

Inclusions fluides et microthermométrie

I Les inclusions fluides synthétiques

I.1 Introduction

Les inclusions fluides sont des microsystemes minéraux contenant un fluide (Roedder, 1963, 1971, 1979, 1984). Dans le cas des inclusions fluides naturelles, le fluide piégé a circulé au moment de la formation ou de la fracturation de la roche. Il existe trois types d'inclusions fluides : primaires, secondaires et pseudo-secondaires.

Les inclusions primaires ont des formes simples et elles se trouvent réparties aléatoirement dans le volume du cristal.

Dans le cristal, les inclusions secondaires ont des formes très variées et elles se disposent sur des plans plus ou moins rectilignes sécants sur les directions cristallographiques du cristal. Dans le dernier type, des inclusions de formes variées se regroupent le long des zones de croissance du minéral hôte (Dubois, 1992).

Les inclusions fluides sont utilisées pour déterminer les conditions de température, pression et composition des fluides qui circulent dans les systèmes géologiques. Il existe différentes méthodes physiques permettant l'analyse des IF telles que : la microthermométrie, les spectroscopies Raman, Infrarouge et Brillouin, les méthodes nucléaires PIXE, PIGE, la microfluorescence X.

L'analyse microthermométrique est la plus utilisée (Bodnar, 1994). Cette méthode permet d'observer et de mesurer la métastabilité de fluides occlus dans les inclusions (Roedder, 1968 ; Roedder, 1971 ; Weisbrod et Leroy, 1987; Roedder et Belkin, 1988 ; Bodnar, 1994). Les fluides piégés dans les inclusions naturelles ont des compositions souvent très complexes. Alors des systèmes analogues bien contrôlés, avec des fluides plus simples ont été fabriqués, ce sont les inclusions fluides synthétiques, notées IF.

I.2 Synthèses des inclusions fluides

I.2.1 Minéral et capsule de choix

La fabrication des IF se fait par synthèse hydrothermale. Le quartz, la calcite, la fluorine et la barytine sont des exemples de minéral hôte utilisé. Le quartz reste le minéral de choix pour piéger les IF. Les grands atouts du quartz sont de n'être quasiment jamais maclé, peu soluble dans les solutions salines, pas fragile grâce à sa haute température de fusion, parfaitement translucide donc rendant possible l'observation microscopique des phases intracristallines.

Le quartz a une transition polymorphique α - β à 573°C qu'il faut considérer dans les synthèses. Ce quartz est placé dans une capsule, puis dans un autoclave à pression et température contrôlées. Le type de capsule dépend des conditions de synthèse choisies.

On utilise des capsules en or pour les basses et moyennes températures, en argent pour les moyennes et hautes températures et en platine pour les hautes températures.

Il existe deux modes de synthèses, d'abord celle de groupe de Bodnar ensuite celle de groupe de Kril Shmulovich (SFI).

I.2.2 Technique de Bodnar et Sterner : cracks par chocs thermiques

La méthode des IF synthétiques a été développée par [Bodnar et Sterner \(1987\)](#). Elle consiste à microfissurer des prismes de quartz par des chocs thermiques. Un prisme de quartz microfissuré est placé avec une solution de composition connue dans une capsule d'or scellée à froid. La capsule est ensuite placée dans un autoclave à PT choisis en fonction de la densité des inclusions fluides que l'on veut obtenir.

Cette méthode peut donner des traînées d'IF ou des IF isolées. Les IF obtenues ont souvent des formes hors d'équilibre même dans les conditions élevées de température et avec des solutions alcalines.

Cette technique a été reconnue fiable pour des synthèses de basse température (300°C) avec des systèmes simples. Cette méthode a été modifiée par K. Schmulovich pour l'adapter à des systèmes plus complexes.

I.2.3 Techniques de Shmulovich et Graham

I.2.4 Cracks par chocs thermiques

Shmulovich et Graham (1999, 2004) ont proposé deux méthodes. Dans la première, ils ont développé la méthode de cracks par chocs thermiques pour des gammes de températures plus larges et plus importantes. Le défaut de cette méthode, tient au fait qu'il ne faut pas analyser les nombreuses IF se trouvant sur les bords du quartz. Cependant, dans les bords de ce dernier, certaines IF se remplissent rapidement de beaucoup de solution et d'un peu d'air, alors que d'autres se remplissent d'abord d'air puis de très peu de solution. Dans ces derniers cas, la fugacité de l'air diminue la gamme de métastabilité de fluide occlus.

I.2.5 Croissance cristalline de quartz pur

La deuxième méthode utilise la croissance cristalline du quartz pur. Cette dernière a permis de synthétiser des IF contenant des systèmes ternaires ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ ou CaCl_2) à 800°C et 0.9GPa . L'avantage de cette technique est de faire des plans très riches en IF. Mais l'inconvénient est d'obtenir parfois des IF dont on ignore complètement le contenu.

Pendant son séjour à l'ISTO, Kiril Shmulovich a utilisé la deuxième technique pour préparer quelques capsules et j'ai participé à ces synthèses.

I.2.5.a Mode opératoire

A l'aide d'une scie diamantée, le quartz naturel pur est coupé en petits prismes de $2 \times 2 \times 12$ mm. La plus grande dimension est parallèle à l'axe c du quartz. Ces prismes sont placés dans des récipients en verre puis dans un four à 120°C pendant une nuit. A la sortie du four, les prismes sont trempés dans de l'eau froide, ensuite, ils sont placés dans une capsule en or (5×25 mm) puis chauffés sur un bec Bunsen sans dépasser les 573°C (on garde un quartz de type α). Après chauffage, on rajoute $100\mu\text{l}$ de fluide et de la silice amorphe pour favoriser la cicatrisation des microfissures. Le fluide occupe seulement $\frac{1}{4}$ de volume de la capsule (490

mm³) à 25°C pour éviter de faire exploser la capsule dans l'autoclave. Enfin, les capsules sont placées dans un autoclave contrôlé thermiquement par deux thermocouples Pt-Pt 13% (calibrés à ±1°C). La pression dans l'autoclave est mesurée à l'aide de jauges de pression. La durée de synthèse est de l'ordre de la semaine, elle est allongée pour les conditions de température les plus basses (500°C). Les capsules sont ensuite trempées à P et T ambiantes. Les prismes de quartz sont mis dans un tube en verre, fixés par la résine (baume de Canada) puis coupés en disques (ou fragments) très fins contenant chacun des milliers d'IF. Enfin, les fragments sont polis jusqu'à atteindre une épaisseur de ~ 500µm. Une partie des fragments a été polie avec une technique qu'on a importé du laboratoire de géologie de l'Université de Genève (Protocole dans l'Annexe 1).

II Inclusions Fluides synthétisées pour le projet

Kiril Schmulovich a synthétisé 42 échantillons à Edimbourg et j'ai travaillé sur 38 d'entre eux. Les solutions choisies pour cette études sont : de l'eau pure, des solutions aqueuses à 0.1 et 0.5M NaOH, 1 et 5M NaCl, CaCl₂, CsCl et des solutions mixtes de 5 M NaCl + 0.1M NaOH et de 5 M CsCl + 0.1M NaOH. Ces synthèses hydrothermales ont duré entre 6 et 13 jours. (Tab.1). Elles ont été réalisées dans 4 autoclaves, contenant chacun des capsules correspondant aux solutions choisies. Toutes les synthèses ont été faites à une pression de ~ 750MPa et à des températures comprises entre 530° et 700°C. Les densités (en équivalent « eau pure ») sont donc bien contrôlées et comprises entre 0.75 et 0.92 g.cm³. Les IF ainsi obtenues sont de tailles et de formes très variées. La plus petite que j'ai pu observer, avec un objectif. X80 ou x100, est une IF ronde de 2µm. de diamètre. Les plus grandes ressemblent à des capillaires d'une longueur pouvant atteindre 300µm. Les formes des IF sont très variables (rondes, hexagonales, allongées, tubulaires...) et dépendent fortement du type de solutions piégées et des conditions de synthèse.

Tableau 1: Les échantillons de quartz dans différentes conditions de synthèse dans les autoclaves, chaque échantillon.

Echantillon	Autoclave N°	Température (°C)	Durée de synthèse (jours)
4, 5 et 6	1	600	11
7, 8, 9, 10, 11	1	600	10
12, 13, 14	1	600	6.5
15, 16, 17, 18, 19, 20	2	650	8
21, 22, 23	2	650	8
24, 25, 26	2	650	12
27, 28, 29, 30	4	700	11
31, 32	5	550	13
33, 34, 35, 36	4	700	13
37, 38, 39	3	530	13
40, 41, 42	4	700	13

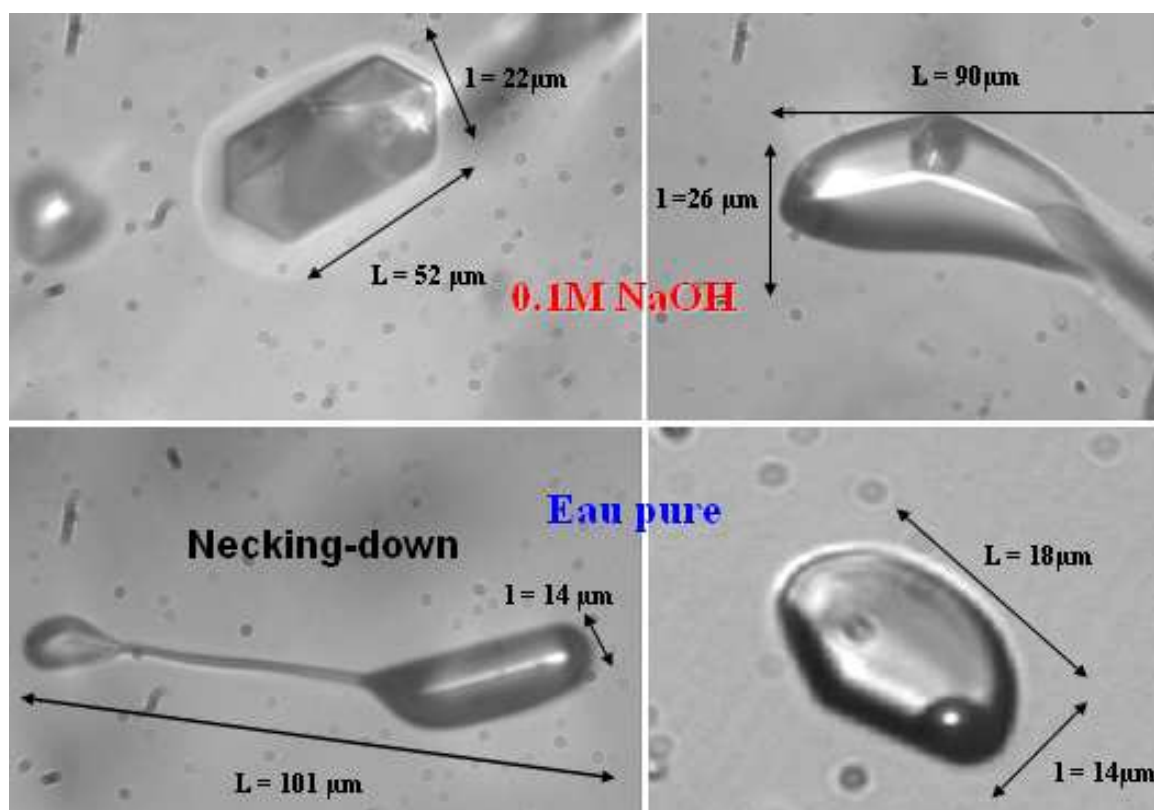


Figure 12 : Photos de quelques inclusions fluides en formes de cristal négatif dans des solutions alcalines (en haut) et très hétérogènes dans l'eau pure (en bas) (x50).

Dans les solutions alcalines, par exemple 0.1 M NaOH (Fig.12), grâce à la solubilité accrue de la silice, à la longue durée de synthèse sous fortes températures, les IF ont des formes très équilibrées, simples ou complexes, qu'on appelle cristal négatif. Par contre, dans les IF d'eau pure, la solubilité de la silice est plus faible et les formes obtenues sont très hétérogènes. La forme de necking-down (Fig.12 en bas à gauche) témoigne d'inclusions en cours de transformation vers leur forme d'équilibre. Ainsi, une IF de grande taille se coupe en deux cavités plus petites. Si pendant la synthèse, cette division a eu lieu avant l'apparition de la bulle de gaz, les deux cavités seront alors de même densité. Mais si l'IF se scinde après l'apparition du gaz, les deux cavités auront des densités différentes. Le processus de necking-down donne des morphologies telles que des micro-canaux présents aux extrémités d'une IF ou une cavité avec un micro-canal ou, un micro-canal qui connecte deux cavités, ce dernier étant très fin, voire invisible. Les IF peuvent prendre toutes les formes, même artistiques qui facilitent leurs repérages dans le fragment de quartz. Enfin, les IF ont des taux de remplissages (le % volumique occupé le liquide dans l'IF) compris entre 80% et 90% en moyenne.

III Etude microthermométrique des inclusions fluides

III.1 Principe

Cette technique est une observation microscopique minutieuse des transitions de phase (Poty *et al.*, 1976) qui surviennent dans un cycle de chauffage (thermométrie, de 25° à 600°C) et de refroidissement (cryométrie, de 25° à -150°C). En se référant à des systèmes connus, ces mesures permettent d'estimer les conditions de piégeage des fluides, de caractériser leurs propriétés physico-chimiques (densité globale, concentration, composition...), à condition que la cavité soit restée un système clos (que, l'IF n'ait subi aucune perte de son contenu) et que son volume soit resté constant. Les températures habituellement mesurées sont :

➤ Celle d'homogénéisation, notée T_h , qui correspond à la température de disparition de la bulle de gaz. (T_h représente la température minimale de piégeage et détermine la densité du fluide piégé, notée D_h).

- La température eutectique, notée T_e , correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans l'inclusion gelée (début du processus de fusion de la glace ou des hydrates).
- La température de fin de fusion de la glace, notée T_f , qui dépend d'une part de la salinité et d'autre part de la nature des sels présents en solution.
- La température de nucléation ou de nucléation, notée T_n , qui correspond à l'apparition de la bulle de vapeur dans le liquide métastable.

III.2 Appareillage

Au laboratoire, nous avons réalisé l'étude microthermométrique des IF à l'aide de l'équipement suivant :

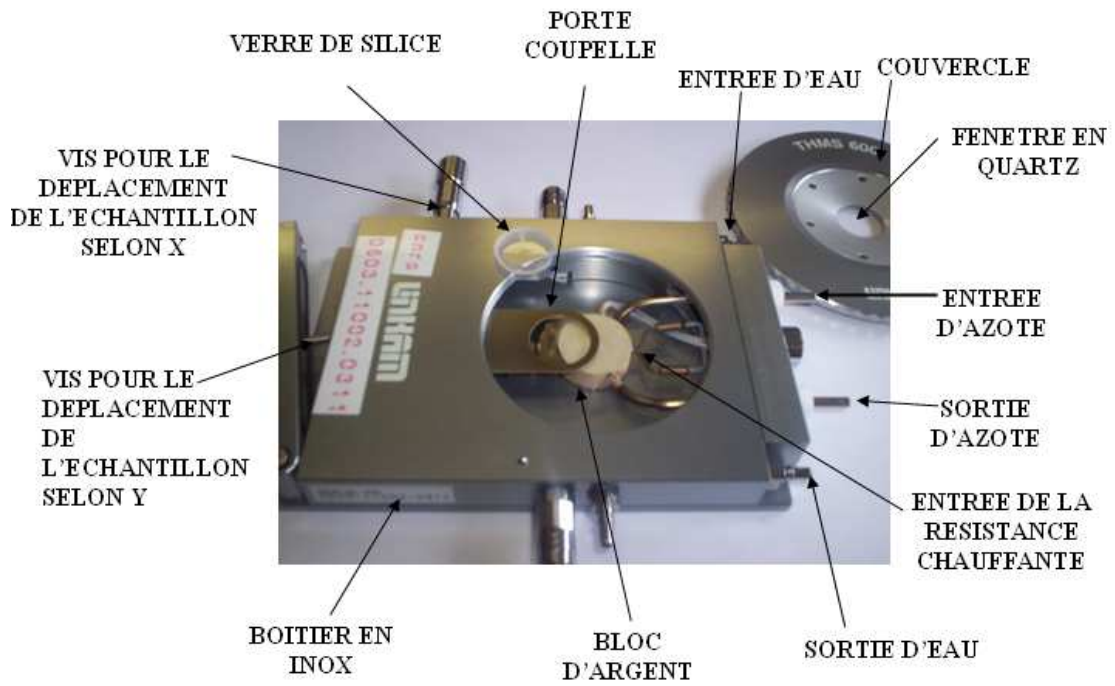
- une platine linkam THMS 600 (Fig. 13): l'échantillon est posé sur un bloc d'argent chauffé à l'aide d'une résistance électrique. Une sonde à résistance de platine (Pt 100), placée dans le bloc d'argent, sert à mesurer la température. Il s'agit d'une platine à conduction qui nécessite une calibration pour corriger les températures auxquelles se produisent les transitions de phase sur l'échantillon même. Ici la calibration est présentée sous forme d'article qui sera publié à « Economic Geology »(voir le chapitre III).

- La platine est montée sur un microscope de marque Olympus avec des objectifs 10,, 20x, et des objectifs à longue distance frontale 32x, 50x et 80x.

Cette platine est montée dans un environnement informatique et vidéographique réalisé au laboratoire (Fig. 14),

- un boîtier électronique constitué de deux parties : un boîtier électronique comprend une alimentation pour la résistance chauffante (18V, intensité maximale 4A), un contrôleur Eurotherm qui affiche la température (Conception et réalisation : D. Bellenoue, Ingénieur). Grâce à une sortie analogique, le contrôleur est piloté par ordinateur via un logiciel ISTO écrit sous Labview qui permet de fixer une série de températures de consigne et de rampes de chauffage ou de refroidissement (réalisation L. Perdereau, Ingénieur).

L'acquisition d'images se fait avec une caméra noir et blanc Marlin équipée d'un capteur CMOS 2/3'', vitesse d'acquisition de 25 images/s, taille de l'image 1280 x 1024 pixels). La température et éventuellement le temps, sont incrustés directement sur l'image. Les images sont échantillonnées puis toutes stockées sur un PC après compression en MPG4. Toute la programmation vidéo a été réalisée également par L. Perdereau sous Labview.



Le porte échantillon

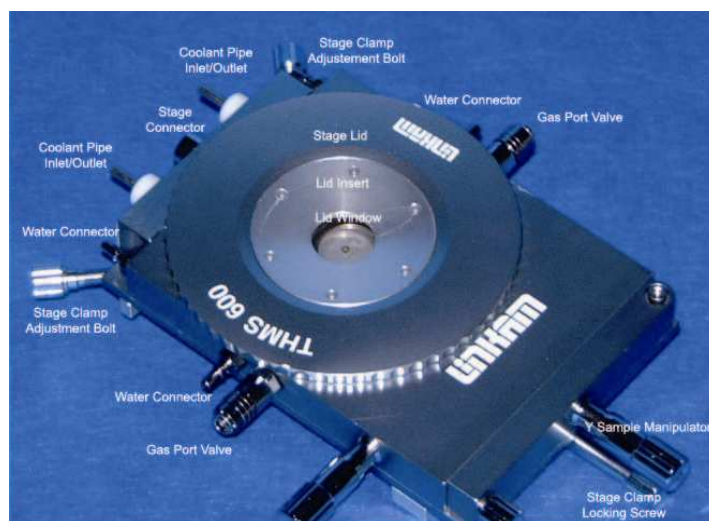


Figure 13: La platine Linkam THMS 600

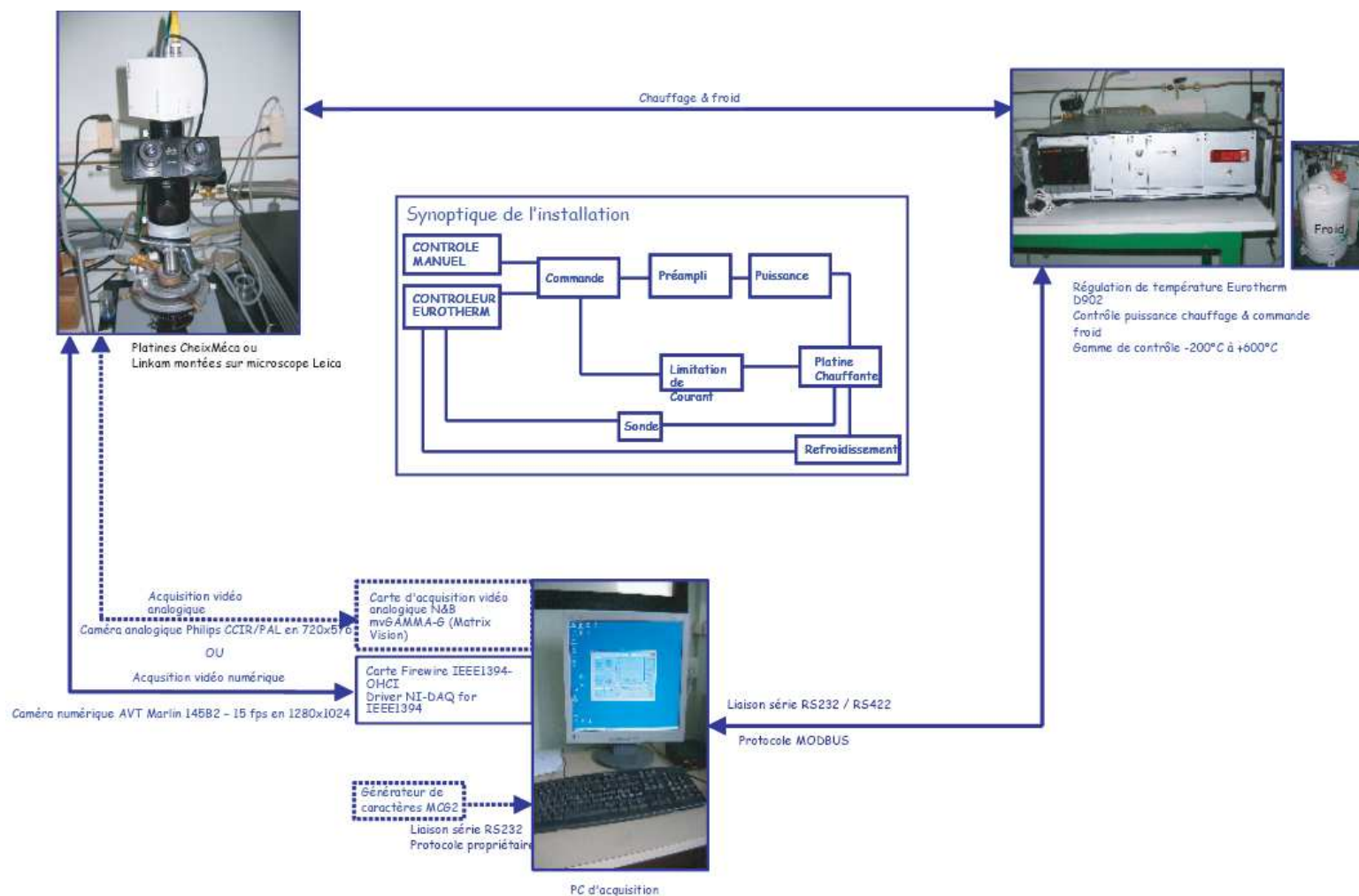


Figure 14 : Schéma de fonctionnement de la microthermométrie dans son environnement électronique et vidéographique (d'après Laurent Perdereau)

IV Mesure de la métastabilité dans les inclusions fluides

La pression fluide dans les IF surchauffées est toujours hydrostatique, isotrope. Pour rentrer dans le domaine métastable, l'IF est chauffée en suivant la ligne d'équilibre LG jusqu'à dissolution de la bulle de gaz (trajet de 1 à 3, Fig. 15). A la T_h , le liquide occlus remplit toute la cavité (Fig. 15 position 3). Afin de dissoudre toutes les microbulles de gaz éventuellement adsorbées sur les parois de la cavité, l'IF est chauffée au-delà de sa T_h le long de la ligne isochore (Fig. 15, trajet de 3 à 4). Cette procédure est recommandée pour inhiber ultérieurement la nucléation hétérogène (K.Shmulovich : communication personnelle). Ce chauffage ne doit pas cependant être excessif pour éviter le phénomène de la décrépitation (une surpression interne qui provoque la perte partielle ou totale de contenu de l'IF ; cf. Alvarenga et al. (1993) ; Dubois (1992)). Ensuite, on refroidit le système à vitesse constante jusqu'à une température $< T_h$ (Fig.15 le trajet isochore de 4 à 6). La bulle n'apparaît pas à T_h lorsque l'on franchit la courbe LG, on pénètre donc dans le domaine métastable : le fluide occlus se trouve donc sous tension, rentre dans le domaine en traction (P devient négative). Mais les bulles finissent par apparaître de façon explosive (l'inclusion cavite) et on enregistre ainsi T_n (Fig.15 position 6). Lorsque l'IF redevient diphasique, le système retourne sur la courbe d'équilibre (Fig.15 position 2). On peut calculer la pression négative de la nucléation, notée P_n , à partir de D_h et T_n , en utilisant une EOS. La précision sur les températures de transition de phase est très importante dans la définition de domaine métastable dans les IF. L'acquisition des données de T précises est obtenue grâce à la calibration de la platine Linkam THMS 600.

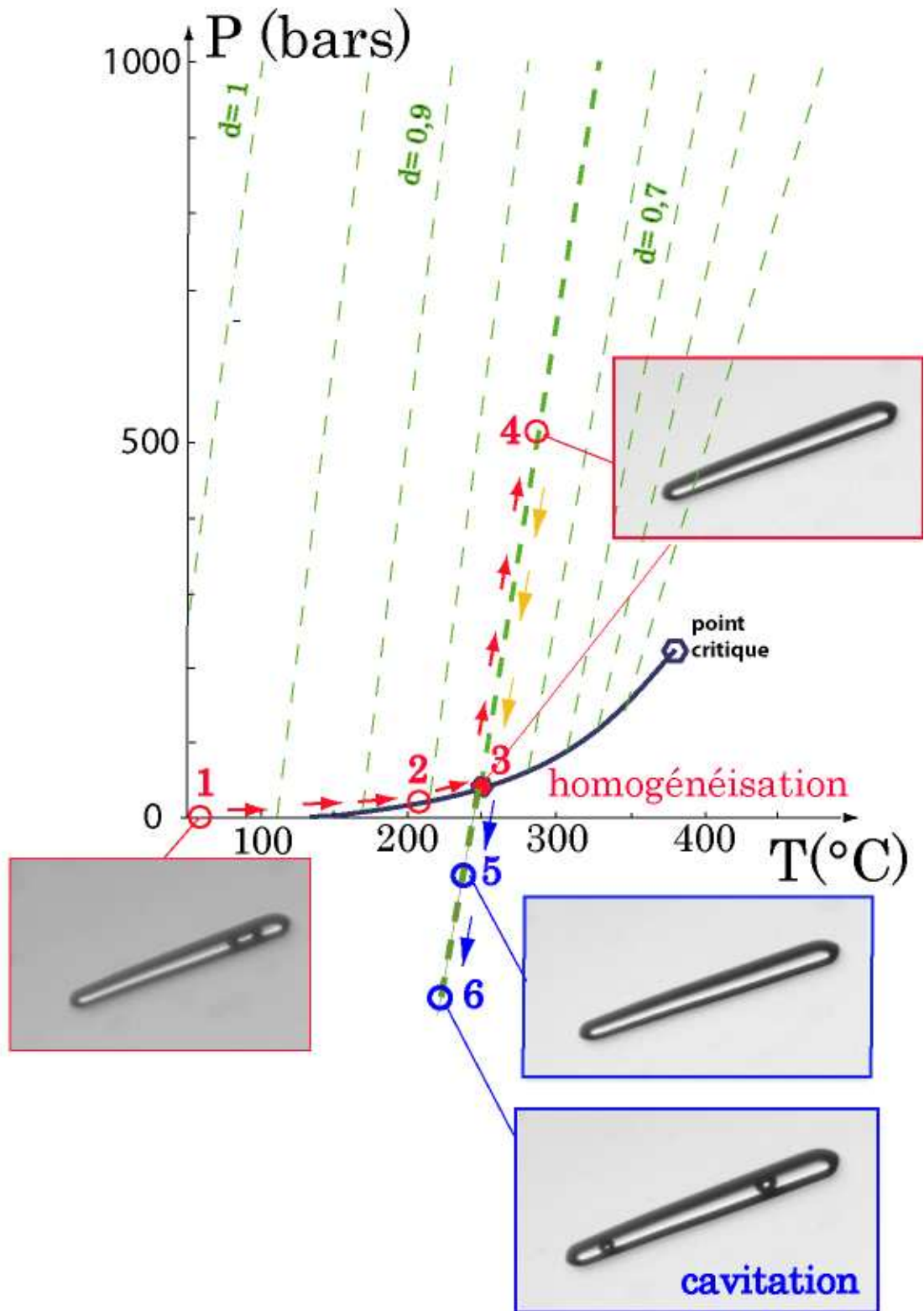


Figure 15 : Trajet PT suivi par une IF chauffée sous microscope et microphotographies des états du fluide (Claire Ramboz, modifié).

*Calibration de la platine
microthermométrie*

