

1) MÉTHODES DE SYNTHÈSE

Les synthèses expérimentales ont principalement été réalisées à l'aide d'une lherzolite granulaire (G-type), échantillonnée au maar de Borée (Massif Central, France), se présentant sous la forme d'inclusions dans une matrice basaltique. Cette péridotite a principalement été choisie en raison de son très faible degré d'altération. La roche est composée, en volume modal, de 65% d'olivine, 20% d'enstatite, 10% de diopside, et 5% de spinelle (Leggo and Hutchison, 1968 ; Mercier et Nicolas, 1975 ; Xu et al., 1998).

Le processus de serpentinitisation consiste en l'altération hydrothermale de minéraux ferromagnésiens à des pressions et des températures élevées. C'est pourquoi la synthèse de serpentine en laboratoire nécessite l'utilisation d'un matériel adapté. Pour mener à bien l'altération hydrothermale de péridotite, nous avons utilisé des récipients fermés, appelés *autoclaves*, ayant des parois suffisamment épaisses pour résister à la pression. Suivant les expériences effectuées, deux types d'autoclaves ont été utilisés :

- 1 - des autoclaves à gros volume.
- 2 - des autoclaves à joint froid.

Le principe de fonctionnement de ces outils et les protocoles mis en œuvre lors des manipulations sont expliqués en détail dans ce chapitre.

1.1) Autoclave à gros volume

1.1.1) Caractéristiques de l'autoclave

Ces expériences ont été menées à l'Institut Français du Pétrole (IFP) dans des autoclaves de 250 mL, aussi appelés *autoclaves à prélèvements*, car ils sont équipés d'un système de prélèvement des gaz. La Figure 9 décrit le dispositif de manière schématique.

L'autoclave s'apparente à un cylindre de 16 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. Il est composé d'un alliage de nickel-molybdène, appelé *Hastelloy C*, auquel s'ajoute des éléments mineurs tels que le chrome, le cobalt ou le fer. Ce « super-alliage » est extrêmement résistant à la corrosion et supporte des températures très élevées, de l'ordre de 800°C. L'autoclave est inséré

dans un four dont la température est pilotée via un système informatique. La mise en pression est assurée à la fois par l'agitation thermique du milieu et par l'injection d'un gaz (Argon ou CO₂ dans nos expériences). Notons que la limite de résistance du four à la pression ne nous permet pas d'appliquer des températures supérieures à 350°C. Enfin, un agitateur magnétique maintient les échantillons finement broyés en suspension. Ce dernier empêche les poudres de sédimenter au fond de l'autoclave et assure un contact permanent entre les grains et la solution aqueuse, garantissant ainsi le bon déroulement de la réaction.

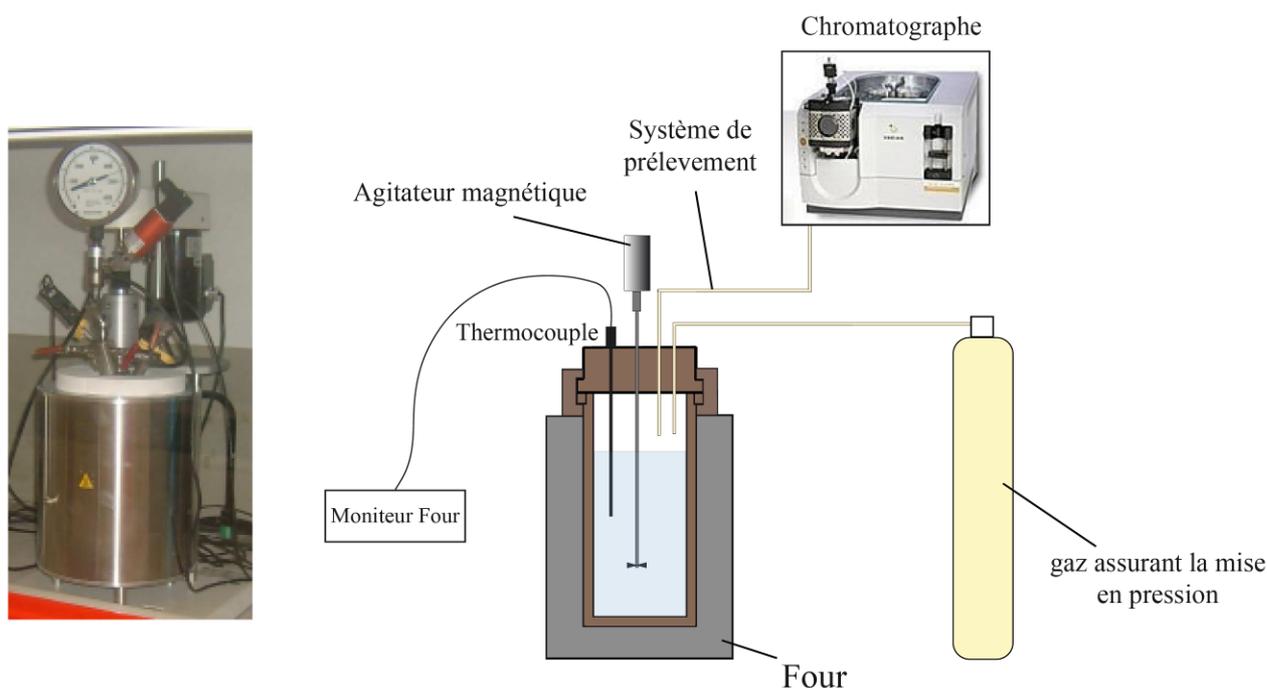


Figure 9 : Schéma simplifié présentant l'autoclave et son dispositif de mesures.

A la fin de chaque expérience, les gaz à hautes pressions sont dépressurisés à 3 bar par un système de vannes. Ils sont ensuite injectés dans un chromatographe en phase gazeuse.

1.1.2) Fonctionnement du chromatographe

Comme la plupart des chromatographes en phase gazeuse (GC), le GC VARIAN utilisé est équipé à la fois d'un système d'injection spécialement adapté aux tubes contenant les gaz, d'une colonne située dans un four permettant de séparer les molécules gazeuses, ainsi que d'un détecteur. Lors de nos mesures, nous avons suivi un programme préétabli et calibré qui permet de caractériser les atmosphères gazeuses de nos expériences.

La pression d'injection dans le GC, contrôlée manuellement par un manomètre très sensible, a été fixée à 3 bar. Le gaz est ensuite amené dans la colonne à chromatographie par l'intermédiaire d'un *gaz vecteur* inerte (azote). La colonne utilisée est dite *remplie*, car chargée de billes de silice qui constituent la *phase stationnaire*. En fixant préférentiellement certaines molécules en fonction de leur affinité, les billes vont séparer les principaux constituants du gaz. La rapidité du transfert dans la colonne est alors directement dépendante de la nature du gaz et de la température utilisée. Enfin, le gaz est mesuré par un système de détection composé de deux Thermal Conductivity Detectors (TCDs) sensibles à la différence de conductivité thermique entraînée par le passage des différents éléments constitutifs du gaz. Le chromatogramme ainsi obtenu exprime un signal de tension en fonction du temps. A chaque fois qu'une molécule de gaz est détectée, on obtient un pic de type Lorentzien. L'axe du temps (axe des abscisses) sur le chromatogramme est donc généralement corrélé au poids des constituants du gaz mesuré. L'équation suivante est typiquement utilisée pour calculer la concentration en hydrogène d'un mélange de gaz en mol%.

$$C_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot p_{H_2}}{\sum_j n_j \cdot p_j} \quad (\text{Eq. 6})$$

où C_{H_2} est la concentration en hydrogène (mol%), n_{H_2} est le nombre de coup de l'hydrogène, p_{H_2} est le facteur de détection de l'hydrogène, n_x est le nombre « coups » correspondant au pic du gaz x , et p_x est un facteur de détection du gaz x , j correspond au nombre d'espèces gazeuses.

1.2) Autoclave à joint froid

1.2.1) Caractéristiques de l'autoclave

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines où nous avons utilisé cinq autoclaves à joints froids. Ces autoclaves ont une forme cylindrique dont le diamètre varie de 3 à 3,5 cm. Ils sont insérés dans un four dont la température, contrôlée via une interface informatique, peut varier de 25°C à 600°C. La température est mesurée avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$ grâce à un thermocouple positionné au coin chaud de l'autoclave. La pression, contrôlée par un manomètre, est ajustée par l'injection d'un fluide sous pression (ici de

l'eau) jusqu'à 5 kbar. L'autoclave et son raccord à la « ligne de pression » sont présentés sur la figure 10.

S'il est impossible de réaliser des prélèvements *in-situ* sur ce type d'appareil, il est en revanche possible d'appliquer des pressions et des températures inaccessibles pour un autoclave à gros volume.

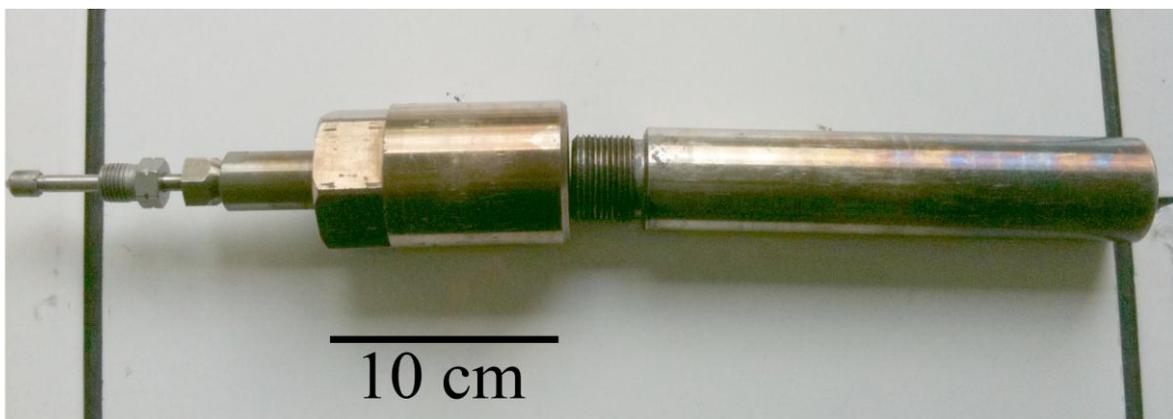


Figure 10 : Photographie de l'un des autoclaves à joint froid utilisé.

Contrairement aux autoclaves gros volumes, les autoclaves à joint froid ne sont pas directement remplis avec les produits expérimentaux. En effet, l'eau injectée (eau de distribution) pour assurer la mise en pression pourrait contaminer l'expérience. C'est pourquoi, il est nécessaire de préparer au préalable des capsules étanches et composées d'un matériau inerte, dans lesquelles les chargements et synthèses seront effectués. Dans nos expériences, nous avons utilisé des capsules en or pur (99,99 %). En effet, l'or très déformable s'écrase sous la pression fluide et permet ainsi de transmettre la pression à l'intérieur de la capsule en opposant une résistance mécanique négligeable.

Les capsules sont préparées à partir d'un tube en or de 4 mm de diamètre. Dans un premier temps, cela nécessite de découper la longueur voulue de tube. Ensuite, une des deux extrémités est soudée à la flamme afin de pouvoir remplir la capsule avec les échantillons expérimentaux (solides et liquides). Enfin, l'étanchéité du système est assurée par la soudure de la deuxième extrémité à l'arc électrique. Ce protocole permet de faire fondre instantanément le métal et évite ainsi l'évaporation non souhaitée de l'eau dans la capsule.

Dans le cas d'expériences réalisées à température uniforme, les capsules ont une longueur relativement courte : de 2 à 4 cm typiquement. Dans ce cas, l'autoclave est intégralement inséré dans le four. En revanche, pour une expérience réalisée sous gradient thermique, une petite capsule en or (1,5 cm de long) est remplie de lherzolite avant d'être perforée avec une pointe fine faisant des trous inférieurs à 100 μm . Cette première capsule est ensuite introduite à l'intérieur

d'une grande capsule en or, d'environ 10 à 12 cm de longueur, que l'on remplit d'eau, et qui est positionnée à l'horizontale dans l'autoclave. La perforation de la microcapsule permet alors des échanges cationiques entre la lherzolite (située à l'intérieur de la microcapsule) et la phase aqueuse contenue dans le système (voir Figure 11). Les précipitations observées le long de la grande capsule ne sont donc pas liées au transport mécanique de particules solides, mais correspondent bien à un processus de dissolution-reprécipitation. Les dépôts observés sont issus d'une saturation élémentaire locale, pour une température donnée.

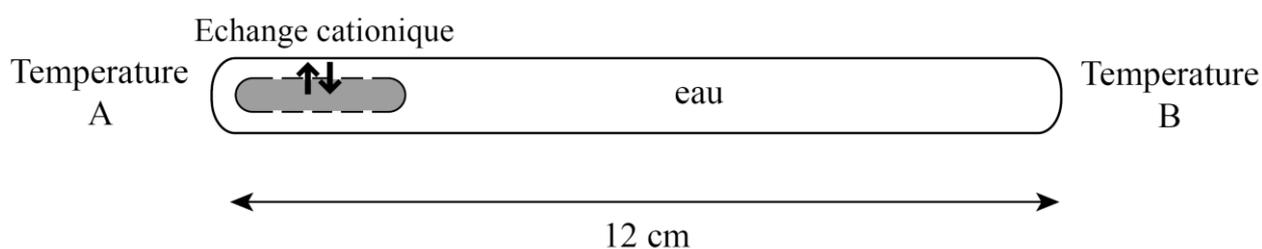


Figure 11 : Représentation d'une capsule sous gradient de température. La partie grise correspond à la microcapsule percée.

Lors de ce type d'expérience, une extrémité de l'autoclave est volontairement sortie du four pour générer une perte de chaleur importante, et créer ainsi un fort gradient thermique le long de la capsule. Différents auteurs ont mesuré les gradients mis en jeu dans ce type de dispositif. L'étude de Vidal (1997) a notamment permis de contraindre précisément l'évolution de la température le long de ces autoclaves (Fig. 11). Pour une température de 320°C au point chaud, le point froid est à $180 \pm 20^\circ\text{C}$ définissant ainsi un gradient de plus de 100°C.

Au total, trois expériences ont été effectuées sous gradient de température (expériences 5, 6, et 7 dans la partie Résultats de cette thèse). A la fin de chaque expérience, l'autoclave est trempé dans de un bac d'eau à température ambiante pour figer les réactions en cours. Les produits minéralogiques sont ensuite récupérés et analysés par différentes techniques comme le MEB, la μ -XRF, et le μ -Raman.

1.2.2) Transferts de matière sous gradient thermique

L'idée principale de ces expériences effectuées sous gradient thermique est de contraindre les assemblages minéralogiques pour différentes températures, mais aussi d'estimer le transport de matière induit par le gradient thermique. Les transferts élémentaires ont largement été décrits

dans des systèmes sous gradient de température (Goffé et al., 1987 ; Jullien et al., 1997 ; Poinssot ; 1998 ; Vidal, 1997). Les principaux mécanismes qui contrôlent le transfert de solutés sont : la diffusion, la convection, et la thermodiffusion.

1.2.2.1) La diffusion

Lorsqu'il existe un gradient spatial de concentration dans une solution, le système va minimiser son énergie en homogénéisant la concentration. Le transfert de matière associé est généralement de type diffusif et suit la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \cdot \vec{j}_i \quad (\text{Eq. 7})$$

avec

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \text{grad} \cdot C_i \quad (\text{Eq. 8})$$

où C_i et D_i représentent respectivement la concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce i . Dans les capsules sous gradient, le processus de diffusion contrôle probablement l'essentiel du transfert de matière.

1.2.2.2) La convection

Afin de minimiser son énergie, le système peut également mettre en place des mouvements convectifs. Dans ce cas précis, le flux j_i s'exprime comme :

$$\vec{j}_i = \frac{C_i \cdot S \cdot \Delta x}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 9})$$

où S est la surface traversée par une concentration C_i de particules au cours du temps. Dans nos expériences, ces mouvements convectifs peuvent être comparés à de petits courants se mettant en place le long du tube. Le rapport entre les contributions convectives et diffusives dans le transport moléculaire est contraint par un paramètre adimensionnel : le nombre de Schmidt (S_c). Ce dernier est défini par l'équation :

$$S_c = \frac{\nu}{D_i} \quad (\text{Eq. 10})$$

où ν est la viscosité cinématique du fluide circulant dans la roche (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), et D le coefficient de diffusion massique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

1.2.2.3) La thermodiffusion

Enfin, les transferts de matière peuvent s'effectuer par la thermodiffusion, aussi appelée effet Soret. Ce mécanisme a lieu lorsque plusieurs constituants sont placés dans un gradient de température. Il aboutit à un ajustement du gradient de concentrations de ces différentes espèces, en fonction de la température. Le flux s'exprime par une loi de Fick auquel on rajoute un membre lié à l'effet Soret :

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} + C_i D'_i \frac{dT}{dx} \quad (\text{Eq. 11})$$

où D'_i est le coefficient de thermodiffusion (ou de Dufour). La dominance du paramètre diffusif sur la thermodiffusion est déterminée par le rapport d'intensité entre les paramètres D et D' . Ils se trouvent que D' est souvent beaucoup plus faible que le coefficient de diffusion. Ainsi, la thermodiffusion constitue un paramètre ajustable qui ne contrôlera pas les transferts de matière dans nos expériences sous gradient.

2) MÉTHODES D'ANALYSE

Les produits minéralogiques issus des expériences se présentent sous forme de poudres ou de fragments centimétriques de roche. Durant ces travaux de thèse, différents outils spectroscopiques ont été utilisés : diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), microspectromètre à fluorescence X (μ -XRF), microsonde électronique, spectrométrie Raman, et spectroscopie XANES (« X-ray Absorption Near Edge Structure »). Après avoir développé quelques notions sur les principes de base de la spectroscopie XANES, nous détaillerons plus particulièrement les deux principales approches mises en œuvre pour la caractérisation de nos échantillons. La première est basée sur l'utilisation couplée DRX - Raman - XANES et vise à quantifier les espèces minéralogiques ainsi que l'état d'oxydation du fer dans des échantillons polycristallins (et polyminéraux) réduits sous forme de poudre. La seconde repose sur l'utilisation couplée microsonde électronique - μ -XANES pour caractériser, à l'aide de cartes chimiques de haute résolution, des fragments centimétriques de roche.

2.1) Spectroscopie XANES au seuil K du fer

2.1.1) Absorption des rayons X : principe de base

Comme tout rayonnement électromagnétique, l'intensité des rayons X subit une décroissance exponentielle en fonction de la distance parcourue à travers la matière selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(E, x) = I_0(E) \cdot e^{(-\mu(E) \cdot x)} \quad (\text{Eq. 12})$$

\Leftrightarrow

$$\mu(E) = \frac{\ln(I_t(E, x) / I_0(E))}{-x} \quad (\text{Eq. 13})$$

où $I_t(E, x)$ est l'intensité de la lumière transmise, $I_0(E)$ l'intensité du rayonnement incident, $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) en fonction de l'énergie E. Dans le cas où l'échantillon est très épais, x est très grand et $I_t(E, x)$ tend vers 0, donc $\mu(E)$ tend vers 0. Dans ce cas, il est possible de mesurer le coefficient d'absorption linéaire en détection par fluorescence, la

principale différence avec la transmission étant le saut d'absorption de spectres (similaires à un coefficient d'ajustement près ; Muñoz et al., 2005), à partir de la relation suivante :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \quad (\text{Eq. 14})$$

L'absorption d'un photon X par un atome entraîne l'éjection d'un électron de niveau de cœur, appelé « photoélectron », vers le continuum interatomique par effet photoélectrique. Ce photoélectron est éjecté avec une énergie égale à celle du photon incident moins l'énergie de liaison initiale de l'électron. L'atome est alors photoionisé et va naturellement tendre à se « relaxer » en effectuant une transition électronique : un électron de niveau énergétique plus élevé va « combler » la case quantique vacante en libérant un photon de fluorescence X ou un électron Auger (Figure 12). L'atome retrouve ainsi une configuration électronique stable.

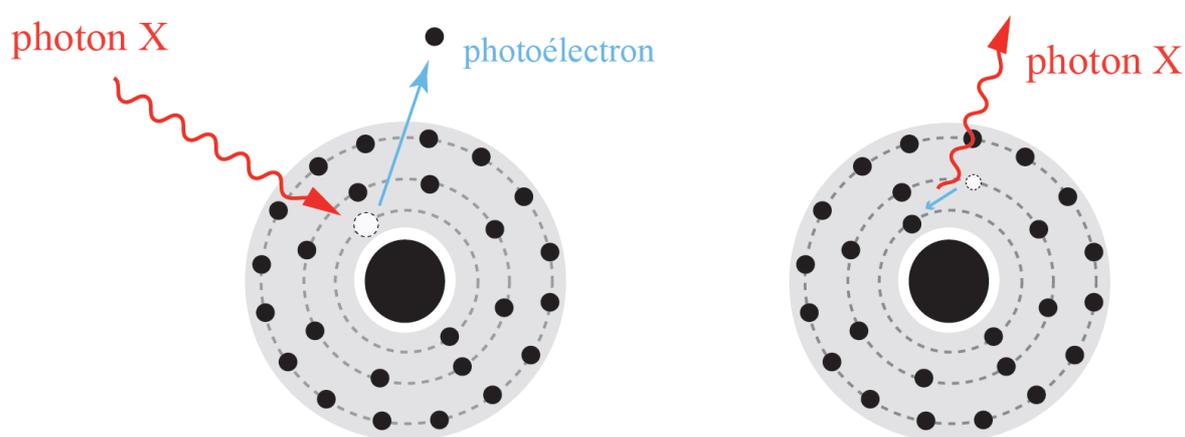


Figure 12 : (gauche) Ejection d'un photoélectron depuis la couche K d'un atome de Fer, (droite) désexcitation électronique et émission d'un photon X de fluorescence.

L'éjection d'un électron de cœur vers le continuum interatomique est dépendante de l'énergie de l'orbitale initialement occupée par l'électron. Tous les métaux de transition ont des électrons de cœur (couches K) dont les énergies de liaison appartiennent au champ des rayons X dits « durs ». En utilisant ce type de rayonnement, il est ainsi possible de sélectionner de manière spécifique l'énergie incidente correspondant à la couche K d'un métal de transition donné (Fe, Co, Ni, etc.). Pour cette raison, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) est une technique dites chimiquement « sélective ».

2.1.2) Spectres XANES

Lors de l'acquisition d'un spectre d'absorption, on augmente progressivement l'énergie du rayonnement X monochromatique dirigé vers l'échantillon jusqu'à atteindre le seuil d'absorption de l'élément mesuré (généralement les seuils K pour les métaux de transition). La qualité du spectre est assurée par une mesure de l'absorption sensible au dixième d'électron-volt près. En mode de détection par fluorescence, l'intensité du signal est fonction de la quantité de photons mesurés par le détecteur. Cette intensité est donc corrélée à de nombreux facteurs tels que la concentration en atome photo-absorbeur de l'échantillon, mais aussi l'épaisseur de l'échantillon, ou encore dans le cas d'une poudre, de sa porosité. D'autre part, la géométrie de détection (positionnement de l'échantillon, angle solide de détection, distance du détecteur) sont autant de paramètres qui peuvent influencer sur l'intensité du signal. Pour autant, la forme générale du signal n'est pas altérée par rapport à une mesure en transmission, à conditions que l'on ne soit pas affecté par des phénomènes d'auto-absorption. Quelque soit le mode de détection choisi, la valeur du coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$, encore appelé absorbance, permet de tracer un spectre d'absorption (Figure 13).

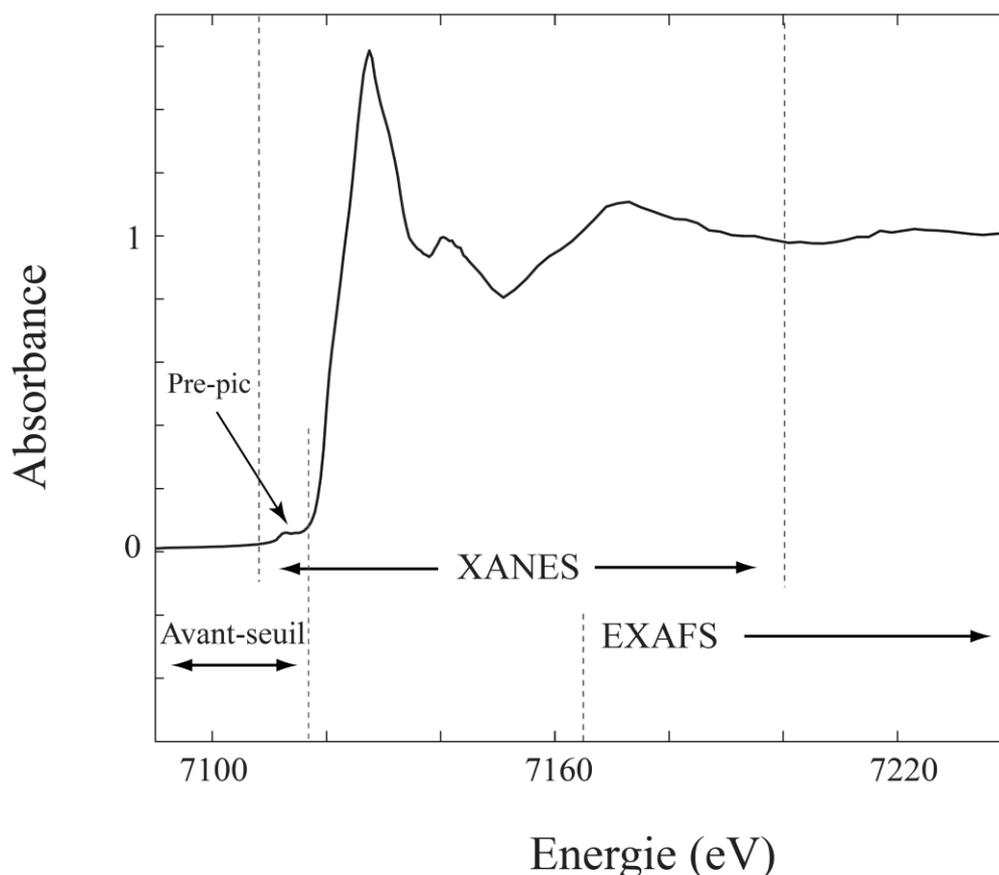


Figure 13 : Graphique présentant les différentes zones d'intérêt d'un spectre d'absorption normalisé et mesuré autour du seuil K du fer (ici dans une olivine magnésienne).

D'une manière générale, le spectre d'absorption peut être interprété selon trois zones distinctes en énergie. Tout d'abord la région avant-seuil où l'énergie du faisceau incident est inférieure à l'énergie requise pour ioniser les atomes de l'échantillon. Elle se caractérise notamment par la présence d'un pic, encore appelé pré-pic, d'intensité relativement faible au seuil K du fer ; cette région du spectre sera détaillée dans la section suivante. A plus haute énergie apparaît le seuil d'absorption où l'énergie des photons incidents correspond à l'énergie d'excitation des seuils K des atomes constitutifs de l'objet mesuré. Nous porterons un intérêt particulier aux structures fines du seuil à proximité du seuil d'absorption. La région en question s'étend de quelques dizaines à quelques centaines d'eV environ de part et d'autre du seuil, et se nomme XANES, pour « X-ray Absorption Near Edge Structure ». Enfin, au-delà du seuil, la fonction $\mu(E)$ possède une structure oscillante caractéristique. Cette zone « étendue » du spectre, d'environ 50 eV à 1000 eV après le seuil est appelée EXAFS, pour « Extended X-ray Absorption Fine Structure » ; cette région du spectre ne sera pas présentée dans le cadre de cette étude.

Le seuil d'absorption correspond à la photo-ionisation des atomes sondés. Sa hauteur est corrélée à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Sa position en énergie est à la fois dépendante de l'élément mesuré, puisque le potentiel d'ionisation varie suivant l'atome excité, mais est également liée à la structure électronique de l'élément, et donc à sa charge électrique. Dans le cas du fer, la stabilité relative du Fe^{3+} se traduit par un léger décalage du seuil vers les hautes énergies. Le seuil donne donc des informations sur l'abondance et l'état redox d'un élément. Cependant l'effet de la symétrie se manifeste également dans la montée du seuil et jusqu'au seuil d'absorption (Briois et al., 1989). Il est donc difficile de tirer des conclusions relatives au degré d'oxydation à partir de la position en énergie du seuil d'absorption.

Au-delà du seuil et dans le cas d'un solide, la faible énergie cinétique du photoélectron éjecté induit un libre parcours moyen important autour de l'atome central. L'onde photo-électrique créée va être diffusée de manière élastique par les nuages électroniques des atomes voisins. La diffusion est dite « simple » si l'onde photoélectrique ne réalise qu'un trajet aller-retour avec les atomes voisins. Par ailleurs, on parle de phénomène de diffusion « multiple » dans le cas où l'onde interfère avec plusieurs atomes voisins. La région XANES étant largement affectée par des interactions en mode de diffusion multiple, cette partie du spectre d'absorption présente une très grande sensibilité à la structure atomique locale à courte et moyenne distance autour du photoabsorbeur. Les signatures spectrales seront donc largement caractéristiques des différentes phases cristallines étudiées.

Afin de pouvoir exploiter les informations contenues dans la partie XANES, il est nécessaire de procéder à la normalisation des spectres. Cette normalisation est effectuée en deux étapes.

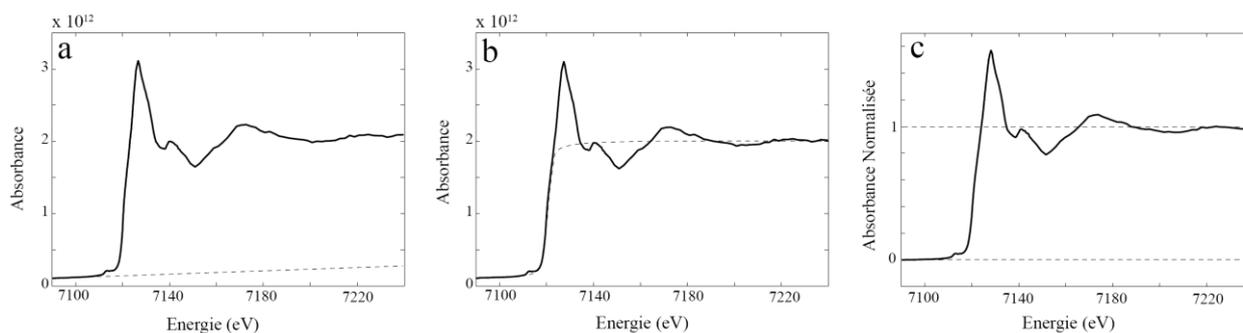


Figure 14 : Normalisation d'un spectre XANES en fluorescence au seuil K du fer (ici sur une olivine magnésienne).

Premièrement, la partie avant seuil est ajustée avec une fonction (généralement linéaire) qui est soustraite au spectre afin que le pré-seuil soit positionné horizontalement à la valeur 0 (Figure 14a). Deuxièmement, le spectre est ajusté avec une fonction de type « arctangente » (Figure 14b) avant d'être ensuite normalisée pour des valeurs d'absorption comprises entre 0 et 1 (Figure 14c).

2.1.3) Le « Pré-pic »

Au seuil K du fer, la région avant seuil présente un pré-pic caractéristique (voir Figure 13). Dans cette région du spectre, l'énergie des photons incidents n'est pas suffisante pour ioniser l'atome photo-absorbeur mais suffit néanmoins pour autoriser certaines transitions électroniques vers des couches externes partiellement remplies pour certains éléments tels que les métaux de transitions (Fe, Co, Ni, etc.). Ceux-ci ont la particularité de présenter une couche 3d non remplie dans leur configuration électronique. Cette propriété leur confère la possibilité d'absorber une partie des photons incidents et se traduit, au niveau du spectre, par la formation d'un pic de pré-seuil ou « pré-pic ». Le pré-pic fournit des renseignements essentiels sur l'état d'oxydation de l'élément mesuré mais il est également sensible à la structure géométrique à courte distance du réseau cristallin, sur quelques angströms autour de l'atome photoabsorbeur (Wong, 1984 ; Koningsberger et Prins, 1988).

Prenons le cas d'un élément qui nous intéresse dans notre étude : l'atome de fer. Son numéro atomique est 26 et sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ sous forme métal. En revanche pour des valences égales à 2 et 3 la couche 4s contient respectivement 1 et 0 électron avec les configurations électroniques suivantes : $[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$ pour le fer ferreux, et $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$ pour le fer ferrique. Dans ces conditions et suite à l'absorption d'un photon, on considère généralement que les électrons des couches profondes (appartenant par exemple à l'orbitale 1s si on est au seuil K

du fer) peuvent intégrer les orbitales 3d d'énergies plus élevées qui sont vides ou partiellement remplies. L'absorption ainsi réalisée forme un pré-pic sensible à l'état d'oxydation de l'atome de fer. En effet, lorsque le fer est sous forme Fe^{3+} , sa configuration électronique (sous-couche 3d remplie à moitié, $3d^5$) lui octroie une certaine stabilité énergétique. L'ionisation du Fe^{3+} est donc réalisée à une énergie légèrement plus élevée que celle du Fe^{2+} . L'énergie du centroïde du pré-pic sera donc décalé vers les hautes énergies.

D'autre part, l'intensité des transitions est essentiellement liée à la géométrie locale autour de l'atome photoabsorbeur (type de site cristallographique). En réalité, l'intensité du pré-pic n'est pas exclusivement fonction des transitions quadripolaires électriques 1s-3d. Des transitions dipolaires électriques, mettant en jeu des électrons de l'orbitale 1d vers une orbitale hybridée d-p, ont en effet une probabilité beaucoup plus élevée de se produire (Sipr et al., 2001 ; Yamamoto, 2008). C'est donc la contribution de ces transitions dipolaires électriques qui conditionnera majoritairement l'intensité du pré-pic ; or si les deux types de transitions existent pour les sites non-centrosymétriques (sites tétraédriques par exemple), la combinaison des orbitales d et p se révèle impossible pour les sites centrosymétriques comme les sites octaédriques. L'aire du pré-pic est donc – statistiquement – supérieure pour des atomes en coordinence 4 que pour des atomes occupant des sites de coordinence 6. L'angle de polarisation des rayons X joue également un rôle important puisque l'anisotropie des orbitales (sauf la s qui est isotrope) entraîne d'importantes variations de l'aire du pré-pic (Muñoz et al., in prep). Cet angle n'a évidemment pas d'effet sur des mesures effectuées en macro-faisceau mais peut cependant s'avérer contraignant lors de l'acquisition d'une carte dans laquelle chaque minéral possède une orientation qui lui est propre (Muñoz et al., 2006, 2008).

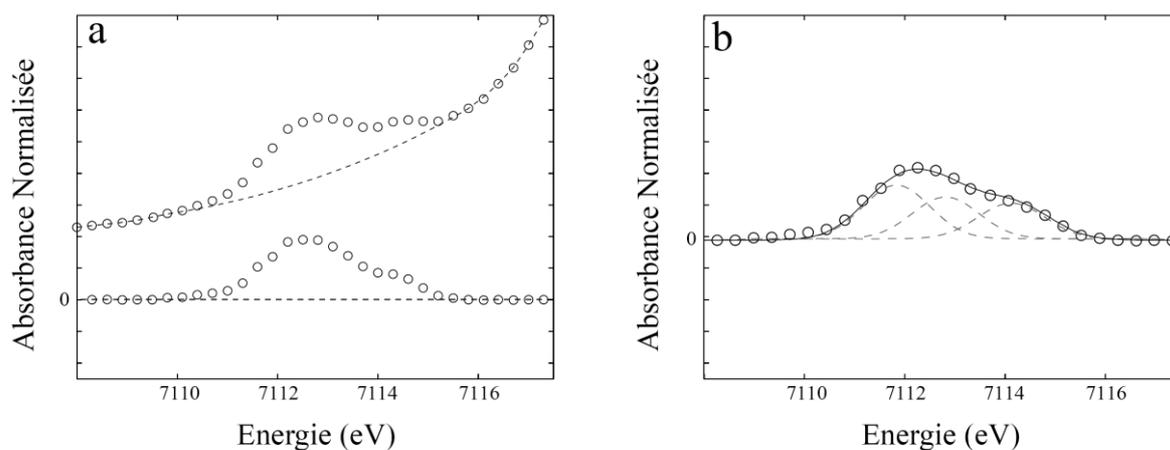


Figure 15 : (a) Normalisation par extraction de la ligne de base et (b) ajustement d'un pré-pic à l'aide de fonctions de Voigt.

L'analyse des pré-pics passent en premier lieu par une étape de soustraction de ligne de base. Ce processus est le plus souvent réalisé en ajustant différentes fonctions sur le seuil d'absorption. Dans nos travaux, la normalisation a été effectuée avec KaleidaGraph v3.5 par ajustement de la partie pré-seuil, à laquelle le pré-pic a été enlevé. Un exemple de normalisation est présenté dans la figure 15.

Pour connaître de manière quantitative l'état de coordinence et d'oxydoréduction d'un élément (le fer par exemple), il faut disposer de composés de références dont les paramètres de spéciation sont connus. Dans le système analysé, si le fer montre à la fois des changements de coordinence et d'état d'oxydation, il faut disposer d'au moins quatre composés références correspondant aux pôles $\text{Fe}^{2+}[4]$, $\text{Fe}^{2+}[6]$, $\text{Fe}^{3+}[4]$ et $\text{Fe}^{3+}[6]$. Une approche quantitative est réalisable à partir d'un modèle établi au préalable pour l'élément en question (Wilke et al. 2001 ; Petit et al. 2001).

2.1.4) Synchrotrons et lignes de lumière

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'utilisation d'un rayonnement particulièrement intense appelé rayonnement synchrotron. Les instruments permettant de générer ce type de rayonnement sont eux-mêmes appelés synchrotrons (voir Figure 16).

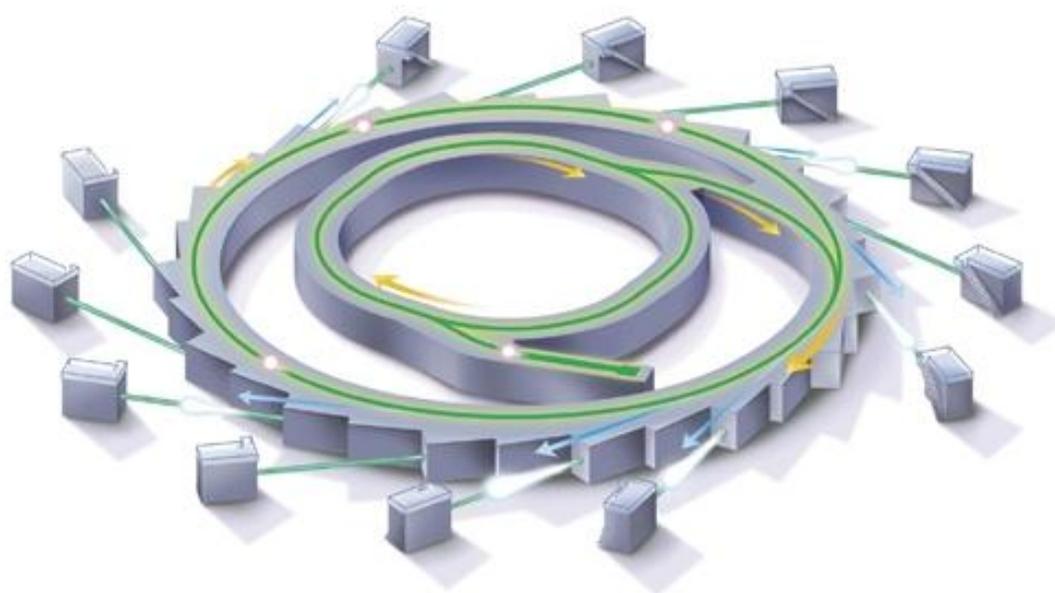


Figure 16: Schéma simplifié d'un synchrotron type ESRF. On y voit au centre le linac (accélérateur à particule) puis un premier petit anneau : le booster. L'anneau extérieur correspond à l'anneau de stockage (source: <http://www.sync.monash.edu.au/assets/images/>).

Le rayonnement continu de freinage ou « rayonnement synchrotron » est créé par l'accélération d'électrons relativistes (de hautes énergies) au sein d'un anneau circulaire de grand diamètre : l'anneau de stockage. Ce dernier, quasiment circulaire, est en réalité composé de plusieurs segments rectilignes à l'intersection desquels se trouve un « aimant de courbure ». Au niveau de chaque aimant, le freinage des particules chargées entraîne une perte d'énergie sous forme de rayonnement qui est ensuite utilisé dans une « ligne de lumière » (aussi appelée *beamline* en anglais). L'énergie du faisceau émis est inversement proportionnelle à la masse de la particule freinée. A ce titre, l'utilisation de particules légères comme les électrons (ou les positrons) s'avère idéale pour obtenir un rayonnement synchrotron dans les hautes énergies (rayons X). A l'heure actuelle, les synchrotrons les plus énergétiques, dits de 3^{ème} génération, sont Spring8 (Hyogo, Japon, 8 GeV), APS (Advanced Photon Source ; Chicago, USA, 7 GeV) et l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility ; Grenoble, France, 6 GeV).

Au cours de cette thèse, les mesures effectuées par spectroscopie d'absorption des rayons X sur les échantillons sous forme de poudre ont été effectuées sur la ligne de lumière SuperXAS à SLS (Swiss Light Source ; Villigen, Suisse) et les analyses faites sur nos fragments de roche ont été réalisées sur la ligne de lumière ID24 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France).

2.1.4.1 Mesures au Swiss Light Source (SLS, Suisse)

Les mesures ont été réalisées sur la ligne SuperXAS au SLS. Lors de nos mesures, les conditions dans l'anneau étaient de 2,4 GeV et 400 mA durant l'injection. Nous avons utilisé un double monochromateur en silicium Si(111) fournissant un flux de photon de 10^{12} photon.s⁻¹, une résolution en énergie de 1,4 eV au seuil K du fer, ainsi qu'un spot de 100×100 μm. La calibration en énergie du monochromateur a été réalisée à partir de l'acquisition, en transmission, d'un XANES sur une feuille de fer métallique. Afin d'optimiser la mesure, l'échantillon est placé à 45° par rapport au faisceau incident. L'intensité de ce dernier (I_0) a été mesuré grâce une chambre remplie d'hélium, alors que le spectre de fluorescence (I_f) a été acquis à l'aide d'un détecteur en germanium positionné respectivement à 90° et 45° par rapport au faisceau incident et à l'échantillon. Une photographie de la beamline est présentée dans la Figure 19.

L'acquisition a été effectuée « pas à pas » pour chaque énergie du spectre, avec un temps de comptage et une résolution en énergie évoluant selon la région d'intérêt. Ainsi, les régions avant et après seuil ont été mesurées avec une résolution en énergie de 0,5 eV avec 3 secondes

de comptage par point, alors que la région du pré-pic a été mesurée avec une résolution de 0,3 eV et un temps de comptage de 4 secondes par point.

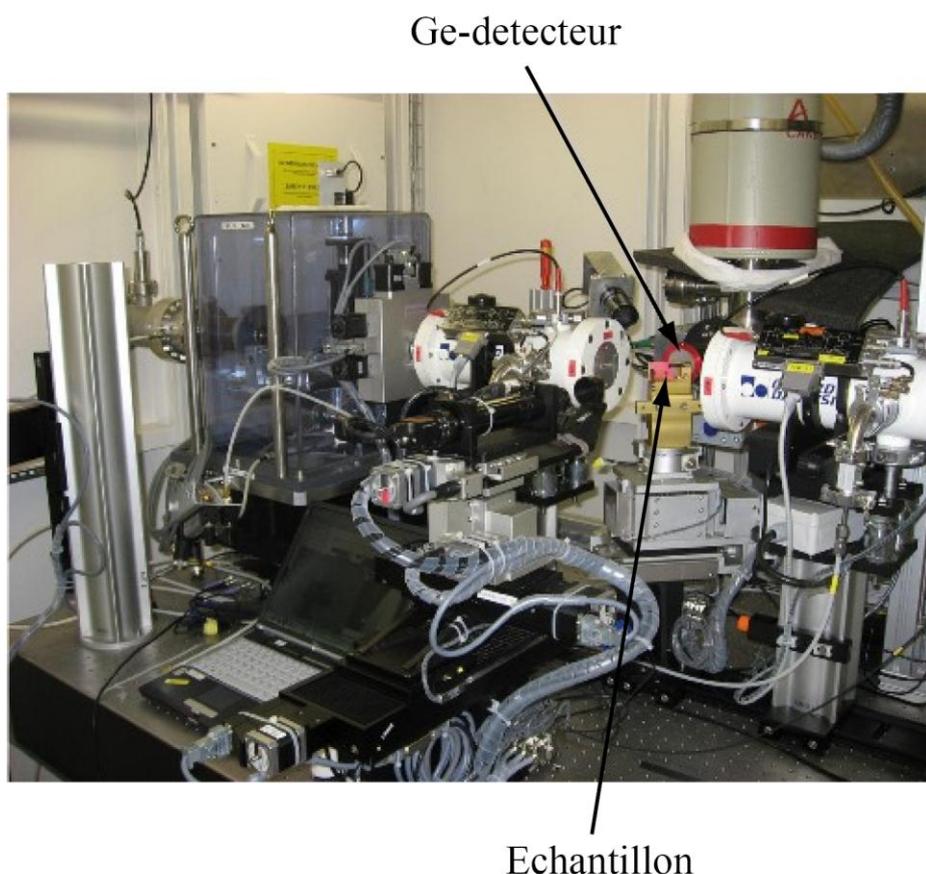


Figure 17 : Montage de l'expérience réalisée en mode de détection par fluorescence, sur la ligne SuperXAS (SLS). (Source : <http://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/superxas/>).

2.1.4.2) Mesures à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France)

La ligne ID24 fonctionne en Energy Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy (EDXAS). En amont de la ligne, des séries d'onduleurs donnent une trajectoire ondulée aux électrons qui, sous l'effet des accélérations multiples, vont créer un faisceau photonique très intense et non focalisé. Les focalisations horizontales et verticales sont assurées par la courbure de deux miroirs alors qu'un polychromateur en silicium (dans notre étude Si(3,1,1)) procède à la convergence du faisceau sur l'échantillon (Figure 18). Avec ce type de dispositif, la taille minimale du « spot » au point de convergence est de l'ordre de 5-6 μm , et permet ainsi

d'acquérir des cartes avec une bonne résolution spatiale. Deux modes de détection ont été utilisés sur cette ligne : l'une en transmission et l'autre en fluorescence.

En transmission, le faisceau diverge et impacte un « Position Sensitive Detector » (PSD) après avoir traversé l'échantillon situé au point de focalisation. La position de l'impact sur le détecteur CCD est fonction de l'énergie du photon transmis. Ce dispositif permet donc d'obtenir un spectre d'absorption X en « un seul coup » ce qui réduit considérablement le temps d'acquisition. Ce dernier est alors exclusivement contrôlé par le temps de comptage de la mesure. Pour que le faisceau ne soit cependant pas complètement absorbé, les mesures en transmission nécessitent d'avoir un échantillon de faible épaisseur : typiquement de quelques dizaines de μm . Dans le cas de roches grenues comme les péridotites, la préparation de l'échantillon passe par l'imprégnation de la roche à l'aide d'une colle permettant de maintenir la cohésion entre les grains.

La ligne ID24 possède également un dispositif permettant de réaliser des mesures en fluorescence. Celui-ci intègre notamment un système composé de deux diodes mesurant I_0 et I_f . La diode I_0 est utilisée pour mesurer l'intensité du rayonnement incident et se situe dans l'axe du faisceau, en avant de l'échantillon. La mesure de la fluorescence est assurée par la diode I_f , qui dans une configuration optimale, se situe à 90° par rapport au faisceau incident. Cet angle a un double effet : il permet d'abord de limiter l'auto-absorption par l'échantillon, et il permet ensuite de mesurer préférentiellement les photons provenant de sa surface. Par conséquent, et contrairement au dispositif en transmission, l'épaisseur de l'échantillon n'a ici pas d'importance puisque l'analyse est seulement effectuée sur les premiers micromètres. Néanmoins, en mode fluorescence, l'acquisition instantanée d'un spectre complet reste impossible puisque la trajectoire des photons fluorescents est indépendante de leur énergie. Cet inconvénient est pallié grâce à l'utilisation d'une fente monochromatique qui filtre le faisceau incident en se déplaçant des basses vers les hautes énergies (voir Figure 18). Il en résulte que le temps d'acquisition d'un spectre est contrôlé à la fois par la vitesse de déplacement de la fente monochromatique et par la largeur du domaine d'énergie enregistré. D'une manière générale, l'acquisition est trois à quatre fois plus longue en fluorescence qu'en transmission.

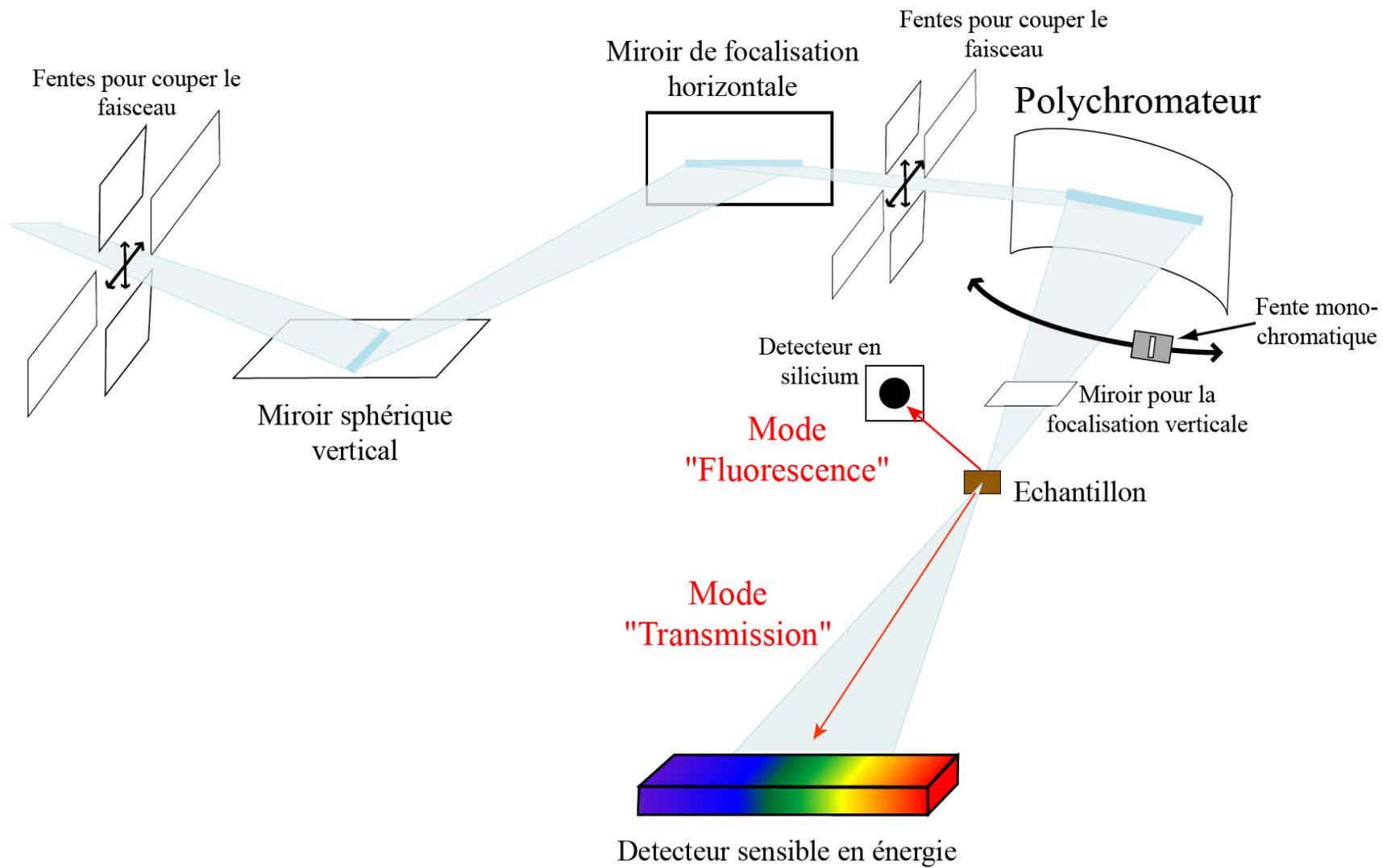


Figure 18 : Schéma simplifié représentant l'alignement des optiques sur la ligne ID24 de l'ESRF

2.2) Développements méthodologiques pour la caractérisation de poudres polyminérales

2.2.1) Diffraction des rayons X

La première étape de caractérisation consiste à identifier qualitativement les phases minérales présentes dans nos échantillons. Pour cela, les produits issus de nos expériences ont été broyés puis analysés par DRX au LGCA. Avant l'analyse, les échantillons ont été passés au tamis (maillage de 1 μm) avant d'être aplanis dans un porte-échantillon circulaire de 2 cm de diamètre. Ils ont ensuite été analysés à l'aide d'un faisceau X monochromatique de taille centimétrique ayant pour source un filament de cobalt. Chaque acquisition dure environ 3 heures et est effectuée avec un courant de 40 kV et une intensité de 37.5 mA. Le détecteur utilisé est un Siemens D501 monté sur goniomètre. A l'issue de la mesure, la détermination des phases minérales se fait à l'aide du logiciel Eva qui référence les angles de diffraction de la plupart des espèces minérales connues.

Dans la plupart des expériences réalisées à partir de poudres de lherzolite, les phases identifiées sont les suivantes : olivine, pyroxène, serpentine, et magnétite. Pour chacune de ces phases, il est nécessaire de connaître deux paramètres : teneur en fer et quantité de phase. Si la concentration en fer est connue dès le départ dans l'olivine, le pyroxène, et la magnétite, elle ne l'est pas dans la serpentine. En revanche, il est possible de connaître la quantité de serpentine dans l'assemblage minéralogique par d'autres outils spectroscopiques. Nous avons donc porté un intérêt particulier sur ce minéral afin de le quantifier. Les méthodes d'analyse et de quantification minérale en diffraction nécessitent une très bonne connaissance de l'échantillon, et sont donc plutôt adaptées aux systèmes simples constitués d'un faible nombre d'espèces minéralogiques. Comme le seul minéral hydroxylé à cristalliser est la serpentine, cette dernière a été quantifiée par mesure des OH structuraux en spectroscopie Raman.

2.2.2) Quantification de la serpentine : Spectroscopie Raman

Dans le but de quantifier la phase serpentine dans nos assemblages minéralogiques, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. En effet, cette technique d'analyse est relativement simple à mettre en œuvre et permet de sonder les liaisons chimiques des échantillons. Cette technique est donc

naturellement sensible à la présence de groupements hydroxyles dans la structure des phyllosilicates, comme c'est le cas pour la serpentine. Auzende et al. (2004) ont notamment montré que les hydroxyles structuraux forment un pic particulièrement distinctif dans les serpentines entre 3600 et 3750 cm^{-1} , qui permet notamment d'identifier les différents polymorphes.

Les données ont été acquises au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI, Grenoble), sur un Raman Renishaw. La longueur d'onde utilisée pour les mesures est de $514,32\text{ nm}$ (laser vert). Ce choix de longueur d'onde constitue un bon compromis entre détection et effets parasites de fluorescence ; ces derniers étant favorisés avec l'utilisation de lasers de hautes énergies (bleus ou UV).

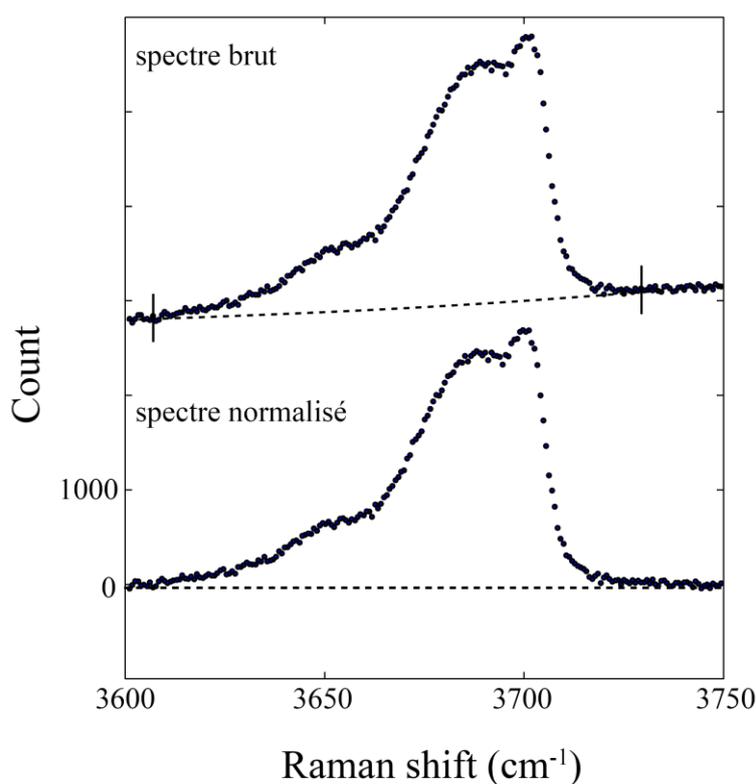


Figure 19 : Normalisation des bandes Raman correspondant aux OH structuraux dans la serpentine. Les deux traits verticaux délimitent la zone masquée lors de l'ajustement de la ligne de base (traits en pointillés).

Chaque spectre mesuré est préalablement normalisé par soustraction de la ligne de base. Pour cela, les points situés entre 3610 et 3730 cm^{-1} sont d'abord masqués. Ensuite, un polynôme du second degré est ajusté pour remettre le pic OH « à plat » (voir Figure 19).

En accord avec la diffraction, les pics OH correspondent à de la serpentine. C'est pourquoi une calibration a été définie à l'aide de dix mélanges mécaniques de péridotite (0 % de groupement OH) et de serpentine pure (équivalent à 100 % de groupements OH pour nos échantillons). Ces mélanges

ont ensuite été mesurés entre 3600 et 3750 cm^{-1} , avec des temps d'acquisition de 30 min et une taille de faisceau de $20\text{ }\mu\text{m}$, puis normalisés (Figure 20).

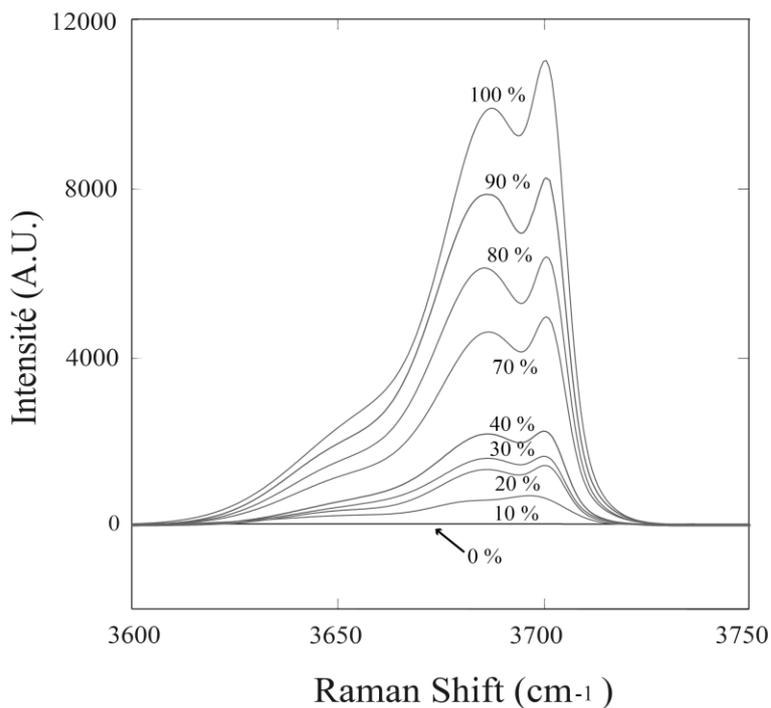


Figure 20 : Spectres Raman normalisés pour chaque mélange mécanique.

On est ainsi capable de définir une courbe de calibration « concentration massique de serpentine en fonction de l'aire de bande OH normalisée » qui est présentée dans la figure 21.

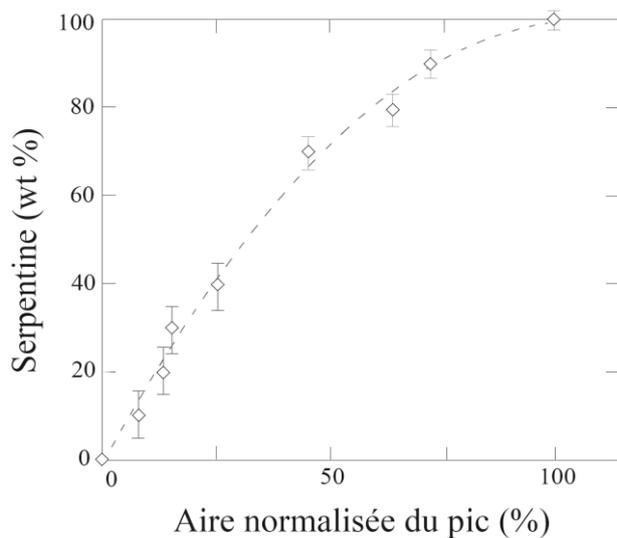


Figure 21 : Courbe de calibration donnant la concentration massique de serpentine en fonction de l'aire de la « bande OH » normalisée.

A chaque analyse, trois mesures sont effectuées à trois endroits distincts sur l'échantillon et nous permettent ainsi de définir les barres d'erreur (écart à la moyenne). La seule inconnue reste donc la concentration de fer dans la serpentine.

2.2.3) Combinaisons linéaires de spectres XANES

2.2.3.1) Principe de la méthode

Dans nos expériences, les phases minérales constitutives des produits altérés contiennent toutes du fer en proportions variables (olivine, pyroxène, serpentine, ou magnétite). Les spectres XANES mesurés sur nos poudres polyminérales sont donc des moyennes pondérées des différents spectres purs, c'est-à-dire enregistrés individuellement pour chacune des phases minérale. Afin de connaître le « poids » de chaque spectre de référence dans les spectres moyens, on procède à des calculs par combinaisons linéaires. Différents auteurs ont déjà utilisé ce type d'approche pour déterminer des proportions de phases ou des teneurs en fer dans des assemblages polycristallins (voir par exemple Muñoz et al., 2008, ou encore Andraut et al., 2010). Ainsi, le spectre mélange peut être exprimé de la façon suivante :

$$X_{mélange} = \sum_n X_n \cdot C_n^{Fe} \cdot x_n \quad (\text{Eq. 15})$$

où $X_{mélange}$ est le spectre XANES du mélange (spectre enregistré pour l'échantillon expérimental), n est le nombre de phases minérales (dans notre cas $n = 4$: olivine, pyroxène, magnétite, et serpentine), X_n est le spectre XANES du composé n , C_n^{Fe} est la concentration (fraction molaire) en fer du composé n , et x_n est la fraction molaire du composé n .

Ces combinaisons linéaires sont résolues à l'aide de la fonction « *lsqnonneg* » disponible dans le logiciel MATLAB. Cette opération permet d'obtenir un coefficient de pondération (γ_n) pour chaque phase minérale n , avec $\gamma_n = C_n^{Fe} \cdot x_n$. Ainsi, dans le cas de la serpentine, la valeur de x_n étant déterminée par spectrométrie Raman, il est possible de déterminer la concentration en fer dans ce minéral. De même, connaissant les concentrations en fer dans les olivines, les pyroxènes et la magnétite, il est possible de calculer les fractions molaires de ces trois phases minérales dans nos assemblages minéralogiques. Dans le but de mesurer ces standards par spectroscopie d'absorption des rayons X, nous avons extraits à la main des olivines et des pyroxènes contenus dans la lherzolite échantillonnée. La serpentine et la magnétite ont été respectivement récupérées à partir d'une serpentinite et de produits de synthèse. Les quatre standards ont ensuite été finement broyés et pastillés avec le même protocole que celui utilisé pour les produits d'altération. Les spectres XANES ont été acquis au SLS en respectant les mêmes conditions analytiques que celles mises en œuvre sur les produits de nos expériences. Ainsi, les mesures ont été réalisées en fluorescence au seuil K du fer,

entre 7090 et 7240 eV, en positionnant la diode à 90° par rapport au faisceau incident afin d'éviter le phénomène d'autoabsorption.

2.2.3.2) Calculs d'incertitudes par méthode Monte-Carlo

Afin de déterminer l'influence du processus de normalisation sur les résultats obtenus par combinaisons linéaires, nous avons réalisé des calculs de propagation d'incertitudes par méthode Monte-Carlo. Comme cela a été décrit précédemment, les deux principaux paramètres ajustés pendant la normalisation sont : 1) la pente, ajustée sur la partie pré-seuil et 2) la hauteur du saut. Par conséquent, nous avons fait varier ces deux paramètres de manière aléatoire, dans des gammes de valeurs extrêmes pour chaque spectre XANES obtenus pour nos produits d'expérience (voir un exemple sur la Figure 22a). Un code a été spécialement écrit sous MATLAB pour réaliser cette simulation. Au total, 50000 itérations ont été effectuées sur chaque spectre expérimental. A chacune de ces itérations, la quantité de phase a été recalculée. On obtient ainsi la dispersion des valeurs de fractions molaires obtenues pour chaque standard. Cette dispersion obéit à une *loi normale* présentée dans la Figure 22b.

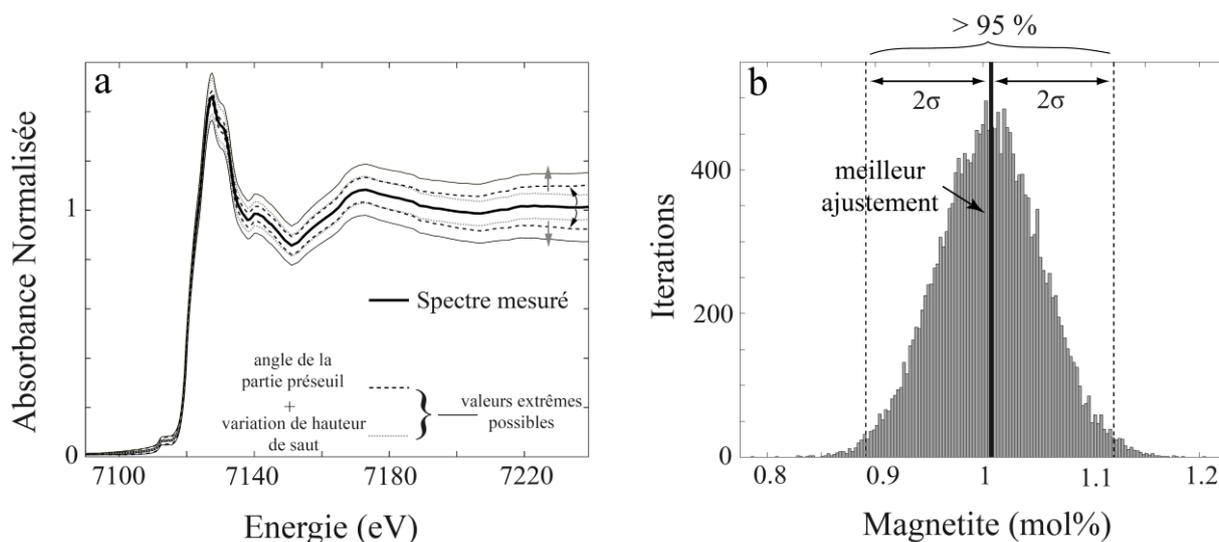


Figure 22 : (a) Influence de la variation des paramètres de normalisation sur le spectre XANES. (b) Dispersion des valeurs de fractions molaires obtenues pour la magnétite obéissant à une « loi normale ».

Malgré les erreurs importantes, voire exagérées, introduite dans le processus de normalisation, les proportions de phases restent quantifiables à 8 mol % près dans le cas des silicates faiblement concentrés en fer. La précision est cependant beaucoup plus élevée (<0.5 mol %) pour la magnétite qui incorpore une grande quantité de fer. On en conclut que les résultats des combinaisons linéaires sont pertinents et que cette technique est utilisable.

2.2.4) Analyse des pré-pics

2.2.4.1) Spéciation du fer dans les assemblages polycristallins

L'analyse de pré-pics est particulièrement adaptée pour déterminer l'état d'oxydation du fer ainsi que sa coordinence. Différents auteurs ont déjà largement utilisé ce critère pour caractériser la spéciation de métaux de transition dans divers composés silicatés, à l'état cristallin ou amorphe (White et McKinstry 1966 ; Srivastava et Nigam 1973 ; Delaney et al. 1996ab ; Farges et al., 2001 ; Galois et al. 2001 ; Wilke et al., 2001 ; Wilke et al., 2004).

Le pré-pic se situe à quelques eV du niveau de Fermi (énergie du seuil) et la résolution expérimentale le fait généralement apparaître comme un épaulement au début du seuil d'absorption. Ainsi, l'analyse et la quantification des pré-pics passent en premier lieu par une étape de soustraction de ligne de base. Ce processus est le plus souvent réalisé en ajustant différentes fonctions sur le seuil d'absorption. Dans nos travaux, une fonction gaussienne a été ajustée à l'aide du logiciel KaleidaGraph v3.5 sur la partie pré-seuil, à laquelle le pré-pic a été enlevé au préalable. Un exemple de normalisation est présenté dans la Figure 23a.

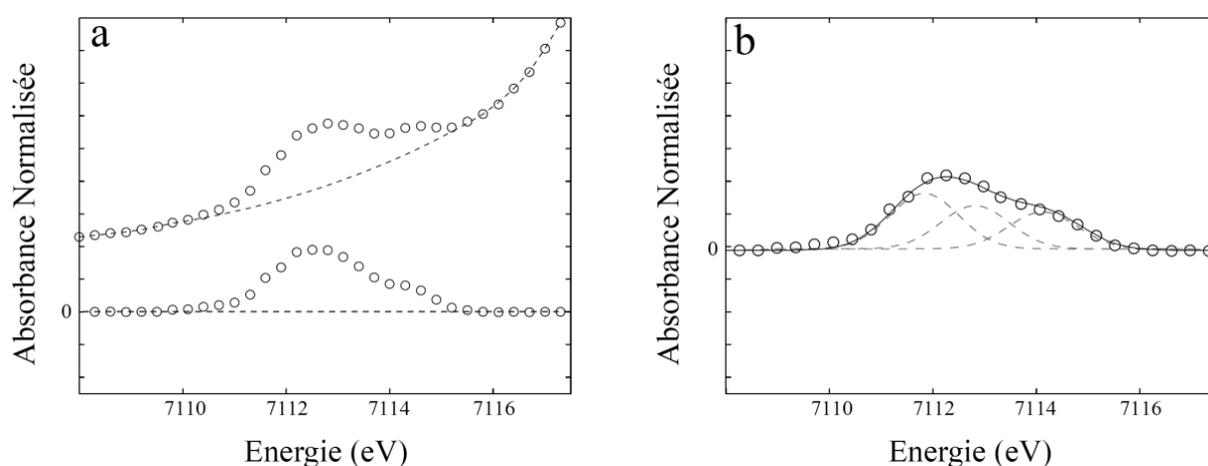


Figure 23 : (a) Normalisation par extraction de la ligne de base et (b) ajustement d'un pré-pic à l'aide de fonctions de Voigt.

Après la normalisation, l'aire et le centre de « masse », encore appelé centroïde, du pré-pic sont calculés grâce à l'ajustement de plusieurs fonctions de Voigt, ayant une largeur à mi-hauteur fixe de 1,5 eV, en suivant la procédure définie par Wilke et al., 2001 (Figure 23b). Cette étape a été réalisée à l'aide du logiciel PeakFit 4.0.

Les paramètres d'aire et de centroïde permettent de déterminer respectivement la coordinence et l'état d'oxydation du fer dans nos échantillons. Ainsi, la présence de fer tétraédrique sera marquée par une aire importante, alors que la présence de fer oxydé se manifestera par un décalage du pré-pic

vers les hautes énergies. C'est pourquoi Wilke et al. (2001) ont représenté la spéciation du fer dans un diagramme « intensité intégrée », analogue à l'aire, en fonction de l'énergie du centroïde. Ce diagramme présente quatre pôles : $Fe^{2+}[IV]$, $Fe^{2+}[VI]$, $Fe^{3+}[IV]$, et $Fe^{3+}[VI]$, ainsi que les courbes d'évolutions pour les différents mélanges possibles (Figure 24a).

Tout d'abord, les mesures réalisées par ces auteurs montrent que la coordinence du fer est linéairement dépendante de l'aire du pré-pic. Cela permet donc de quantifier aisément la concentration de fer tétraédrique dans un échantillon. En revanche, l'étude révèle que la concentration en Fe^{3+} n'évolue pas de manière linéaire par rapport à l'énergie du centroïde du pré-pic. Ainsi, pour une même concentration en Fe^{3+} , l'énergie du centroïde dépend fortement du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dans l'échantillon (Figure 22).

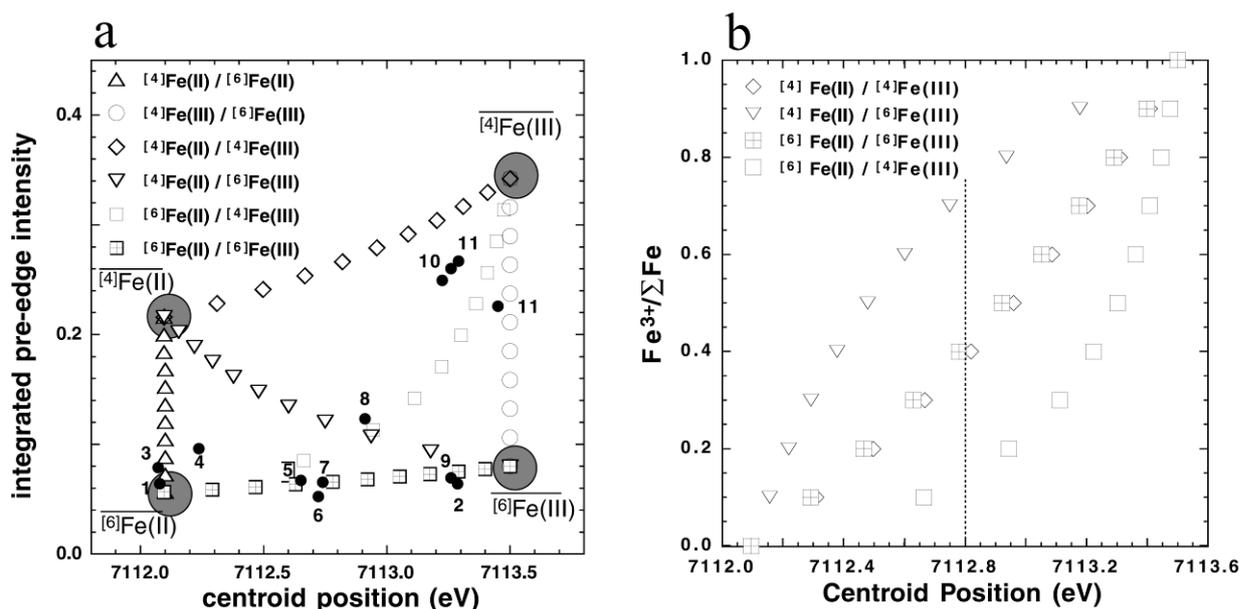


Figure 24 : (a) Positionnement d'échantillons, dont la spéciation du fer est connue, au sein d'un quadrilatère défini par quatre pôles purs $Fe^{2+}[IV]$, $Fe^{2+}[VI]$, $Fe^{3+}[IV]$, et $Fe^{3+}[VI]$. (b) Evolution du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction de l'énergie du centroïde et de la coordinence du fer (d'après Wilke et al., 2001).

On observe alors que la courbe exprimant la concentration en Fe^{3+} en fonction de l'énergie du centroïde est quasiment linéaire lorsqu'il n'y a pas d'évolution de la coordinence (losanges blancs et carrés marqués d'une croix, Figure 24b). Par contre, lorsque l'oxydation du fer en site octaédrique s'accompagne d'une incorporation du fer en site tétraédrique, la courbure de la courbe de calibration augmente (carrés blancs, Figure 24b). Ainsi la quantification de l'état d'oxydation demande d'utiliser des courbes de calibrations fournies par ces mêmes auteurs.

2.2.4.2) **Speciation du fer dans la serpentine**

Dans nos systèmes chimiques, les seules phases minéralogiques susceptibles de contenir du Fe^{3+} sont la magnétite et la serpentine. Après avoir déterminé la concentration en Fe^{3+} dans les mélanges minéralogiques, il est donc possible, en se basant sur une analogie avec l'Equation 10, de calculer la concentration en Fe^{3+} dans la serpentine. Pour cela, nous utilisons la relation suivante :

$$\left(\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{mélange} = \left(\left(\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{mgt} \cdot C_{mgt}^{Fe} \cdot X_{mgt} \right) + \left(\left(\frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{serp} \cdot C_{serp}^{Fe} \cdot X_{serp} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

où C_{mgt}^{Fe} et C_{serp}^{Fe} représentent les concentrations respectives en fer dans la magnétite (*mgt*) et dans la serpentine (*serp*), et où X_{mgt} et X_{serp} sont les fractions molaires respectives de magnétite et de serpentine. Par ailleurs, nous rappelons que le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ dans la magnétite est connu, et égal à 2/3.

D'autre part, nous savons que la magnétite contient une proportion fixe de fer tétraédrique ($Fe^{IV}/\sum Fe = 1/3$). Il est alors possible de déterminer la proportion de fer tétraédrique dans la serpentine en utilisant la même relation que l'équation 16, mais en remplaçant le Fe^{3+} , par le fer en coordinence 4, noté Fe^{IV} dans la relation suivante :

$$\left(\frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{mélange} = \left(\left(\frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{mgt} \cdot C_{mgt}^{Fe} \cdot X_{mgt} \right) + \left(\left(\frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{serp} \cdot C_{serp}^{Fe} \cdot X_{serp} \right) \quad (\text{Eq. 17})$$

2.3) **Méthodologie pour la caractérisation de fragments de roche**

Certaines de nos expériences ont été réalisées à l'aide fragments de péridotite. Afin de caractériser ces échantillons, une approche différente a été adoptée. De fait, et contrairement aux poudres multi-cristallines, les échantillons sous forme de fragments font intervenir la notion de caractérisation spatiale. Pour suivre les évolutions spatiales en termes de chimie ou de structure, nous avons caractérisé ces échantillons à l'aide de cartographies de haute résolution acquises sur microsonde électronique et/ou sur ligne de lumière micro-focalisée.

2.3.1) Cartographie par microsonde électronique

La microsonde électronique a été utilisée pour cartographier les variations chimiques au sein des veines de serpentines synthétiques. Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) à l'aide d'une microsonde CAMECA SX100. Les conditions d'analyses, optimisées pour l'imagerie sur des matériaux ferromagnésiens, sont tirées de l'étude de De Andrade et al. (2006). Celles-ci sont de 15 kV, 100 nA et 300 ms de temps de comptage par point d'analyse. La microsonde est équipée de quatre spectromètres dispersifs en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS). Au total, huit éléments ont été cartographiés : Si, Ca, Fe, Mg, Al, Cr, Ni et Na. La taille de faisceau et le pas d'échantillonnage ont été fixés à 1 μm chacun.

La majeure partie du traitement des données a consisté à quantifier, en poids d'oxydes, les éléments mesurés sur les cartes. Pour cela, nous avons utilisé le protocole décrit par De Andrade et al. (2006) et Vidal et al. (2006), et dont le principe a également été adopté dans mon travail de Master « Recherche ». Ce protocole nécessite l'attribution de chaque pixel à une seule phase minérale déterminée sur des critères chimiques. Pour cela, nous avons utilisé la fonction *kmeans* disponible sur MATLAB. Cette étape est complétée par l'acquisition de mesures ponctuelles quantifiées sur chacune des phases minérales de l'échantillon. La loi utilisée pour quantifier ces cartes a été énoncée par Castaing (1951) :

$$C_{pix}^{elt} = C_{std}^{elt} \cdot \frac{n_{pix}^{elt}}{n_{std}^{elt}} \quad (\text{Eq. 18})$$

où C_{pix}^{elt} est la concentration en un élément sur un pixel donné, C_{std}^{elt} est la concentration en un élément sur la mesure standard, n_{pix}^{elt} est le nombre de coups attribués à un élément sur ce pixel, et n_{std}^{elt} est le nombre de coup sur la mesure standard.

2.3.2) Cartographie par micro-spectroscopie XANES

Nos échantillons ont également été caractérisés par cartographie micro-XANES au seuil K du fer (Muñoz et al., 2006 ; Pascarelli et al., 2006), réalisées sur la ligne de lumière d'EXAFS dispersif, ID24 à l'ESRF. Le principe de cette méthode consiste à enregistrer un spectre XANES complet en chaque pixel de la carte. A ce jour, seul un dispositif expérimental d'analyse dispersive en énergie

permet l'acquisition de spectres dans des temps suffisamment courts pour permettre de réaliser des cartes de plusieurs centaines de milliers de pixels. Le rapport « signal-sur-bruit » des spectres XANES étant comparable aux spectres acquis dans des modes plus conventionnels, ces cartographies sont relativement riches en information, et permettent notamment de calculer des cartes de spéciation ou encore des cartes de phases (voir par exemple, Muñoz et al., 2006 ; Vidal et al., 2006 ; Muñoz et al., 2008 ; Andréani et al., 2008 ; Aquilanti et al., 2009).

Le traitement des données est réalisé à l'aide du Logiciel XasMap (décrits dans les articles de Muñoz et al., 2006 et 2008). Dans le cadre de cette thèse, ce logiciel nous a permis d'extraire différents paramètres, comme l'aire et/ou l'énergie du centroïde des pré-pics. Les données seront donc interprétées en termes de cartographies quantitatives d'état d'oxydation ou encore de coordinence du fer dans nos péridotites altérées.

3) MODÉLISATIONS THERMODYNAMIQUES

La compréhension des processus mis en jeu lors de l'interaction entre les fluides et les roches, dans des conditions de sub-surface s'est largement améliorée grâce à l'introduction de modèles numériques. En effet, à partir de bases de données thermodynamiques, ces modèles permettent de simuler les processus de précipitation/cristallisation associés à l'altération hydrothermale des roches pour des conditions très variables en termes de système chimiques, pressions, et températures. De nombreux logiciels sont couramment utilisés par la communauté des minéralogistes (EQ3/6, PHREEQC, CHESS, GEM-Selektor). Ces logiciels ne possèdent pas de bases de données inter-cohérentes et leurs interfaces graphiques s'avèrent le plus souvent assez rudimentaires. Suivant les besoins de l'utilisateur, la simulation d'un système donné peut parfois nécessiter l'écriture d'un script assez complexe requérant une connaissance poussée du logiciel. Afin d'éviter ces problèmes, nous avons choisi d'utiliser le logiciel *ARXIM*. Ce dernier offre la possibilité d'utiliser différentes bases de données thermodynamiques relatives à notre système chimique (Helgeson et al., 1981 ; Berman, 1991). *ARXIM* présente également l'avantage de coupler les modules de thermodynamiques à des bases de données cinétiques. L'écriture de scripts simples permet de modéliser des systèmes complexes grâce aux différentes fonctions disponibles dans le logiciel, comme la simulation à l'équilibre, la simulation en mode dynamique (cinétique), l'injection de fluide, ou encore le changement des propriétés physico-chimiques du système en cours de calcul.

3.1) Notions d'équilibre thermodynamique et de cinétique réactionnelle

Les processus de transport de matière sont contrôlés par les équilibres et les déséquilibres thermodynamiques du système considéré. En effet, et conformément au second principe de la thermodynamique, les espèces chimiques constitutives d'un milieu hétérogène vont se déplacer afin d'atteindre le lieu où leur potentiel chimique est minimal. Ce potentiel est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (\text{Eq. 19})$$

où G est l'énergie libre de Gibbs et n_i le nombre de moles de l'espèce i . L'énergie libre est également notée :

$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (\text{Eq. 20})$$

Dans un système à plusieurs composants, dG s'exprime :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (\text{Eq. 21})$$

Il existe ainsi une forte dépendance entre les conditions de pression et température d'une part, et le potentiel chimique d'autre part. Aussi, à pression constante, le potentiel peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{Eq. 22})$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique standard, a_i est l'activité de l'espèce i , R la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T est la température en K. Les équations 21 et 22 indiquent donc qu'un simple changement de pression ou de température conduit à faire varier le potentiel chimique, et induit donc des déséquilibres thermodynamiques.

La notion de potentiel chimique permet d'introduire l'activité (a_i) d'une espèce i . Dans le cadre d'une solution, cette activité est définie suivant la relation:

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{Eq. 23})$$

où γ_i correspond au coefficient d'activité de l'espèce i , C_i représente sa concentration en solution, et C_0 est une concentration de référence égale, par définition, à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans ARXIM, le potentiel chimique de chaque espèce aqueuse est défini à l'équilibre comme :

$$\psi_i = \mu_i \cdot \sum_p \nu_p^i \cdot \mu_p = 0 \quad (\text{Eq. 24})$$

où p et i correspondent respectivement aux espèces aqueuses dites « primaires » (généralement le solvant) et « secondaires ». Les variations de l'activité des espèces aqueuses vont directement influencer les processus de précipitation/dissolution. Dans ARXIM, l'intensité de ces processus est définie à partir de l'écart à l'équilibre (Ω_m) entre le minéral et la solution. A l'équilibre le taux de dissolution est égal au taux de précipitation $\Omega_m = 0$. Si $\Omega_m < 1$ alors, le minéral se dissout avec une vitesse définie par la relation suivante :

$$V_m^d = S_{r_m} \cdot k(T) \cdot \prod_i a_i \cdot (1 - \Omega_m) \quad (\text{Eq. 25})$$

où S_{r_m} est la surface réactive du minéral, $k(T)$ est coefficient de vitesse de réaction calculé loin de l'équilibre. Au contraire, dans le cas où $\Omega_m > 1$, alors le minéral précipite avec une vitesse définie comme il suit :

$$V_m^d = S_{r_m} \cdot k(T) \cdot \prod_i a_i \cdot (\Omega_m - 1) \quad (\text{Eq. 26})$$

La dépendance de ces processus vis-à-vis de la température s'exprime dans le coefficient de vitesse. Ce paramètre permet de définir la cinétique de la réaction et est intégré dans le logiciel suivant une loi d'Arrhénius (Lasaga, 1984) :

$$k(T) = 10^{-pk} e^{\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)} \quad (\text{Eq. 27})$$

où E_a est l'énergie d'activation de la réaction, pk une constante d'équilibre, R est la constante des gaz parfaits, T la température du système, et T_{ref} une température de référence généralement déterminée dans une étude de cinétique.

3.2) Simulations à l'équilibre et cinétique

Les premières simulations ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique. Dans ces modèles, la variable « temps » n'intervient pas. Pour un système chimique donné, ce type de modélisation permet de contraindre l'assemblage minéralogique final, sans nécessité de préciser les espèces minérales susceptibles d'apparaître lors de l'altération hydrothermale. Nous avons donc toujours effectué des calculs à l'équilibre avant de réaliser des simulations de cinétique réactionnelle.

Dans nos simulations, nous avons utilisé les bases thermodynamiques proposées par Helgeson et al. (1981). Certains minéraux modélisés (olivine, serpentine) sont en réalité composés de solutions solides intermédiaires entre leurs pôles ferreux et magnésiens. Comme les bases de données thermodynamiques contiennent uniquement des pôles purs, les variables thermodynamiques correspondantes aux solutions solides ont été calculées en considérant le « cas idéal ». Autrement dit, nous considérons que les valeurs d'entropie (ΔS) et d'enthalpie de formation ($\Delta_f H$) définies pour toutes les solutions solides comprises entre les deux pôles purs se situent sur une droite reliant ces deux pôles. Dans notre cas, seuls les solutions solides de l'olivine (forsterite-fayalite), de l'orthopyroxène (enstatite-ferrosilite), et de la serpentine (chrysotile-greenalite) ont été calculées. Il est

important de signaler que le fer intégré dans ces solutions solides n'est que sous la forme Fe^{2+} . Ainsi, les serpentines modélisées dans nos simulations ne contiennent pas de Fe^{3+} et ne permettent donc pas de contraindre la contribution de la serpentine dans la production d'hydrogène. Les données thermodynamiques de toutes les solutions solides sont disponibles dans l'annexe B. Par définition, les réactions hydrothermales dans *ARXIM* sont effectuées avec 1 kg d'eau. Ainsi, le nombre de moles de minéraux et les concentrations des fluides sont systématiquement recalculées par rapport à cette quantité d'eau afin de définir le rapport eau/roche recherché.

Afin de comparer nos vitesses de réaction expérimentale avec des modèles thermodynamiques, nous avons également réalisé des simulations de cinétique réactionnelle. Pour cela, *ARXIM* propose un module « cinétique » dans lequel le temps de calcul intervient. De la même manière que la simulation à l'équilibre, le logiciel considère un système contenant 1 kg d'eau. Cependant, il faut ici définir une durée de simulation et un pas de temps (en heure, jour, ou année). Enfin, la granulométrie doit être clairement notifiée dans le but de contraindre une surface de réaction, paramètre essentiel lorsque l'on fait de la cinétique. Ces modèles sont essentiellement présentés dans le chapitre 4 de cette thèse.