AB7 et B4a. Ces études consistent à chauffer l'échantillon sur une surplatine microthermométrique disposée sur un microscope optique.

3. Résultats et discussions

3.1 Etude microthermométrique

Les observations de grains millimétriques de calcite ont montré que lorsque la vitesse de variation de température de chauffage est importante (de l'ordre de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), des « sauts » de ces grains dans la platine chauffante surviennent. Les mouvements de grains se traduisent par un déplacement rapide et aléatoire du grain depuis son emplacement initial ce qui entraîne une perte de vision de ce dernier au microscope optique. Ces déplacements soudain interviennent vers 300°C . Le grain est parfois retrouvé brisé en deux ou trois parties. Lorsque la variation de vitesse de température est plus faible le développement des clivages est observé et les grains restent immobiles (Figure III.3). Les expériences ATG présentent également de tels effets. Des pertes de masse ponctuelles surviennent vers 320°C avec une variation de vitesse de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure III.4). Ces pertes de masse sont attribuées à l'éjection de grains de la nacelle lors du chauffage car elles sont supérieures à ce qui serait attendu pour une simple réaction de décarbonatation. De plus, cette perte de masse, atteignant 2% dans certains cas, ne peut pas être attribuée à la décrépitation des inclusions

fluides. De tels événements ont également été décrits par Beruto et al. (2004). Ils ont observé des pertes de masse anormales de grains de taille micrométriques à température constante de 670 °C sous vide à partir de 15 minutes sur des échantillons en poudre.

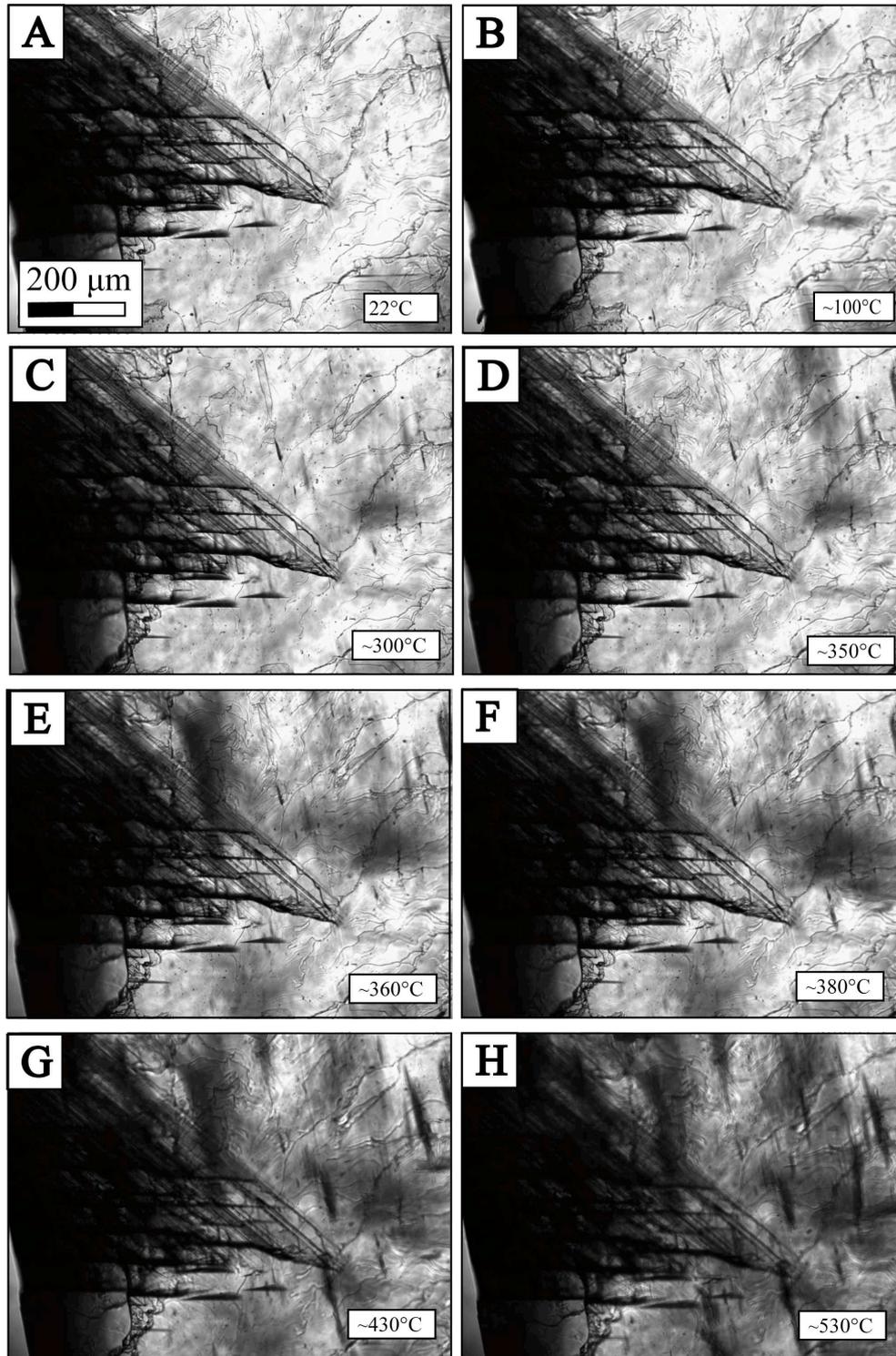


Figure III.3 : Planche photo présentant de multiples domaines de diffusion dans la calcite avec l'apparition de clivages à différentes températures sous l'effet de la dilatation.

À partir d'un certain seuil de température se situant autour de 100°C, la calcite éclate et est propulsée sous l'effet de la décrépitation des inclusions aqueuses monophasées présentes dans les cristaux (Figure II.3). Comme les inclusions ont un volume constant et donc une densité constante, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la pression. Lorsque la différence entre la pression interne et la pression externe atteint le seuil de rupture du minéral, l'inclusion décrépité. La différence de pression pour une calcite est estimée à 300 bars (Roedder, 1987). La décrépitation dépend de la taille et de la position des inclusions dans le grain, par exemple, lorsqu'elles sont proches de la surface du grain ou d'un clivage, elles auront tendance à décrépiter à plus basses températures (Roedder, 1987).

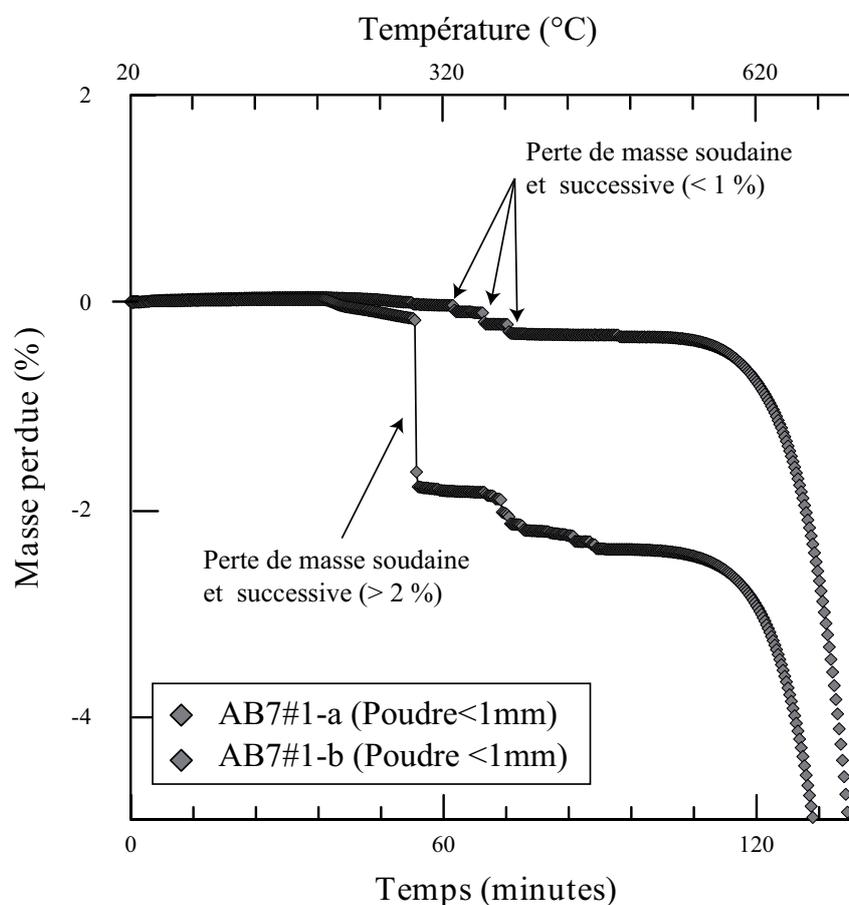


Figure III.4 : Diagramme ATG présentant l'évolution de la perte de masse (en %). Les pertes de masse sont irrégulières et successives avant la réaction de décarbonatation qui survient après environ 100 minutes et vers 300 °C.

3.2 Dilatation thermique anisotrope de la calcite

Les paramètres de maille de la calcite bréchique B4a, de la calcite filonienne C3b et du spath d'Islande, entre 25 et 650°C sont illustrés dans la figure (III.5) et présentés dans le tableau II.1. Aux incertitudes près, les trois échantillons présentent les mêmes évolutions des paramètres de maille (a), (c) et de volume de maille. Pour tenir compte de la différence initiale des paramètres une normalisation par rapport aux valeurs obtenues à 25°C a été effectuée dans le tableau II.2. Les formules ci-dessous présentent cette normalisation et considèrent une évolution linéaire des paramètres de mailles avec la température (loi de Végard) :

Tableau III.1: Paramètres de maille en fonction de la température pour différents types de calcite.

T(°C)	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	T(°C)	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Calcite Spath d'Islande (Chihuahua, Mexique)				Calcite (Rao et al 1968)			
25	4,985(5)	17,005(23)	367,0(8)	28	4,9887(-)	17,0623(-)	-
100	4,983(5)	17,060(24)	366,9(8)	158	4,9863(-)	17,1155(-)	-
200	4,977(4)	17,147(21)	367,8(7)	254	4,9837(-)	17,1667(-)	-
300	4,973(8)	17,201(35)	368,4(15)	342	4,9826(-)	17,2172(-)	-
425	4,974(7)	17,248(30)	369,5(14)	432	4,9811(-)	17,2554(-)	-
				524	4,9784(-)	17,3009(-)	-
Ca _{0,998} Mg _{0,002} CO ₃ Remplissage de brèche (B4a)				Ca _{0,998} Mg _{0,002} CO ₃ (Markgraff & Reeder, 1985)			
25	4,992(10)	17,053(48)	368,0(16)	24	4,988(1)	17,061(1)	367,6(1)
300	4,966(9)	17,228(47)	367,9(13)	200	4,984(1)	17,121(2)	368,3(1)
450	4,975(6)	17,281(11)	370,4(4)	400	4,980(1)	17,224(2)	370,0(1)
				600	4,978(3)	17,354(9)	372,4(4)
Ca _{0,999} Mg _{0,001} CO ₃ Filonienne (C3b)				700	4,977(3)	17,425(9)	373,7(4)
25	4,987(2)	17,039(8)	367,0(3)	750	4,978(3)	17,462(8)	374,5(3)
200	4,979(8)	17,147(16)	368,1(3)	800	4,976(4)	17,488(12)	374,9(5)
300	4,978(7)	17,2(32)	369,1(11)	900	4,975(2)	17,585(11)	376,9(3)
425	4,975(10)	17,237(44)	369,0(14)	Calcaire (Wu et al 1995)			
485	4,968(10)	17,280(34)	369,4(9)	30	4,983(-)	17,035(-)	-
595	4,962(6)	17,344(28)	369,9(10)	100	4,981(7)	17,078(44)	-
650	4,960(6)	17,370(26)	370,1(9)	200	4,979(7)	17,129(44)	-
				400	4,976(7)	17,231(44)	-
				432	4,975(7)	17,258(46)	-
				524	4,974(7)	17,314(46)	-

Tableau III.2: Normalisation des valeurs à température ambiante des paramètres de maille mesurés au cours de cette étude.

T(°C)	a/a ₍₂₅₎	c/c ₍₂₅₎	V/V ₍₂₅₎
Calcite Spath d'Islande (Chihuahua, Mexique)			
25	1	1	1
100	1,000(14)	1,003(2)	1,000(3)
200	0,998(13)	1,008(2)	1,002(3)
300	0,998(19)	1,011(2)	1,004(5)
425	0,998(17)	1,014(2)	1,007(4)
Ca _{0,998} Mg _{0,002} CO ₃ Remplissage de brèche (B4a)			
25	1	1	1
300	0,995(3)	1,010(4)	1,000(5)
450	0,997(2)	1,013(3)	1,007(2)
Ca _{0,999} Mg _{0,001} CO ₃ Filonienne (C3b)			
25	1	1	1
200	0,998(2)	1,006(1)	1,002(1)
300	0,998(1)	1,009(2)	1,006(3)
425	0,997(2)	1,012(3)	1,005(4)
485	0,996(2)	1,014(2)	1,007(3)
595	0,995(1)	1,018(2)	1,008(3)
650	0,995(1)	1,019(2)	1,008(3)

$$\left(\frac{a(t)}{a(25)}\right) = -8.10^{-6} + 1 \quad (1)$$

$$\left(\frac{c(t)}{c(25)}\right) = 3.10^{-5} + 1 \quad (2)$$

$$\left(\frac{V(t)}{V(25)}\right) = 1.10^{-5} + 1 \quad (3)$$

où t est la température (en degré Celsius), a et c les paramètres de maille et V le volume de la maille.

Ces formulations montrent que la température induit à la fois une contraction sur les axes (a) et (b) et un étirement sur l'axe (c) du grain avec une augmentation de $0,8 \pm 0,3$ % du volume de maille. La calcite présente donc une dilatation thermique anisotrope (Figure III.5) en accord avec les travaux antérieurs (Rao et al., 1968; Markgraf et Reeder, 1985; Wu et al., 1995). Wu et al. (1995) ont montré que la pression, jusqu'à 10 kbar, ne joue pas de rôle dans ce processus. Pour des températures supérieures à 550°C, la différence entre les données obtenues dans cette étude et les données qui font référence dans le domaine (Markgraf et Reeder, 1985) peut s'expliquer par une modification de phase induite par le début de la décarbonatation. Dans les expériences de Markgraf et Reeder (1985), l'équilibrage de la température du four et celle de l'échantillon durait deux heures alors que dans cette étude, les analyses démarraient immédiatement après avoir atteint la température désirée. Ce protocole a été établi après s'être assuré que la réponse de dilatation en fonction de la température soit immédiate. Les résultats de cette étude sont plus en adéquation avec ceux obtenus par Wu et al. (1995) où le temps entre l'équilibration du four et le temps analyse était inférieur à 10 minutes.

Une explication de la dilatation anisotrope de la calcite est proposée par Markgraf et al. (1985). Elle est le résultat d'une grande capacité de mouvement et de déformation des groupements CO_3 dans les trois directions. Le paramètre c augmente et les paramètres a et b diminuent. Cependant, avec l'augmentation de la température, la contraction des paramètres a et b dépasse un seuil qui n'est plus compensable par la déformation cristalline et alors débute la décarbonatation.

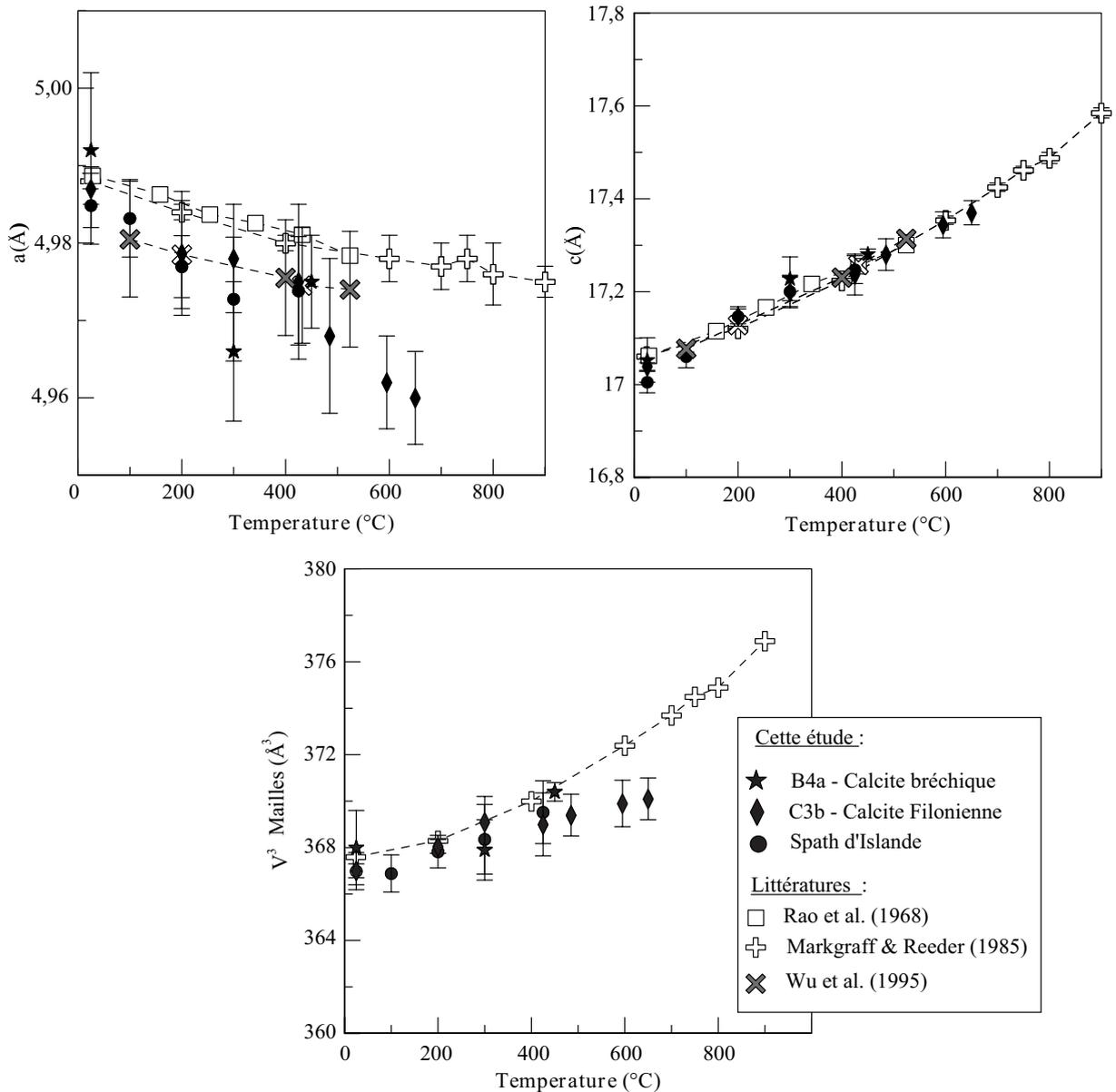


Figure III.5 : Diagramme d'évolution des paramètres de maille a , c et V en fonction de la température. Les symboles blancs et gris sont les données de la littérature et les données en noir sont les valeurs obtenues au cours de cette étude. Les incertitudes sont à deux sigma et couvrent l'ensemble des variations d'amplitude des données.

3.3 Evolution cristalline de la calcite avant décarbonation

Des expériences de DRX réalisées à différentes températures présentent une évolution de la cristallinité des cristaux de calcite en fonction de la température et du temps de chauffage. Le protocole analytique qui a consisté à conserver la même préparation entre toutes les étapes de chauffage améliore la qualité de cette comparaison. Ces résultats sont présentés dans les tableaux (III.1 et III.2) et dans la figure (III.6). Des rapports d'intensité du pic de diffraction le plus intense ont été réalisés afin de comparer les spectres entre eux. La normalisation des intensités a été réalisée selon la formule suivante :

$$RI = \frac{I_{104}}{I_{104}} \quad (4)$$

où RI est le rapport d'intensité, $I_{(104)}$ l'intensité de la raie associée aux plans (104), et I_{104} l'intensité du pic à 25 °C. Les rapports d'intensité varient jusqu'à 45 % et sont reproductibles.

Tableau III.3: Rapport d'intensité de la raie 104 pour les échantillons analysés à différentes températures.

	Temps (h:min)	T(°C)	Intensité raie 104 (coups/s)	I_{104}/I_{104}
Spath d'Islande				
	0:00	25	235690	1,00
	0:53	100	225600	0,96
	1:50	100	227226	0,96
	2:32	200	224811	0,95
1.	3:40	200	227049	0,96
	4:21	300	237687	1,01
	5:21	300	241123	1,02
	6:01	400	238267	1,01
	7:01	400	239007	1,01
	7:41	200	231507	0,98
	8:36	25	214558	0,91
B4a-1				
	0:00	25	298223	1
	1:13	400	221464	0,74
	2:08	25	211227	0,71
B4a-2				
	0:00	25	293321	1
	1:12	400	247966	0,85
	2:15	25	245988	0,84
C3b-1				
	0:00	25	639160	1
	1:24	400	385627	0,60
	2:26	25	399118	0,62

Dans le cas des cristaux de calcite B4a et C3b, il n'y a pas d'évolution des intensités sur les poudres portées à des températures de 200 ou 300°C sur des durées de l'ordre de l'heure. Pour des expériences au-delà de 400°C pendant la même durée, une baisse de l'intensité de 15 à 40 % est observée (tableau III.3). En revenant à température ambiante, les échantillons de calcite conservent les intensités des pics acquises à 400°C. Dans tous les cas, l'effet observé est une diminution de la raie principale de la calcite associée au plan de clivage.

De la même façon, des spectres réalisés sur des poudres chauffées à 200°C durant des durées de 24, 48, 120 et 364 heures présentent la même tendance de diminution de l'intensité de la raie principale (tableau III.4). À partir de 48 heures, l'intensité n'évolue plus mais un épaulement apparaît sur la gauche de la raie principale correspondant à une population de plans (104) plus espacés que les plans initiaux (Figure III.6).

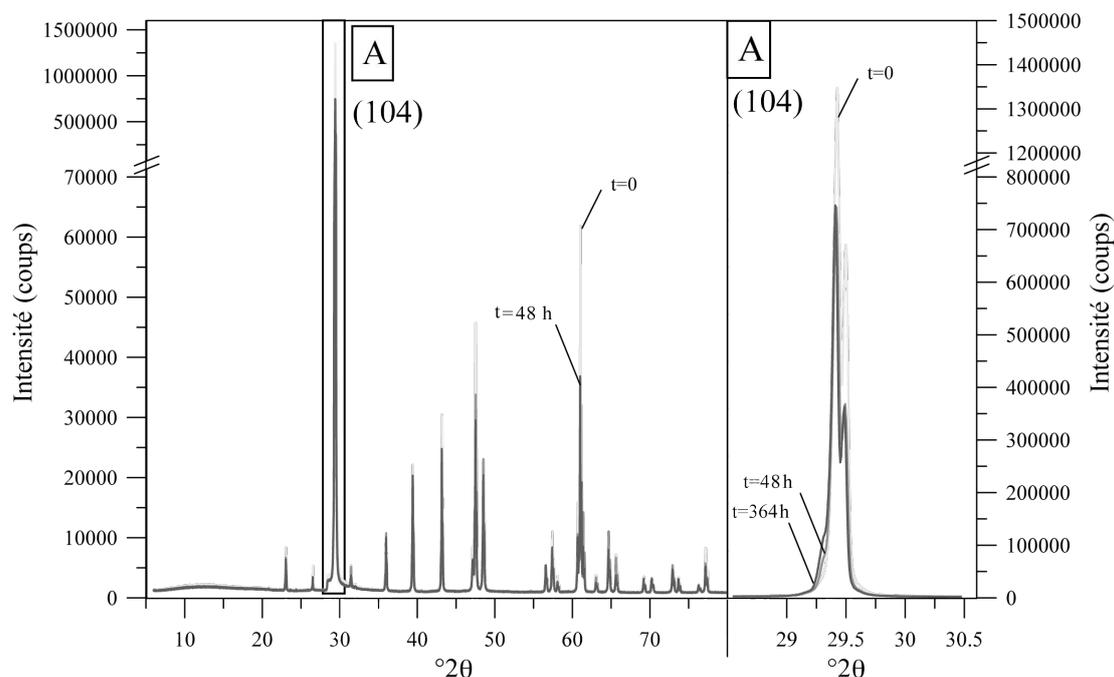


Figure III.6 : Diagramme des spectres DRX avant chauffage, après chauffage à 200 °C à 48 heures et à 364 heures. On observe une diminution de l'intensité des raies 012, 104, et 006 avec la formation d'un épaulement au niveau de la raie principale (104) qui correspond à la formation d'une famille de plans plus large.

Tableau III.4: Rapports d'intensité de la raie (104) et de la zone amorphe à 12,5° thêta pour les échantillons analysés après chauffage à 200 °C pour différents pas de temps.

Échantillon	Temps heures	Intensité raie (104) (coups/s x10 ⁷)	I/I(25) (104)	Int. zone amorphe (coups à 12,5°)	I/I(25) (ZA)
C3b-a	0	1,48	1	2173	1
	0	1,41	0,95	2131	0,98
	24	1,09	0,74	2052	0,94
	48	0,99	0,67	1883	0,87
	168	-	-	-	-
	364	0,97	0,66	1808	0,83
C3b-c	0	0,66	1	1473	1
	0	0,66	1	1458	0,99
	24	0,58	0,89	1450	0,98
	48	0,57	0,87	1420	0,96
	168	0,57	0,87	1437	0,98
	364	0,53	0,81	1421	0,96

Ces mêmes types de phénomènes ont déjà été observés sur des marbres irradiés par laser (Rodriguez et al., 2004). De plus, ces derniers ont observé une diminution de l'intensité de la raie du plan de clivages ainsi qu'une diminution de la largeur à mi-hauteur, associée à une augmentation de la taille des cristallites, une cicatrisation des défauts cristallins. Dans le cas de Rodriguez et al. (2004), ils n'ont cependant pas observé de variations après irradiation d'un spath d'Islande. D'autre part, toujours dans la même étude, les auteurs remarquent une apparition de clivages sous l'effet d'un chauffage par laser.

3.4 Mécanisme(s) de la décarbonatation

Le processus de décarbonatation débute pour des températures supérieures à 550°C avec une vitesse de 5 °C/min. Cette réaction correspond à la décomposition de la calcite en oxyde de calcium par libération de dioxyde de carbone. Lorsque l'on suit cette réaction par DRX, l'ensemble des raies caractéristiques des plans de la calcite présents à température ambiante tend à diminuer et à disparaître au bénéfice de l'apparition de raies de l'oxyde de calcium (Figure II.7).

Les mécanismes de cette réaction ont été largement étudiés au cours des cinquantes dernières années (e.g. Rodriguez et al., 2009). Dans un premier temps, la décarbonatation a été interprétée comme un processus dominé par une croissance minérale autour de noyaux car la formation de l'oxyde de calcium se produit d'abord en surface puis progresse vers l'intérieur du grain. Aujourd'hui il est clairement établi que la décarbonatation est une réaction topotactique qui se produit par un déplacement limité d'atomes dans le réseau cristallin pour passer d'une phase à une autre. Rodriguez et al. (2009) proposent que ce soit la réorganisation des atomes de calcium avec l'atome d'oxygène proche de ceux-ci qui va former l'oxyde de calcium. Ce processus entraînera la formation d'oxyde de calcium en baguettes orientées dans la même direction suivant l'axe c.

L'origine de ce processus semble résider dans le fait que la dilatation de la calcite est anisotrope. Les groupements carbonatés situés sur le plan de clivage s'écartent alors que les plans encadrant les groupements carbonatés se contractent (Figure III.8). Cette configuration de tension sur le groupement carbonaté augmente avec la température. De fait, les densités électroniques diminuent dans les plans (a,b) alors que dans les plans (a,c) elles vont augmenter. Cette configuration tend à isoler une particule de CO₂ du réseau cristallin. Le dernier atome d'oxygène du groupement carbonaté reste lui au cœur du cristal.

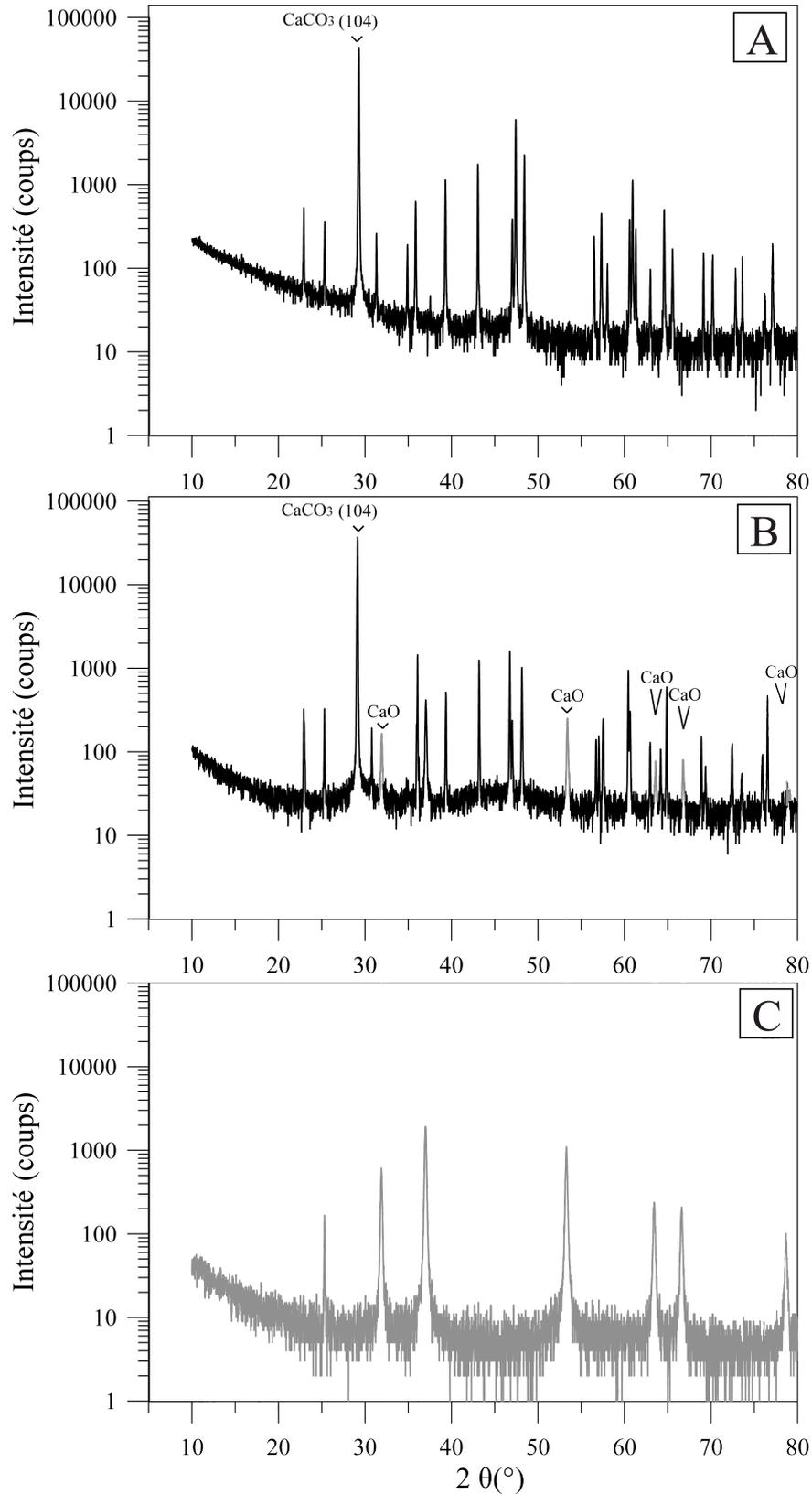


Figure III.7 : Diagrammes de spectres de DRX de calcite à 25°C (A), 425°C (B) et après décarbonatation complète à 825°C (C). On remarque une diminution d'intensité quasi générale des raies entre 25°C (A) et 425°C (B). L'apparition de l'oxyde de calcium (CaO) se fait au détriment de la phase calcite qui disparaît totalement (C).

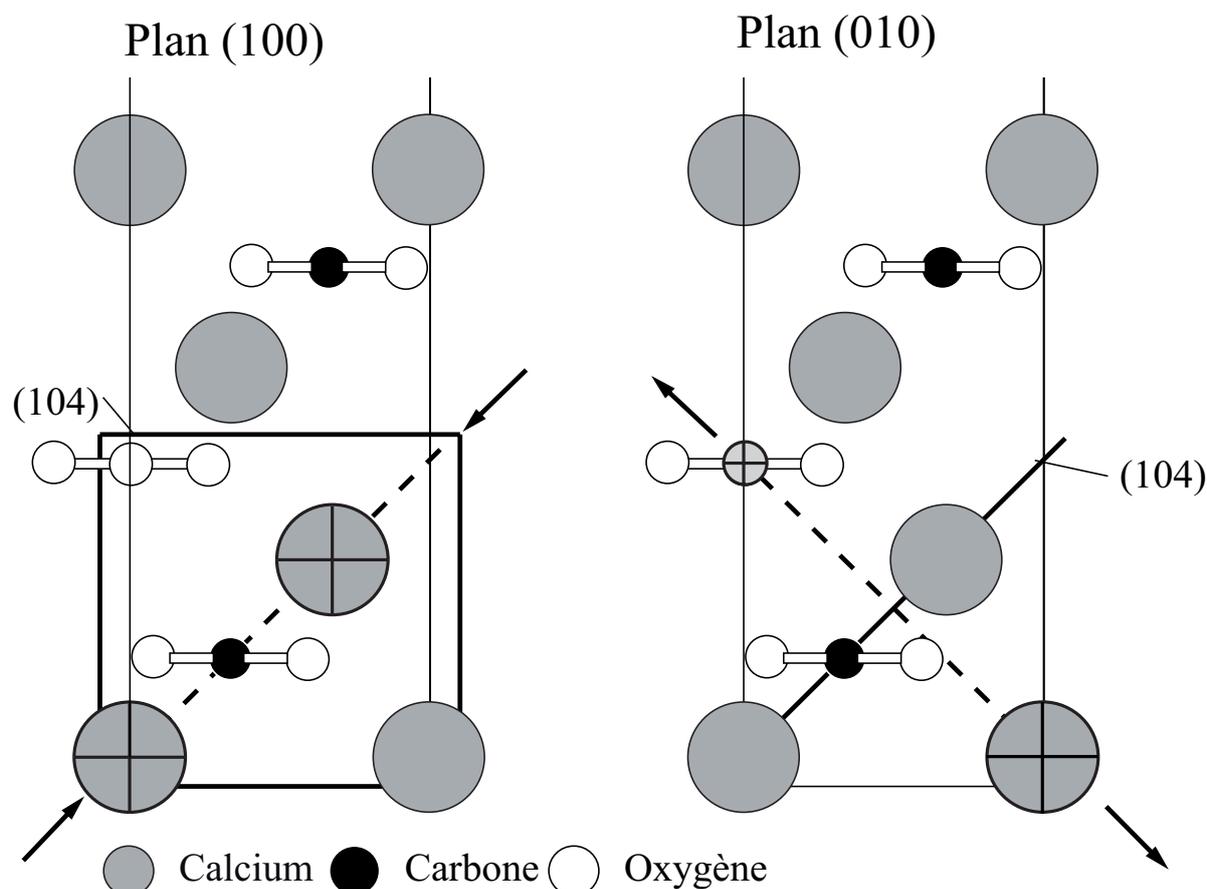


Figure III.8 : Schéma de maille cristalline dans deux plans d'observation différents. Le plan (100) correspond à la maille (A), le plan (010) correspond à la maille B. La Figure de droite représente l'étirement que subit le plan de clivage avec l'augmentation de la température. La Figure de gauche présente la compression exercée sur le groupement CO_3 situé sur le plan de clivage.

Le phénomène de décarbonatation a été également étudié par ATG. Les analyses à 200 °C pendant 24 heures sur des poudres finement broyées de l'échantillon C3b n'ont présenté aucun signe de perte de masse. Pour étudier la cinétique de décarbonatation, les vitesses utilisées étaient de 5 °C/min de 25 °C jusqu'à 1000 °C avec un maintien de plus d'une heure à 1000 °C.

Dans le cas d'une vitesse de chauffage monotone et lorsque la réaction est du premier ordre (relation linéaire en diagramme d'Arrhenius) ce qui est le cas entre 700 et 800 °C, il est possible de calculer les énergies d'activation avec la méthode d'Arrhenius définie par la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{dn}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (5)$$

où dn/dt (ou k) est la variation de matière en moles par unité de temps, A est le facteur pré-exponentiel, ΔH^* est l'enthalpie apparente ou énergies d'activation et R la constante des gaz parfaits. Cette approche est utilisée par Flynn et Wall (1966) pour le traitement de données d'ATG. Les diagrammes d'Arrhenius pour les échantillons AB7#1 sont présentés dans la

figure III.9. Les réactions de décarbonatation présentent des énergies d'activation de l'ordre de 180 kJ/mole. Ces données sont légèrement inférieures aux données obtenues par L'Vov (2002) et Rodriguez (2009) qui présentent des valeurs de 200 à 210 kJ/mole et sont en accord avec celles obtenues par Beruto et al. (2010) de $160 \pm 0,6$ kJ/mole et de $175 \pm 0,5$ kJ/mole. Pour les données légèrement supérieures, ces différences peuvent être le résultat de l'utilisation d'un protocole analytique différent qui nécessite d'autres moyens de calcul de l'énergie d'activation.

Dans la figure (III.10) les premiers points sur les diagrammes d'Arrhenius réalisés pour les cristaux de calcite synthétique présentent des pentes plus importantes que pour la réaction à plus haute températures. Ces pentes plus élevées correspondent à des énergies d'activation plus importantes en début de réaction. Ensuite, la relation d'Arrhenius devient linéaire. La figure III.9 présente les diagrammes d'Arrhénius sur l'ensemble des échantillons AB7#1 pour différentes granulométries.

Selon Rodriguez et al. (2009) deux grands mécanismes gouvernent cette réaction. Les premières valeurs pour les énergies d'activation élevées seraient liées au piégeage de CO_2 par le réseau naissant de CaO qui rendrait moins perméable la surface de l'échantillon. Cela entraînerait une diminution de la cinétique de réaction et donc une énergie d'activation plus élevée que la valeur réelle. Le deuxième mécanisme découlerait d'une énergie d'activation constante correspondant à la réaction chimique de décarbonatation ou lorsque le réseau est en partie modifié. Dans ces conditions, le CO_2 a la possibilité de diffuser plus facilement à travers du réseau cristallin vers la surface (Chaix-Pluchery et al., 1983).

Toutes ces considérations impliquent que, dans la calcite, le taux d'avancement de la réaction de décarbonatation, et donc la diffusion du CO_2 vers la surface, dépend fortement de l'état du réseau cristallin. A partir d'une température critique (600°C) le CO_2 soumis à une énergie d'activation de 180 kJ/mole diffuse du cristal vers la surface.

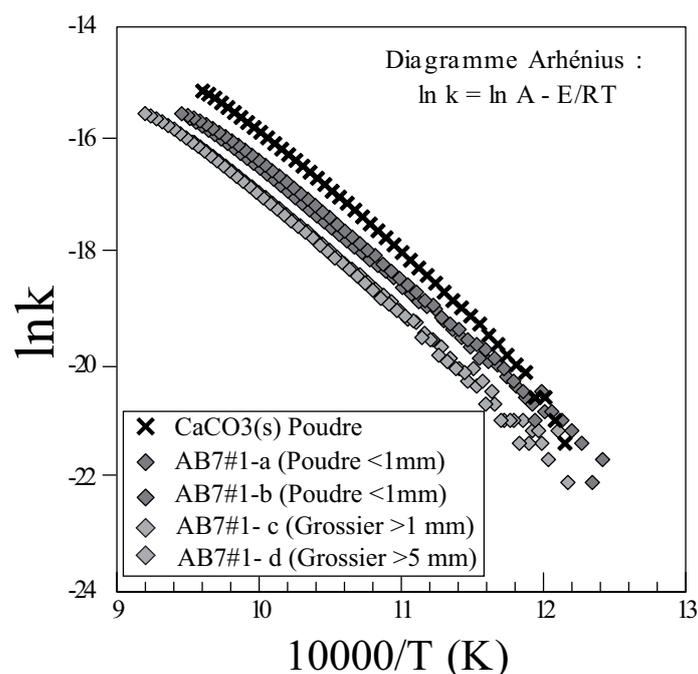


Figure III.9 : Diagramme d'Arrhénius des réactions de décarbonatation des échantillons étudiés et de poudre synthétique.

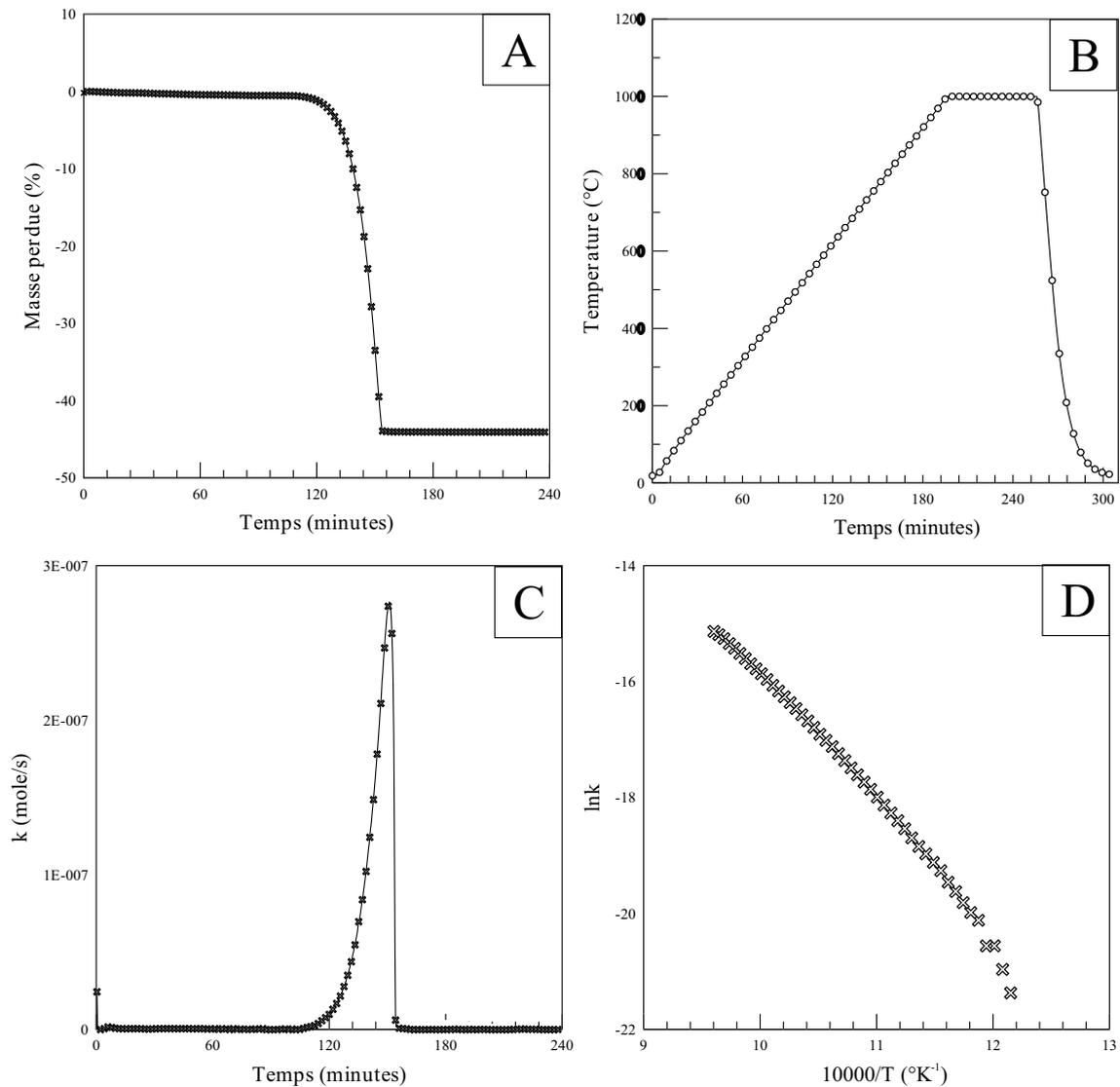


Figure III.10 : Diagramme des résultats d'analyse thermo-gravimétrique sur des cristaux de calcite précipités en laboratoire. Le diagramme (A) présente l'évolution de la perte de masse (en %) au cours du temps. Le diagramme (B) représente le protocole de chauffage durant cette expérience. Le diagramme (C) présente le flux de matière lors de la décarbonatation. La figure (D) présente la droite d'Arrhenius permettant de définir l'énergie d'activation de la réaction de décarbonatation de cette expérience.

4. Conclusion

Les évolutions structurales de la calcite à différentes échelles, à différentes températures et pour différentes durées d'expériences ont été étudiées. Il avait déjà été établi par Markgraf et al. (1985) que le comportement de la calcite est étroitement lié à l'agencement des groupements carbonatés et des atomes de calcium dans le réseau cristallin. L'interprétation des analyses ATG et DRX de cette étude laisse penser que cette organisation joue un rôle majeur dans le comportement mécanique de la calcite à basses températures.

Sous l'effet de la température, le cristal de calcite se dilate avec des coefficients de dilatation positifs dans l'axe (c) et négatifs dans les directions (a) et (b) et une augmentation générale du volume de maille (0,8% à 650°C par exemple). En fonction de la configuration, l'expansion d'un cristal de calcite va tendre à s'équilibrer géométriquement. L'accommodation de cette déformation génère des microfissures nanométriques dans la structure cristalline de la calcite. Si l'expansion est plus continue et dépasse un seuil critique de stockage énergétique avec des températures plus importantes par exemple, la déformation sera effective et se caractérisera par un relâchement de contrainte localement et provoquera la propagation de ces microfissures irréversible dans le cristal. Si la déformation se poursuit, les microfissures pourront s'interconnecter pour former des plans de faiblesse ou plans de clivages de dilatation.

Le mécanisme de formation des microfissures, et à terme des clivages est assisté par la dilatation du réseau de la calcite et par la décrépitation des inclusions fluide.

Chapitre IV

Mécanismes de diffusion de l'hélium dans la calcite de remplissage de faille

1. Introduction

Les gaz rares diffusent plus rapidement que les atomes formant le réseau cristallin pour une température donnée. La vitesse de diffusion des gaz rares dépend de la taille de l'atome, par exemple, le néon diffuse plus lentement que l'hélium. Les gaz rares sont activés thermiquement, et le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius définie ci-dessous:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec D_0 le coefficient de diffusion à l'origine, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température en ° Kelvin. La diffusion des gaz rares dépend de l'agencement atomique (réseau cristallin, présence de canaux de diffusion, clivage) et de la température. L'étude des paramètres de diffusion (énergie d'activation E_a et coefficient de diffusion à l'origine D_0) est fondamentale pour estimer le potentiel chronologique ou thermochronologique d'un minéral. Ces paramètres permettent de calculer la température de fermeture (Dodson, 1973) et sont intégrables dans les modèles de diffusion permettant de reconstruire l'histoire thermique du cristal étudié. La figure IV.1 présente une compilation des paramètres de diffusion de l'hélium pour différents minéraux tels que la calcite (Copeland et al., 2007), l'apatite (Farley, 2000), la goethite (Shuster et al., 2005), l'hématite spéculaire et l'hématite botryoïdale (Bahr et al., 1994), la magnétite (Blackburn et al., 2007), la monazite (Boyce et al., 2005), l'olivine (Shuster et al., 2004) et le quartz (Trull et al., 1991).

Pour déterminer les paramètres de diffusion (E_a , D_0), les expériences se basent sur le chauffage d'un échantillon à différents paliers de température et de temps. Le coefficient de diffusion est déduit de la fraction d'He relâchée à chaque palier. Cette fraction d'hélium permet de calculer les paramètres de diffusion avec des modèles mathématiques (Fechtig et Kalbitzer, 1966). McDougall et Harrison (1999) donnent les critères pour que les paramètres de diffusion déduits des expériences soient représentatifs d'un phénomène de diffusion naturel. Ces conditions sont :

- (1) le minéral doit rester stable au cours de l'expérience,
- (2) la distribution de l'hélium dans le minéral doit être uniforme,
- (3) la forme du cristal doit correspondre à la géométrie utilisée dans les modèles,
- (4) l'échantillon doit être pur, il ne doit pas contenir d'inclusions solides,
- (5) l'échantillon doit se caractériser par un seul domaine de diffusion.

Dans le cas de la diffusion de l'hélium dans l'apatite, minéral abondamment étudié, les paramètres de diffusion sont bien définis (Zeitler et al. 1987 ; Lippolt et al. 1994 ; Wolf et al. 1996 ; Warnock et al., 1997 ; Farley, 2000 ; Shuster et al., 2004 ; Shuster et al., 2006 ; Shuster et Farley 2009). Cependant, pour des températures supérieures à $\sim 265^{\circ}\text{C}$, il y a un changement des paramètres de diffusion, expliqué par la cicatrization des dommages de recul alpha présents dans le réseau cristallin (Farley, 2000; Shuster et al., 2006). Pour d'autres minéraux, les valeurs des paramètres de diffusion ne font pas consensus. Dans le cas de la monazite, les valeurs des paramètres de diffusion sont très dispersées et présentent des températures de fermeture différentes de $206\pm 24^{\circ}\text{C}$, $230\pm 4^{\circ}\text{C}$ et $286\pm 13^{\circ}\text{C}$ respectivement pour 3 échantillons étudiés (Boyce et al., 2005). L'hématite spéculaire présente une température de fermeture de $104\pm 21^{\circ}\text{C}$, alors que l'hématite botryoïdale présente une température de fermeture de $200\pm 8^{\circ}\text{C}$ (Bahr et al., 1994).

Dans le cas de la calcite, une seule étude de la diffusion de l'He existe (Copeland et al., 2007), et les auteurs proposent une température de fermeture de $70\pm 10^{\circ}\text{C}$. Les mesures de diffusion de l'hélium dans ce minéral présentent deux types de difficultés, la présence de nanostructures et leur évolution avec la température.

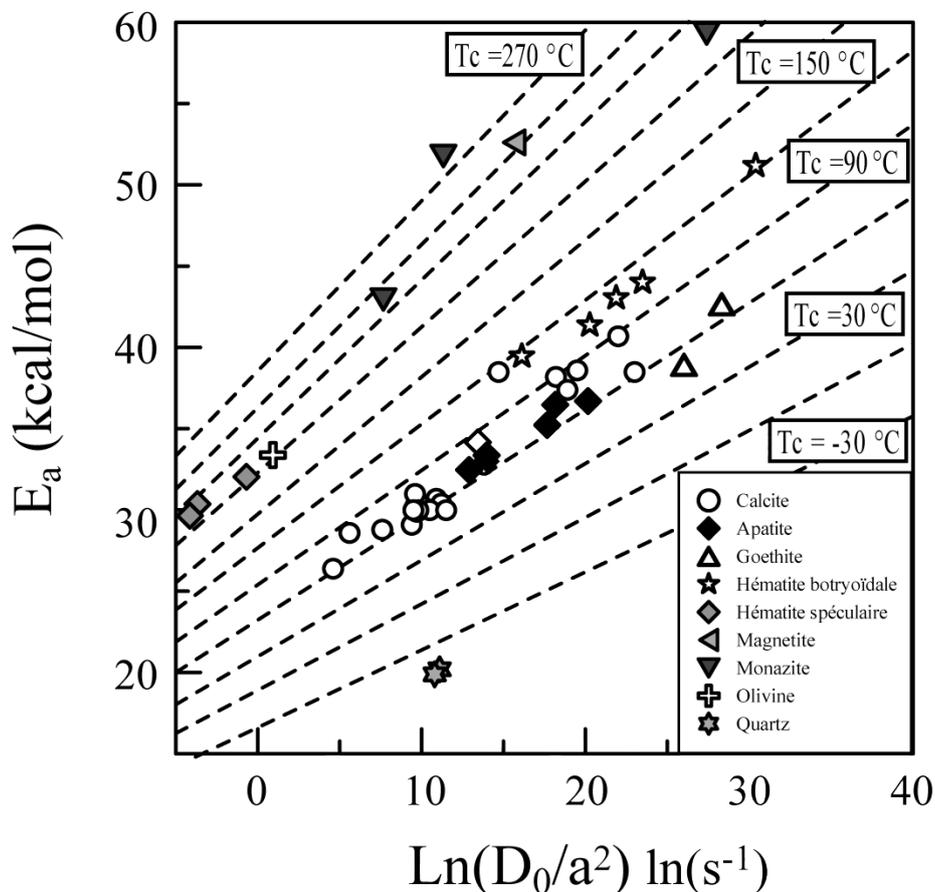


Figure IV.1: Compilation des paramètres de diffusion de l'hélium pour la calcite (Copeland et al., 2007), l'apatite (Farley, 2000), la goethite (Shuster et al. 2005), l'hématite spéculaire et l'hématite botryoïdale (Bahr et al., 1994), la magnétite (Blackburn et al., 2007), la monazite (Boyce et al., 2005), l'olivine (Shuster et al., 2004) et le quartz (Trull et al., 1991). Les droites correspondent aux températures de fermeture selon la formule de Dodson (1973) pour un gradient de $10^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$.

Dans cette partie, se trouvent exposés les résultats des expériences de diffusion de l'hélium dans des cristaux de calcite de remplissage de faille (échantillon provenant du fossé de Gondrecourt, cf. chapitre I) et sur un échantillon de remplissage calcitique hydrothermal (MVT).

2. Aspects théoriques de la diffusion

La diffusion des gaz rares est relativement simple car elle ne nécessite pas de faire intervenir d'effets chimiques sur ces derniers. La méthode couramment utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion (E_a énergie d'activation et D_0/a^2 coefficient de diffusion à l'origine avec a la taille du grain) dans les minéraux s'appuie sur une modélisation mathématique et thermodynamique. Cette partie se base majoritairement sur les ouvrages d'Albarède (1995) et Mac Dougall & Harrison (1999).

2.1 Modélisation mathématique du processus de diffusion

Le processus de diffusion est similaire au processus de conduction de la chaleur modélisé à travers les lois de Biot-Fourier. Fick a appliqué ces concepts mathématiques à la diffusion d'espèces chimiques suivant des gradients de concentration. Le point de départ des modélisations de la diffusion des gaz rares dans les minéraux est la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion, c correspond à la concentration de l'espèce diffusante, et t le temps. Cette loi est basée sur l'hypothèse que la diffusion tend à répartir de façon homogène les concentrations dans un volume. Dans le cas d'une diffusion isotrope, D est un scalaire, c'est-à-dire que la diffusion est homogène dans toutes les directions de l'espace, des régions les plus concentrées vers les moins concentrées.

Dans le cas d'une sphère, les formules de Carslaw et Jaeger (1959) appliquées aux gaz rares sont :

$$F(t) = \frac{\text{gaz relâchée}}{\text{gaz total}} \quad (3)$$

$$F(t) = 1 - (6/\pi^2) \sum_1^{\infty} (1/n^2) * \exp(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{a^2}) \quad (4)$$

où $F(t)$ est la fraction de gaz qui diffuse à l'extérieur en fonction du temps et a^2 la taille du domaine de diffusion. Le graphique IV.2 présente la relation entre cette fraction d'hélium et le paramètre sans dimension $\sqrt{Dt/a^2}$ (Mac Dougall & Harrison, 1999). Toutes les courbes se superposent de 0 à 40 % d'hélium extrait, et sont similaires quelque soit la géométrie (sphère, cube, parallélépipède rectangle de longueur infinie). Ceci montre que, pour des grains de différentes géométries, le modèle sphérique est satisfaisant jusqu'à 40 % d'hélium extrait. Au-delà, le calcul des coefficients de diffusion pour des géométries complexes est imparfait. Lagerwall et Zimen (1963) proposent deux solutions à la formule (4) :