



**HAL**  
open science

# La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique

Eric Kohler

► **To cite this version:**

Eric Kohler. La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique. Matériaux. Université d'Evry-Val d'Essonne, 2005. Français. NNT: . tel-00009942

**HAL Id: tel-00009942**

**<https://theses.hal.science/tel-00009942v1>**

Submitted on 16 Aug 2005

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

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

Université d'Evry Val d'Essonne

Ecole doctorale de Physique-Chimie

U.F.R Sciences Fondamentales et Appliquées

## La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique

Eric Kohler

Ingénieur de l'Université d'Evry Val d'Essonne

Thèse soutenue publiquement le 21 janvier 2005

Directrice de thèse :	Catherine Beaucaire	CEA Saclay
Président du jury:	Daniel Tessier	INRA Versailles
Rapporteurs :	Martine Buatier	Université de Franche-Comté, Besançon
	Sabine Petit	Université de Poitiers
Examineurs :	Justo Cabrera	IRSN Fontenay aux Roses
	Michel Jullien	CEA Cadarache
	Sid Labdi	Université d'Evry Val d'Essonne
	Joël Raynal	CEA Cadarache



## Résumé

Les matériaux argileux présentent des propriétés (gonflement, rétention) qui pourraient être mises à profit lors du stockage en formation géologique, afin d'assurer le confinement des déchets nucléaires de haute activité et thermogènes. Cette étude concerne les transformations induites sur des matériaux argileux sous gradient thermique. Il est nécessaire d'identifier les conséquences potentielles de cette sollicitation thermique sur les propriétés de confinement à long terme.

Une expérimentation en laboratoire, représentative des conditions de stockage, est difficile à réaliser du fait des échelles de temps et de la complexité des systèmes naturels. L'étude d'un analogue naturel intégrant dans l'espace, des couples temps-température variables contribue à la compréhension des réactions de transformation des matériaux argileux sous contrainte thermique et dans un système hétérogène. L'intrusion basaltique dans la formation argileuse du Toarcien (argilites) du secteur de Laumière (Aveyron) a été choisie comme analogue naturel d'étude, dans un cadre de collaboration IRSN/CEA (argilites indurées).

L'étude, réalisée à partir des échantillons (forages et tranchées), a porté essentiellement sur l'évolution des interstratifiés illite-smectite (I-S) qui constituent les minéraux principaux des argilites. De nombreuses études antérieures, réalisées en laboratoire sur des échantillons naturels ou modifiés, ont montré que les réactions physico-chimiques induites en présence d'eau (pour des rapports eau-roche variables) et sous sollicitation thermique, conduisent principalement à l'évolution des proportions relatives de smectite dans les I-S, sans qu'il puisse être identifié de processus réactionnels pouvant être extrapolés à des systèmes plus complexes ou à des échelles de temps plus importantes. L'étude d'analogues naturels permet de prendre en compte l'influence d'autres paramètres tels que le contexte géologique, structural et la variabilité sédimentaire initiale qui peuvent influencer fortement les transformations secondaires du matériau.

L'évolution du critère de cristallinité des I-S, défini dans cette étude, n'a pas pu être corrélé à un gradient thermique monotone par rapport au basalte. Malgré tout, une illitisation du matériau au contact du dyke a été mise en évidence. L'étude montre que celle-ci résulte de la perturbation thermique et qu'elle n'a pu se développer de façon monotone, du fait de processus qui se sont surimposés. En particulier des phénomènes d'hydrothermalisme se sont développés à travers le réseau préexistant de fissures, de même que la formation de minéraux hydrothermaux (zéolites) et de smectites magnésiennes n'a pu être effective qu'en présence de rapports eau-roche plus élevés. Du fait des hétérogénéités structurales et sédimentaires initiales, le champ thermique ne s'est donc pas développé de manière uniforme, rendant l'interprétation des résultats plus complexe.

Dans le cadre des études liées au stockage des déchets de haute activité à vie longue, le site de Laumière constitue un outil de description des processus réactionnels plutôt qu'un véritable analogue naturel du stockage des déchets radioactifs. Son étude a permis de confirmer que l'illitisation est dominante pendant le chauffage et d'identifier les paramètres déterminants dans l'évolution des matériaux argileux sous emprise thermique. En particulier, l'organisation structurale et texturale de la formation hôte ainsi que les rapports eau/roche sont autant de paramètres critiques susceptibles de contrôler en partie l'évolution à long terme d'un dispositif de stockage et doivent être pris en compte dans une évaluation de sûreté.

**Mots clés :** interstratifiés illite-smectite, illitisation, argilite, chauffage, analogue naturel

## Remerciements

J'ai le très grand plaisir de remercier tous ceux par qui ce projet a pu être réalisé. Catherine Beaucaire, j'espère que nous continuerons ensemble à échanger et à construire nos idées. Ton soutien scientifique et ton aide au moment de la rédaction de ce manuscrit m'ont beaucoup apporté. Joël Raynal, je te remercie d'avoir accepté d'être mon responsable au CEA ainsi que pour tes conseils.

Je veux inclure à ses remerciements les membres du jury qui m'ont fait le grand honneur d'accepter de rapporter mon manuscrit. Je voudrais les remercier de leur gentillesse et de leurs conseils d'après soutenance.

Merci Justo Cabrera, nous serions toujours au fond du trou de Laumiere sans ton aide précieuse et ta connaissance de la géologie des sites de prélèvement. Pour la gestion « administrative » du projet et pour leur aide, mes remerciements vont à Denise Stammose et Helmut Pitsch (IRSN de Fontenay aux Roses) et à Philippe Houdy et Sid Labdi (Université d'Evry).

Merci Catherine Santucci pour l'accueil que tu m'as réservé au sein de ton laboratoire. Tes conseils scientifiques et de « gestion pragmatique d'un projet » m'ont beaucoup apporté. J'en profite pour remercier toute l'équipe du laboratoire pour sa bonne humeur, sa disponibilité et son implication dans l'accueil des étudiants. J'ajoute les gentils camarades du département combustible qui ont la chance de partager le bâtiment 307.

Merci à Mireille Vandenbroucke et Etienne Brosse pour leur grande aide de m'avoir fait parvenir les échantillons de Logbaba.

Non ! je n'ai pas fait exploser le labo, mais à l'heure où j'écris ces mots, rien n'est encore perdu, merci Claudine Pozo de rendre l'expérimentation possible au bâtiment 307 ainsi que pour la formation au MEB. Ah Murielle Perronnet ! Tant de perfection dans la gestion des pochettes à code couleur restera pour toujours graver dans ma mémoire telle la palette du peintre. Merci pour ton aide et tes éclaircissements géologiques. Michel Jullien, merci de m'avoir fait comprendre que la nature n'est pas méchante et qu'elle n'a pas mis tout ce foutoir exprès pour ennuyer ceux qui veulent mettre un peu d'ordre ... ah ces géologues ! De grands optimistes. Merci pour toutes les autres choses ainsi que de m'avoir formé au MET, j'en tire un profond plaisir. Jean-Claude Pétronin, petit pinpin Noël, malgré ton grand âge, tu as pu réaliser des mesures de CEC en gardant bonne humeur et une grande disponibilité, merci aussi pour ta gestion « sur le terrain » du labo.

Un remerciement très spécial à Nelly Nicot qui a été ma stagiaire durant ma première année de thèse. J'espère t'avoir apporté autant que toi, je te remercie pour ta gentillesse, ton dévouement, ton esprit positif et inventif. J'en profite pour remercier les autres courageux stagiaires qui sont passés par le labo ces dernières années, j'espère ne pas vous avoir trop traumatisés. Je vous remercie d'avoir accepté mon encadrement ponctuel, j'ai beaucoup appris à votre contact.

Mes très chers amis du Sud : Angel, Aurélie<sup>2</sup>, Blandine, Camille, Cédric, Damien, Fabien, Hélène, Iom, José, Karen, Laetitia, Laurence, Luciole, Manu, Marc<sup>2</sup>, mmanu, Nadia, Nico,

Peug, Pierre, Raphaël, Stéphane, SlimMan, Toulouse, Valérie, Vanessa ... je vous remercie pour tout ce que j'ai vu, vécu, appris, aimé en votre présence, je vous garde avec moi.

# Sommaire

<b>CHAPITRE 1 : CADRE DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>15</b>
<b>1 Introduction générale.....</b>	<b>16</b>
<b>2 Les analogues naturels du chauffage des matériaux argileux .....</b>	<b>17</b>
2.1 Hydrothermalisme .....	17
2.2 Intrusions basaltiques dans un site argileux .....	20
2.3 Séries diagénétiques.....	22
2.4 Métamorphisme de contact .....	23
<b>3 Les transformations induites par un stress thermique dans un matériau argileux.....</b>	<b>25</b>
3.1 Avant propos : les matériaux argileux, définition .....	25
3.2 Les processus de chimie-transport .....	30
3.3 L'illitisation des smectites .....	30
<b>4 Positionnement scientifique .....</b>	<b>36</b>
4.1 Retour d'expérience des études d'analogues naturels.....	36
4.2 Positionnement du sujet.....	37
<b>CHAPITRE 2 : MATÉRIEL.....</b>	<b>38</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>39</b>
<b>2 Les sites de Tournemire et de Laumiere .....</b>	<b>40</b>
2.1 Le site de Tournemire .....	40
2.2 Le site de Laumiere .....	42
<b>3 Description du prélèvement des échantillons.....</b>	<b>44</b>
3.1 Prélèvement à Laumiere .....	44
3.2 Prélèvements à Tournemire .....	50
<b>4 Préparation des échantillons .....</b>	<b>52</b>
<b>CHAPITRE 3 : MÉTHODES.....</b>	<b>53</b>
<b>1 Les échelles d'observations.....</b>	<b>54</b>
<b>2 Caractérisations macroscopiques.....</b>	<b>56</b>
2.1 Description pétrographique.....	56
2.2 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	56
2.3 Teneur en eau.....	56
2.4 Analyse chimique de la roche (roche brute et fraction inférieure à 2µm).....	57
<b>3 Caractérisations microscopiques .....</b>	<b>58</b>
3.1 Préparation des poudres .....	58
3.2 Observations en microscopie optique .....	58
3.3 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) .....	59
3.4 Observations en microscopie électronique en transmission (MET).....	59
3.5 Caractérisations en diffraction des rayons X (DRX) .....	60
3.6 Caractérisations en spectrométrie infrarouge (IR proche, IR moyen : IRM, IR lointain : IRL) .....	64
<b>4 Définition d'un outil permettant la description d'un « état d'illitisation » .....</b>	<b>70</b>

4.1	Introduction .....	70
4.2	Définition de la méthode et sa validation.....	71
<b>CHAPITRE 4 : RÉSULTATS DES CARACTÉRISATIONS .....</b>		<b>79</b>
<b>1</b>	<b>Avant propos.....</b>	<b>80</b>
<b>2</b>	<b>L'échantillon de référence de Tournemire.....</b>	<b>81</b>
2.1	Description macroscopique.....	81
2.2	Microscopie électronique à balayage.....	81
2.3	Analyses chimiques .....	83
2.4	Spectrométrie infrarouge (moyen) et diffraction des rayons X.....	85
2.5	Microscopie électronique en transmission.....	93
2.6	Bilan des caractérisations de l'échantillon de référence de Tournemire.....	99
<b>3</b>	<b>Les échantillons profonds à Laumiere.....</b>	<b>100</b>
3.1	Introduction .....	100
3.2	Observations et analyses de la roche totale.....	100
3.3	La roche fine décarbonatée .....	111
3.4	Bilan des caractérisations des échantillons profonds .....	124
<b>4</b>	<b>Les échantillons prélevés en surface .....</b>	<b>127</b>
4.1	Description pétrographique.....	127
4.2	Microscopie électronique à balayage.....	129
4.3	La roche totale .....	131
4.4	La fraction fine des échantillons de surface.....	136
4.5	Bilan des caractérisations sur les échantillons de surface .....	145
<b>5</b>	<b>L'altération hors matrice.....</b>	<b>147</b>
5.1	Description pétrographique.....	147
5.2	Les fractures en profondeur .....	149
5.3	Le basalte et les vacuoles.....	150
5.4	Bilan des études de l'altération du basalte .....	160
<b>CHAPITRE 5 : INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS .....</b>		<b>162</b>
<b>1</b>	<b>Positionnement de l'étude.....</b>	<b>163</b>
<b>2</b>	<b>Transformations liées au stress thermique de la matrice argileuse .....</b>	<b>165</b>
2.1	Evolution des paramètres de cristallinité des I-S .....	165
2.2	L'échelle du bassin sédimentaire, la prise en compte de la variabilité stratigraphique dans l'évolution des paramètres cristallins des I-S .....	166
2.3	L'échelle locale, impact des hétérogénéités sédimentaires sur l'évolution des paramètres cristallins des I-S .....	167
2.4	Evolution de la chimie des I-S.....	168
<b>3</b>	<b>Impact du contexte géo-structural du site sur la réactivité de l'argilite.....</b>	<b>174</b>
3.1	La description des particules d'illite-smectite et les processus réactionnels d'illitisation .....	174
3.2	Relation entre les processus réactionnels et le contexte géo-structural.....	177
<b>4</b>	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>183</b>
4.1	La prise en compte du contexte geo-structural .....	183
4.2	Identification des processus réactionnels .....	184
4.3	Extrapolation aux conditions de stockage.....	185

<b>CHAPITRE 6 : RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>187</b>
--	------------

<b>CHAPITRE 7 : ANNEXES.....</b>	<b>197</b>
----------------------------------	------------

<b>1 Analyses chimiques .....</b>	<b>198</b>
1.1 Les références stratigraphiques de la formation de Tournemire (en % massique).....	198
1.2 Les échantillons de surface (en % massique).....	199
1.3 Les échantillons profonds .....	200
<b>2 Analyses MET.....</b>	<b>203</b>
2.1 La référence de Tournemire.....	203
2.2 L'échantillon en profondeur .....	204
2.3 L'échantillon en surface.....	205

## Liste des figures

Figure 1: cycle naturel de formation, de transformation et d'altération des matériaux argileux, d'après Eberl (1984) et une représentation dans le système (Tps, T, eau/roche) .....	17
Figure 2 : Représentation d'un feuillet TO (1:1), axe c vertical dans le plan de la feuille .....	26
Figure 3 : Représentation 3D <sup>0</sup> d'une kaolinite selon les données cristallographiques de Wyckoff (1963).....	26
Figure 4 : Représentation de feuillets TOT (2:1) axe c vertical dans le plan de la feuille, à gauche : Talc ou Pyrophyllite, charge nulle: cohésion par forces de Van der Waals, à droite : mica, cation de charge +1 et TOT de charge -1: cohésion ionique. ....	27
Figure 5 : Représentation de feuillets TOTO, axe c vertical dans le plan de la feuille, à gauche : smectite, à droite : chlorite.....	27
Figure 6 : Représentation 3D d'une smectite selon les données de Wyckoff (1963) .....	27
Figure 7 : Représentation 3D d'une cookeïte (chlorite) selon les données obtenues auprès de l'American Mineralogist Crystal Structure Database situé à l'adresse suivante : <a href="http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a> et décrit par Zheng et Bailey (1997).....	28
Figure 8 : Coupe géologique générale du site de Tournemire (source IRSN) .....	40
Figure 9 : carte géologique du site de Laumiere (source BRGM) .....	41
Figure 10 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (source IRSN) ...	42
Figure 11 : Vue du site de Laumiere. Le site étudié correspond à L1E .....	43
Figure 12 : Vue de la tranchée du site de Laumiere à l'est. ....	44
Figure 13 : Représentation schématique des échantillons prélevés (jaune) en surface du dyke coté est.....	45
Figure 14 : Réalisation du forage à Laumiere coté est (A), tête de forage (B) .....	46
Figure 15 : photographie de l'interface basalte-argilite en profondeur à l'ouest.....	46
Figure 16 : Photographies des carottes du forage GT2 et les échantillons prélevés .....	47
Figure 17 : Développée du forage GT2, relevé sinusoïdal des fractures et des lignes de stratification entre les cotes 1775 et 1806 du forage GT2, Les lignes représentent la projection à plat des fissures (rouge), des marques de la stratification (bleu) ou des échantillons prélevés (zones vertes) FO, fracture ouverte avec trace d'oxydation, MF, microfissure d'origine tectonique.....	48
Figure 18 : Développée du forage GT2, relevé sinusoïdal des fractures et des lignes de stratification entre les cotes 16,80 à 17,20 .....	49

Figure 19: Coupe géologique détaillée du site de Tournemire avec la localisation des forages et des aquifères (source IRSN), les échantillons de référence sont indiqués avec leur profondeur.....	51
Figure 20 : Les échelles d'analyses et les techniques sont associées et mises en relation avec la nature du résultat attendu (ponctuel ou global).....	54
Figure 21 : L'exemple du matériau de référence de Tournemire aux différentes échelles d'observation (ici, microscopie optique puis électronique à balayage et en transmission).....	55
Figure 22 : Protocole de préparation des échantillons pour la microscopie optique et électronique à balayage.....	58
Figure 23 : zone de vibration de l'eau, les spectres du séchage d'un film de smectite (la montmorillonite orduartikli), en bas, le spectre après une nuit à 0,5% HR, de haut en bas, les spectres des différents états des molécules d'eau et le déplacement «d» vers les faibles nombres d'onde.....	67
Figure 24 : Diffractogrammes des échantillons 2µm-Ca-AD de Logbaba : de bas en haut : 774, 1250, 1945, 2377, 2975, 3584, 3955 m.....	74
Figure 25 : Spectres IRL entre 400 et 200 cm <sup>-1</sup> (A) et entre 50 et 200 cm <sup>-1</sup> (B) de la série de Logbaba : de bas en haut : 774, 1250, 1945, 2377, 2975, 3584, 3955 m.....	74
Figure 26 : Exemple de décomposition d'un diffractogramme d'un échantillon 2µm-Ca-AD de la série de Logbaba (échantillon EK04-004).....	75
Figure 27 : résultat de la décomposition des diffractogrammes d'échantillons 2µm-Ca-AD de la série de Logbaba.....	75
Figure 28 : Le FWHM des PCI issus de la décomposition des diffractogrammes d'échantillons 2µm-Ca-AD de la série de Logbaba, relation avec la profondeur de prélèvement.....	76
Figure 29 : Exemple de décomposition d'un spectre IRL d'un échantillon 2µm-Ca de la série de Logbaba (échantillon EK04-004).....	76
Figure 30 : Le nombre d'onde du mode A des PCI issus de la décomposition des spectres IRL d'échantillons 2µm-Ca-AD de la série de Logbaba, relation avec la profondeur de prélèvement.....	77
Figure 31 : diagramme température-expansibilité de Srodon et Eberl (1984).....	77
Figure 32 : Section polie de l'échantillon EK02-051 (grandissement X200 à gauche et X100 à droite).....	81
Figure 33 : Photographies MEB et localisation des analyses EDX de l'échantillon EK02-051.....	82
Figure 34 : Photographie MEB d'une fracture provoquée de l'échantillon EK02-051, (A) phases illitiques en latte, (B) phases smectitiques en flocon.....	83
Figure 35 : Analyses chimiques des niveaux stratigraphiques de Tournemire : éléments majeurs (A et B) et terres rares normalisées par rapport à la NASC (C), valeurs en ppm : La 32, Ce 73, Pr 7.9, Nd 33, Sm 5.7, Eu 1.24 Gd 5.2, Tb 0.85, Ho 1.04, Er 3.4, Tm 0.5, Yb 3.1, Lu 0.48.....	84
Figure 36: spectres infrarouge moyen de EK02-051 (3800-1300 cm <sup>-1</sup> ), deux spectres sont représentés : l'échantillon non traité et séché à 105°C.....	85
Figure 37 : spectre infrarouge moyen de EK02-051 (1300-400cm <sup>-1</sup> ), deux spectres sont représentés : l'échantillon non traité et séché à 105°C.....	86
Figure 38 : Diffractogramme de l'échantillon de référence de Tournemire (roche totale).....	87

Figure 39 : Décomposition du spectre infrarouge moyen (transmission, pastille de KBr) dans la zone des OH octaédriques et indexation des environnements chimiques identifiés, sur le spectre les deux bandes principales de l'eau sont représentées.....	88
Figure 40 : Spectre infrarouge moyen (transmission sur dépôt sur fenêtre en ZnSe) dans la zone de vibration de l'eau, bandes des parties illitiques (eau libre 1653 et eau liée 1588 $\text{cm}^{-1}$ ) et smectitiques (eau libre 1630 $\text{cm}^{-1}$ , eau liée invisible) des I-S.....	89
Figure 41 : Spectre IRTF en réflexion diffuse (feuille d'or pour le blanc) de l'échantillon de référence de Tournemire (EK02-051).....	90
Figure 42 : Spectre infrarouge lointain de l'échantillon de référence de Tournemire et indexation des principaux modes de vibration du réseau.....	90
Figure 43 : Décomposition des diffractogrammes sur préparations orientées et séchées à l'air.....	91
Figure 44 : Décomposition des diffractogrammes sur préparations orientées (séchée à l'air AD et saturée à l'éthylène glycol).....	91
Figure 45 : analyse de la fraction fine de EK02-051 traitée au DMSO, comparaison du gonflement de la kaolinite supergene de la référence de Tournemire (Si-Al,Fe) avec celui d'une kaolinite de référence Si-Al.....	92
Figure 46 : DRX en transmission de l'échantillon EK02-051 et indexation proposée des illites avec identification des polytypes $2M_1$ et $1M$ .....	93
Figure 47 : Les différents faciès des matériaux argileux illitiques de l'échantillon EK02-051.....	94
Figure 48 : diagramme ternaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}) - \text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ des différents faciès illitiques de EK02-051 (■) et des références de la littérature identifiés comme des illites <i>sensu stricto</i> (◇), des illite-smectites riches en illite (○) et des I-S très ordonnés (ISII) (□) (Brindley et Brown (1980), Newman (1987)).....	95
Figure 49 : projections dans le diagramme muscovite-celadonite-pyrophyllite des formules structurales calculées des trois faciès identifiés pour la référence de Tournemire.....	97
Figure 50 : Clichés de diffraction électronique, de gauche à droite, halos de diffraction d'une particule flexueuse turbostratique (temps de pose de 8s), taches de diffraction d'une particule plate (22s) et taches de diffraction après une inclinaison de $18^\circ$ de la même particule plate (22s).....	98
Figure 51 : Clichés de diffraction électronique, à gauche, une particule plate (8s), à droite une particule flexueuse (64s).....	98
Figure 52 : Photographies en microscopie optique d'un échantillon profonds, imprégné de résine et poli (286cm horizontalement par rapport au contact argilite-basalte).....	101
Figure 53 : Photographies optiques d'un échantillon de GT2 (22cm horizontalement par rapport au contact argilite-basalte).....	102
Figure 54 : Photographie MEB de l'échantillon à 22 cm du basalte.....	103
Figure 55 : Spectres IRM d'échantillons du forage GT2, calcite c, quartz q, ankérite a et les vibrations des liaisons Al-Al-OH et Al-Mg-OH des argiles.....	104
Figure 56 : (A) dosage du quartz et de la calcite, (B) dosage de l'ankérite (les absorbances à $726 \text{ cm}^{-1}$ des échantillons profonds sont normalisées à celle de la marne pyriteuse, référence secondaire de la formation de Tournemire).....	104
Figure 57 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon à 12 cm du contact en profondeur.....	106
Figure 58 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon à 22 cm du contact.....	106
Figure 59 : Diffractogramme de la roche totale désorientée de l'échantillon profond au contact du basalte, smectite S, illite ou mica M, zéolite de type phillipsite Ph, quartz Q, calcite C.....	107

Figure 60 : Analyse chimique de la roche brute des échantillons profonds.....	108
Figure 61 : Concentration en potassium, titane, aluminium, calcium et perte au feu en fonction du silicium.....	108
Figure 62 : Analyses chimiques normalisées par rapport au titane de la roche brute des échantillons profonds .....	109
Figure 63 : Calcul des coefficients de corrélation entre la variation des terres rares et le calcium et phosphore.....	110
Figure 64 : Diffractogrammes des échantillons orientés et saturés à l'éthylène glycol (fraction fine décarbonatée échangée Ca).....	111
Figure 65 : décomposition du diffractogramme de l'échantillon orienté (fraction fine, EG) de l'échantillon à 12 cm du basalte pour le calcul des distances 001/002 des PCI .....	112
Figure 66 : décomposition du diffractogramme de l'échantillon orienté (fraction fine, EG) de l'échantillon à 12 cm du basalte pour le calcul de la distance 002/003 des PCI.....	113
Figure 67 : Diffractogrammes de l'échantillon profond au contact du basalte, lames orientées (fraction fine décarbonatée et saturée au calcium), séchage à l'air (bas) et saturation à l'éthylène glycol (haut) .....	114
Figure 68 : Décomposition du diffractogramme de l'échantillon prélevé à 515 cm du basalte en profondeur, lame orientée séchée à l'air de la fraction fine décarbonatée et échangée au calcium .....	114
Figure 69 : Résultat des décompositions des diffractogrammes AD des échantillons profonds .....	115
Figure 70 : Résultat de la décomposition des diffractogrammes des échantillons profonds (lames orientées AD).....	115
Figure 71 : L'échantillon à 5 cm du basalte en profondeur, à gauche, les spectres ont été acquis sur un échantillon préparé sur une fenêtre de ZnSe, l'acquisition est réalisée pendant le séchage, la succession des spectres permet d'indexer les pics, le spectre de droite (pastille KBr) représente le résultat de la décomposition .....	116
Figure 72 : Variation du % d'aire des pics décomposés pour les échantillons profonds.....	117
Figure 73 : Spectre IRTF moyen de l'échantillon profond au contact du basalte, à gauche acquisition durant séchage en dynamique (pas de temps de 25 s en transmission sur fenêtre de ZnSe), à droite, décomposition de la zone d'élongation des OH octaédriques .....	118
Figure 74 : spectres d'IRL des échantillons profonds.....	119
Figure 75 : Décomposition du spectre d'infrarouge lointain de l'échantillon EK02-022-A (matrice à 47 cm du contact au basalte) et indexation des modes de vibration (A, B et C) correspondants aux modes de vibration intramoléculaire du potassium interfoliaire....	119
Figure 76 : Résultats des décompositions des spectres IRL des échantillons profonds.....	120
Figure 77 : Evolution suivant la distance au basalte de la capacité d'échange cationique strictement interfoliaire déterminée au TMA (normalisation par rapport au résultat de la référence de Tournemire).....	121
Figure 78 : les faciès des particules d'illite de l'échantillon profond au contact du basalte..	122
Figure 79 : Les formules structurales des illite-smectites de l'échantillon au contact du basalte en profondeur dans le diagramme muscovite-céladonite-pyrophyllite, comparaison avec la référence de Tournemire et des illites de la littérature .....	123
Figure 80 : Variation de l'indice DRX en fonction de la distance au basalte en profondeur	125
Figure 81 : Variation de l'indice IRL en fonction de la distance au basalte en profondeur ..	125

Figure 82 : Photographies du site de Laumiere en surface (A, B et C), observations en microscopie optique de l'échantillon à 90 cm (D) et dans la matrice au contact du basalte (E, F et G).....	128
Figure 83 : Photographies MEB des échantillons de surface.....	130
Figure 84 : mesure de la teneur en eau et de la CEC (éthylène diamine de cuivre) des échantillons de Laumiere en surface .....	131
Figure 85 : Diffractogrammes des échantillons de surface à Laumiere (roche totale), disparition de la calcite et formation d'une phase à 14Å.....	132
Figure 86 : Spectre IRTF moyen des échantillons de Laumiere en surface (roche totale équilibrée à 54% HR).....	133
Figure 87 : Résultats des dosages en IRTF moyen de la kaolinite et de la calcite pour les échantillons de Laumiere en surface (roche totale) à partir de droites d'étalonnage.....	133
Figure 88 : Analyses chimiques normalisées par rapport au titane des échantillons de surface (roche brute).....	134
Figure 89 : Variation du baryum et du strontium en fonction de la distance au basalte.....	135
Figure 90 : Les terres rares en surface, la roche totale normalisée à la NASC.....	135
Figure 91 : Etude des coefficients de corrélation de la variation des terres rares, du P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et du CaO.....	136
Figure 92 : Analyses chimiques des éléments majeurs dont la variation est significative pour les échantillons de surface (fraction fine) .....	137
Figure 93 : Mise en relation des analyses chimiques de CaO et de la perte au feu avec la variation de la calcite.....	137
Figure 94 : Fraction fine normalisée aux résultats de la fraction fine (B) de l'échantillon de référence de Tournemire .....	138
Figure 95 : Dosage du phosphore dans les fractions brutes et fines des échantillons de surface .....	138
Figure 96 : diffractogrammes de rayons X des échantillons de surface (EG), (A) l'échantillon au contact et (B) l'échantillon à 90 cm du contact.....	139
Figure 97 : diagramme FWHM vs d des échantillons de surface .....	140
Figure 98 : Variation en fonction de la distance au basalte de l'indice DRX des échantillons de la surface.....	140
Figure 99 : Décomposition des spectres d'infrarouge lointain des échantillons de surface, fraction fine décarbonatée et saturée au calcium, au contact du basalte (droite) et à 90 cm (gauche).....	141
Figure 100 : Variation en fonction de la distance au basalte de l'indice IRL (mode A) des échantillons de la surface .....	142
Figure 101 : Photographie MET d'une particules illitiques de l'échantillon de surface au contact du basalte, faciès en lattes aux « arrêtes flexueuses ».....	143
Figure 102 : Photographie MET des particules illitiques de l'échantillon de surface au contact du basalte.....	143
Figure 103 : Les formules structurales des illite-smectites de l'échantillon au contact du basalte en surface dans le diagramme muscovite-céladonite-pyrophyllite, comparaison avec la référence de Tournemire et des illites de la littérature.....	144
Figure 104 : Variation de la composition minéralogique en fonction de la distance au basalte pour les échantillons de la surface. Représentation simplifiée, calculée seulement sur l'échantillon au contact et celui à 90 cm du basalte.....	145

Figure 105 : Photographie en microscopie optique des remplissages de fissure dans la matrice (A, B, C, D), de la surface du basalte (E), du remplissage des fissures du basalte (F) et des vacuoles dans le basalte (G).....	148
Figure 106 : Photographie en microscopie optique (A) et électronique à balayage (B) d'une vacuole du basalte .....	149
Figure 107 : % de variation relative des analyses chimiques (normalisées par rapport au titane) entre le cœur et la surface du basalte .....	150
Figure 108 : Diffractogramme de rayons X des échantillons du cœur et de la surface du basalte, la roche totale, D diopside, A augite alumineuse, An anorthite sodique .....	151
Figure 109 : Diffractogramme de rayons X des échantillons du cœur et de la surface du basalte, les phases supplémentaires dans la roche totale, saponite à 15,66 Å et la calcite magnésienne à 3,012 2,087 1,898 1,859 Å .....	152
Figure 110 : diffractogramme de rayons X (AD) du matériau ocre recouvrant le basalte, H/P pour la zéolite (harmotome ou phillipsite).....	153
Figure 111 : Spectre IRTF du matériau ocre recouvrant le basalte.....	153
Figure 112 : Photographie en METHR de l'argile à la surface du basalte au contact argilite-basalte en profondeur, agrégat de particules (A), particule sur la tranche et observation des franges de réseau (B et C).....	155
Figure 113 : Photographie en MET des matériaux de la surface du basalte au contact argilite-basalte en profondeur, sulfate de baryum (A), oxyde fer et argiles (B), fuseau d'argile et observation des franges de réseau .....	156
Figure 114 : Analyses chimiques MET des argiles à la surface du basalte, chaque point représente la moyenne d'un groupe d'analyse (5 à 10 analyses), représentation des variations relatives du fer, du magnésium et de l'aluminium .....	157
Figure 115 : répartitions des micro-analyses chimiques des matériaux à la surface du basalte en profondeur, comparaison à des valeurs de la littérature Odin (1988) .....	157
Figure 116 : diffractogrammes de rayons X d'un échantillon de vacuole fracturée EK04-016 (A), et d'un échantillon de vacuole isolée EK04-017 (B), roche totale RT, séchage à l'air AD et éthylène glycol EG sur fractions fines décarbonatées et saturées au calcium.....	158
Figure 117 : spectres IRTF d'un échantillon de vacuole fracturée (EK04-016), et d'un échantillon de vacuole isolée (EK04-017), fractions fines décarbonatées et saturées au calcium, les pastilles ont été chauffées à 105°C pendant une journée .....	159
Figure 118 : Représentation ternaire des formules structurales calculées pour le talc et la saponite analysés dans les vacuoles au MET .....	159
Figure 119 : Photographie MET des saponites de remplissage des vacuoles, morphologie flexueuse d'une saponite (A), morphologie rigide d'une saponite contenant une proportion importante de feuillet talc interstratifié (B et C) .....	160
Figure 120 : Champ de variabilité des indices DRX-IRL des échantillons de référence de Tournemire (la profondeur à partir du tunnel est notée en mètre, les cinq échantillons représentent une hauteur stratigraphique de 90 m) .....	166
Figure 121 : diagramme DRX-IRL des échantillons de Laumiere en profondeur (A) et en surface (B), de Douala (Logbaba) et le domaine (en grisé) défini par les références stratigraphiques de Tournemire.....	168
Figure 122 : Les formules structurales des illites des échantillons au contact projetées dans un diagramme ternaire (R <sup>2+</sup> / M <sup>+</sup> / Si) qui représente respectivement les cations divalents octaédriques, le contenu interfoliaire monovalent, le silicium tétraédrique, comparaison avec les données de la littérature.....	171

Figure 123 : Les formules structurales projetées dans un diagramme ternaire Al(tétraédrique) / 2-Al(octaédrique) / 1-(K+2Ca), comparaison avec les données de la littérature .....	172
Figure 124 : définition de la grille d'analyse DRX-IRL permettant de comparer les échantillons en terme de niveau d'illitisation.....	175
Figure 125 : représentation schématique des processus réactionnels permettant le passage entre des faciès différents d'interstratifiés illite-smectite .....	176
Figure 126 : représentation schématique de la décomposition en T.E.S. et D.C. d'un chemin réactionnel hypothétique permettant de passer d'une particule de PCI (état initial) vers une autre particule de PCI (état final). .....	176
Figure 127 : Variation de l'indice IRL en profondeur en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires .....	178
Figure 128 : Variation de l'indice DRX en profondeur en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires .....	178
Figure 129 : Proposition des processus réactionnels en fonction de la description état initial / état final dans le diagramme DRX-IRL .....	179
Figure 130 : Variation de l'indice IRL en surface en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires .....	181
Figure 131 : Variation de l'indice DRX en surface en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires .....	182
Figure 132 : Représentation schématique de la transformation de la roche au voisinage de l'intrusion basaltique.....	184

### Liste des tableaux

Tableau 1 : notation de la formule chimique d'une kaolinite .....	28
Tableau 2 : Liste des échantillons profonds .....	50
Tableau 3 : Les références supplémentaires de Tournemire .....	51
Tableau 4 : Les échantillons de Douala .....	73
Tableau 5 : Analyses chimiques de la roche totale de l'échantillon d'argilite de référence EK02-051 (en % pondéral). .....	83
Tableau 6 : Description des autres échantillons du Toarcien de Tournemire .....	83
Tableau 7 : coordonnées des composantes gaussiennes des minéraux utilisés pour la décomposition du spectre IR moyen de l'échantillon de référence de Tournemire.....	88
Tableau 8 : formules structurales approchées des phyllosilicates de Tournemire .....	96
Tableau 9 : formules structurales calculées pour les particules illitiques de la profondeur au contact .....	123
Tableau 10 : les formules structurales calculées pour les I-S de la surface .....	144
Tableau 11 : formules structurales approchées des phyllosilicates de Tournemire et de Laumière.....	170
Tableau 12 : Occupation octaédrique et charge du feuillet des particules d'illite-smectites identifiées pour la référence de Tournemire .....	170
Tableau 13 : comportement qualitatif de Si, Al, Fe et Mg dans les matériaux argileux illitiques de Laumière (surface et profondeur).....	171

## **Chapitre 1 : Cadre de l'étude**

# 1 Introduction générale

La sûreté d'un stockage de déchets nucléaires en formation géologique profonde repose sur ses propriétés de confinement et leur stabilité au cours du temps. De ce fait, le stockage des déchets radioactifs requiert l'étude des matériaux de confinement sélectionnés. L'un des concepts de base de ce stockage s'appuie sur la présence d'une barrière argileuse. Celle-ci pourrait être apportée (les matériaux de remblai) ou bien, être naturellement présente au sein du site choisi. Dans tous les cas, ces matériaux vont subir le chauffage généré par la radioactivité des déchets et ceci durant les premières centaines d'année du stockage. La température à l'interface entre les colis de déchets et les matériaux argileux pourrait initialement atteindre 100°C. Celle-ci doit ensuite diminuer du fait de la décroissance radioactive. Les matériaux argileux sont étudiés pour leurs propriétés de confinement qui permettent de ralentir les transferts chimiques voire de retenir les radionucléides. Il est important d'identifier quelles pourraient être les conséquences de ces conditions particulières de stress thermique en particulier sur les transformations physico-chimiques induites au sein de ces barrières et de ce fait sur leurs propriétés de confinement.

La reproduction expérimentale de ces conditions de chauffage (temps-température) est impossible en raison d'une échelle de temps inaccessible. C'est pourquoi, le recours aux analogues naturels est une possibilité pour accéder aux transformations physico-chimiques d'un matériau soumis à une perturbation thermique. L'analogie au stockage des déchets radioactifs tient dans une ressemblance partielle et non une stricte équivalence. Une analogie naturelle a toujours une valeur locale, la généralisation des phénomènes identifiés est impossible et l'extrapolation directe à la problématique du stockage dangereuse. Malgré tout, cette étude doit dépasser l'étape strictement descriptive du phénomène naturel et doit nous permettre d'aborder un certain nombre des processus mis en jeu.

Par rapport à des systèmes simplifiés en laboratoire, l'étude des analogues naturels permet d'intégrer dans un même groupe de données, plusieurs paramètres (rapport eau/roche, fonctionnement hydrologique, temps, température ...) qui font la complexité des systèmes naturels que nous prendrions en compte dans la problématique stockage. L'étude de tels systèmes devrait nous amener à hiérarchiser les processus qui pourront faire l'objet d'études plus approfondies en laboratoire sur des systèmes simplifiés.

L'extrapolation à la problématique stockage ne pourra se faire que partiellement dans la mesure où les processus réactionnels auront pu être clairement identifiés. Pour cela, ces processus devront encore être vérifiés lors d'expériences en laboratoire dans des systèmes de plus en plus complexes jusqu'à l'intégration dans une maquette expérimentale sensée s'approcher de l'objet d'étude final.

Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus à partir de l'étude d'un certain nombre de sites naturels, analogue de chauffage de matériaux argileux. L'examen de ces analogues a permis de dégager les questions qui demeurent encore en suspens à partir d'observations communes. Après cette synthèse, les objectifs et les attentes de cette étude sont présentés.

## 2 Les analogues naturels du chauffage des matériaux argileux

Il est possible d'identifier dans le cycle naturel des matériaux argileux (Figure 1) les analogues représentatifs d'un chauffage en situation de stockage de déchets radioactifs exothermiques. Les phénomènes naturels de chauffage peuvent être distingués par la température (ou la pression), le rapport eau/roche et la durée d'imposition. Dans la suite de cette partie, il est présenté des exemples représentatifs de ce type d'étude d'analogues naturels.

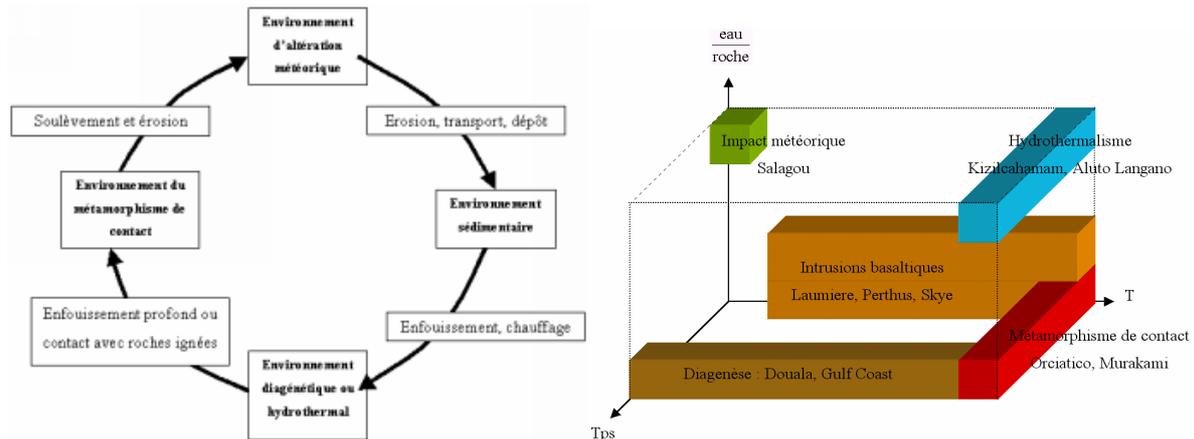


Figure 1: cycle naturel de formation, de transformation et d'altération des matériaux argileux, d'après Eberl (1984) et une représentation dans le système (Tps, T, eau/roche)

La représentation dans le système (temps – température – eau/roche) montre que la réactivité des matériaux argileux peut être observée sur le terrain à l'aide des variations naturelles des conditions physico-chimiques. Cette représentation montre aussi qu'il est difficile d'identifier les analogues « simples » où les trois paramètres n'ont pas joué en même temps. Il est présenté dans la suite de ce chapitre des études représentatives des effets de la variation des trois paramètres. Ceci permet de tracer le cadre dans lequel les questions et les attentes de cette étude seront identifiées.

### 2.1 Hydrothermalisme

Les conditions de l'hydrothermalisme sont principalement un rapport eau/roche élevé (circulation de fluides), un chauffage modéré (de 100 à 300°C) et une pression qui augmente en profondeur et diminue vers la surface par décompression. Dans cet environnement, les réactions physico-chimiques sont intenses et sont des analogues extrêmes du chauffage dans les conditions du stockage des déchets radioactifs.

#### 2.1.1 Champ géothermique de Aluto-Langano

Le site est situé dans un champ géothermique en Ethiopie (Teklemariam et al. (1996)). Un bassin sédimentaire d'origine lacustre recouvre un appareil volcanique basaltique. Des fluides chauds interagissent avec les matériaux argileux à une température comprise entre 150 et 335°C. On distingue deux zones principales dans le système géothermal : une zone chaude avec des fluides de haute enthalpie, correspondant à la zone de remontée des fluides profonds et une zone latérale d'écoulement des fluides avec des fluides de plus basse enthalpie. Les eaux sont chargées de gaz carbonique à une pression de 0,6 à 5,8 Mpa. Elles sont

bicarbonatées-chlorurées sodiques. Les eaux analysées ne sont pas à l'équilibre avec les minéraux du basalte ou de la rhyolite<sup>1</sup>, ce qui suggère un mélange des eaux profondes avec des eaux de surface.

Aux deux zones précédemment définies sont associées des paragenèses minérales différentes d'altération hydrothermale, correspondant à des températures et pressions distinctes. Deux types d'altération peuvent être observés sur le site : 1) une zone d'altération propylitique<sup>2</sup> caractérisée par la présence d'épidote, calcite, grenats, quartz et chlorites dans la zone la plus profonde et la plus chaude du champ géothermique et la présence d'adulaire et zéolites dans la zone de plus faible température ; 2) une zone d'altération où les argiles se sont formées correspondant principalement aux zones latérales du champ géothermique où les températures sont globalement inférieures à 200°C. Ces argiles sont composées de smectite, d'I-S, de chlorite-smectite, de chlorite, de kaolinite et de vermiculite. Cette zone d'altération argileuse peut être séparée en trois parties en fonction de la distribution des argiles. La première partie comprend des smectites, des I-S et de la kaolinite. La seconde zone est une transition entre les smectites et les chlorites. La troisième zone est composée d'illite et de chlorite associée avec de la vermiculite. Les illites et les chlorites présentes se sont formées indépendamment ou non, les illites (et les interstratifiés illite-smectite : I-S) subsistent au moment de la formation des chlorites à plus haute température. Par contre, il est clairement observé que les smectites sont formées entre 80 et 150°C et les I-S entre 160 et 220°C. La température maximale atteinte pour la formation des smectites est plus forte que celle donnée dans la littérature (100-120°C). Il pourrait s'agir de smectites formées à plus basse température mais dont la métastabilité lors du chauffage les ferait subsister pendant l'illitisation.

Dans la zone latérale d'écoulement des fluides, la transition observée entre l'altération propylitique et l'altération argileuse est le signe de l'évolution du régime hydrologique du système géothermal. A ce niveau, les eaux particulièrement enrichies en CO<sub>2</sub> favorisent la déstabilisation des alumino-silicates calciques au profit de la calcite.

Cette étude montre que le niveau d'altération rencontré est lié aux conditions de déséquilibre initiales mais aussi à l'histoire du champ géothermique, comme en témoignent la surimposition de différentes phases formées à différentes époques et pour des conditions de mise en place sensiblement différentes. Dans la zone centrale où le régime thermique n'a pas changé au cours du temps, les zéolites coexistent avec la calcite, les chlorites et illites. Dans la zone latérale, on note une déstabilisation des minéraux de l'altération propylitique au profit des minéraux argileux et de la calcite que l'on peut relier au refroidissement et à l'évolution chimique des fluides s'enrichissant avec du CO<sub>2</sub> actuel.

De telles surimpositions de phases ont déjà été observées dans le champ géothermal de Chipilapa (El Salvador) par Patrier et al. (1996) où l'altération propylitique correspond à un stade précoce de l'interaction eau-roche, dominée par la présence des fluides magmatiques. L'altération argileuse plus récente est reliée à l'invasion du champ géothermal par les eaux d'origine météorique. Dans ce contexte, les smectites sont identifiées comme des indicateurs d'une histoire hydrothermale à température moyenne (100°C environ) comme les illites et

---

<sup>1</sup> Rhyolite : roche ignée extrusive à texture aphanitique (cristaux invisibles) sous forme massive ou bréchiques

<sup>2</sup> Propylitique : se dit d'une roche magmatique volcanique altérée par un hydrothermalisme

leurs interstratifications sont les indicateurs de plus hautes températures (Mas et al. (2003)). La kaolinite, quand à elle, est représentative de l'altération argileuse de surface (Patrier et al. (2003)).

### 2.1.2 Altération des verres basaltiques

L'altération argileuse des basaltes (palagonitisation) se réalise lors du contact avec les eaux circulantes en milieu continental (surface) ou océanique. Les mécanismes se déroulant à basse température peuvent transformer le verre basaltique en smectite plus ou moins bien cristallisée en fonction de la durée d'interaction roche-eau et la température (Le Gal et al. (1999)). La palagonitisation peut être hiérarchisée en trois étapes. Au départ, le basalte reste en partie intact, la partie verre s'oxyde et se transforme en smectite Mg (saponite) et en zéolite (phillipsite) entre les grains et les vésicules. Puis, la maturation du verre le transforme entièrement en smectite Mg ou Fe (saponite et nontronite) et en zéolite. En fin d'altération, le remplacement est total, les phases finales sont des smectites Mg-Fe et des oxydes de fer hydratés dans un système oxydé de surface. Dans les profondeurs des océans ou dans les systèmes continentaux profonds, les conditions réductrices permettent l'incorporation plus importante de fer II dans les espèces dites glauconitiques ou des céladonites plus ou moins alumineuse. La formation de «glauconites», minéralisant le potassium, est comparable à l'illitisation des smectites alumineuses. Les phases néoformées incorporent le sodium et le potassium des solutions et le magnésium, le calcium et le silicium du basalte. Ce type de transformation d'un verre basaltique est assez bien documenté mais l'interaction de ces transformations avec un encaissant argileux l'est moins. Techer et al. (2001a) ont étudié l'altération d'un basalte (site du Salagou) dans ce type de condition. Le verre basaltique s'est formé par interaction entre le magma basaltique et l'eau initialement présente dans les microfractures de l'argilite. Les fluides aqueux ont altéré le verre basaltique d'origine sur moins d'un millimètre d'épaisseur (palagonitisation). La couche d'altération formée est identique d'un point de vue minéralogique, structural, et chimique de celle formée par altération d'un basalte par l'eau sans présence d'argiles. La cinétique d'altération d'un basalte (estimée par l'épaisseur du film) est la même dans un milieu non argileux. Les auteurs en concluent que la présence d'argiles près du basalte n'a pas eu d'influence sur les réactions à long terme. Les auteurs ont mesuré que les fluides s'infiltraient à plus de 4 cm du contact avec le basalte. Les propriétés de gonflement des produits néoformés (smectite) permettent de limiter la migration des éléments libérés par l'altération du verre basaltique. Cette étude montre que les produits formés, avec ou sans la présence d'une barrière argileuse, sont les mêmes, mais que le niveau d'altération global du basalte est lié au contrôle de la circulation des solutions par l'encaissant argileux.

### 2.1.3 Synthèse des processus hydrothermaux

En simplifiant, on peut considérer que les roches sont constituées de minéraux qui sont théoriquement à l'équilibre avec les fluides de formation pour des conditions bien déterminées de P et T. Ce n'est pas toujours le cas dans les roches sédimentaires où les minéraux argileux peuvent être considérés comme des minéraux métastables. De plus ces roches sont constituées au moins partiellement de minéraux hérités. En système fermé, la mise en place de nouvelles conditions de T, P entraîne la déstabilisation des minéraux primaires de la roche, la mobilisation de leurs éléments constitutifs disponibles pour la recristallisation isochimique de nouvelles phases à l'équilibre pour de nouvelles conditions de pression et de

température. De ce fait, les températures atteintes conditionnent les phases formées. Il est admis que les smectites sont formées en dessous de 140°C, les illites de 140 à 220°C et les chlorites vers 250°C. Ceci ne vaut que pour des environnements faiblement comprimés puisqu'en faisant augmenter la pression, il est possible de former des smectites jusqu'à 850°C (Eberl (1984)). Les facteurs qui influencent le niveau d'altération et les minéraux néoformés sont la température, la pression, la roche initiale, sa porosité, la composition des fluides et la durée d'interaction.

Un processus hydrothermal d'altération est caractérisé par un rapport eau/roche plus ou moins élevé et des quantités de gaz variables. En réaction aux conditions de déséquilibre initial. L'altération et la néoformation de minéraux vont nourrir et/ou appauvrir (selon l'élément chimique) la solution. Dans un micro-domaine fermé non isolé, les transformations seront isochimiques. Dans un système ouvert, les transformations, dépendantes de l'interaction avec les solutions circulantes, seront influencées par l'ouverture (ou le colmatage) de la porosité, et la nature des phases (mobilité différente des solutions et des gaz). Un nouvel état d'équilibre est atteint dans le cas où la température varie peu et que la cinétique des phénomènes est rapide. L'équilibre vrai existe si et seulement si le système est adiabatique, calme et d'âge infini. Dans la nature les systèmes sont dynamiques, c'est à dire plus ou moins ouverts. Cette propriété exprime le fait que les phases observées ne sont pas forcément l'expression d'un état d'équilibre (thermodynamique et cinétique) avec le fluide mais d'un état représentatif d'un certain niveau d'avancement des réactions vers l'équilibre thermodynamique. Il est donc possible de lire dans la juxtaposition de phases formées dans des conditions différentes, l'histoire hydrothermale d'un site en définissant un ordre dans la séquence de formation des minéraux. Ceci est d'autant plus vrai pour les argiles qui sont des indicateurs potentiels des conditions de formation ou d'altération des roches.

## 2.2 Intrusions basaltiques dans un site argileux

### 2.2.1 Laumiere

Durant les années 1991-1992, l'IRSN a fait réaliser une étude des matériaux argileux de Laumiere (Boisson *et al.* 1993). Sur ce site proche de la station expérimentale de Tournemire (Aveyron, France), il y a quatre millions d'années, les matériaux argileux ont été chauffés par une intrusion basaltique qui les a traversés. Les analyses ont porté sur des matériaux prélevés en surface : argilites du Toarcien et basalte. Cette étude a montré que les matériaux argileux du voisinage de l'intrusion ont été affectés par le chauffage. Les argilites sont composées d'illites, d'interstratifiés illite-smectite (comportant 80 à 90% d'illite), de micas, de kaolinite et de chlorite. Ces phyllosilicates sont mélangés à du quartz et cimentés par de la calcite. En dehors des minéraux minoritaires (pyrite, feldspaths, dolomite) les proportions approchées des principaux constituants sont les suivantes : 60% argiles, 20% calcite et 20% quartz. A 50 cm du basalte, la roche présente une composition caractéristique de l'argilite du Toarcien. En se rapprochant du basalte, les observations montrent des transformations qui affectent l'assemblage minéralogique. Les interstratifiés illite/smectite s'enrichissent en illite et les quantités de kaolinite, quartz et calcite diminuent. Au contact du basalte, une phase smectitique Fe-Mg apparaît.

Ces transformations sont observées de part et d'autre de l'intrusion mais leur amplitude est différente. Ceci correspond également aux observations faites par Techer *et al.* (2001a) au col du Perthus. Les auteurs ont identifié que les conditions de mise en place de l'intrusion

(présence d'eau, pendage) sont donc aussi importantes que sa puissance thermique initiale. Les analyses minéralogiques et la modélisation de la température permettent de montrer que la transformation des matériaux argileux ne peut être expliquée uniquement par le gradient thermique.

### 2.2.2 Le col du Perthus

Ce col est situé au nord-est du bassin de Lodève (Hérault) en France. La formation des argilites du Toarcien y est recoupé par un dyke basaltique récent (1,7 à 2 MA) d'une épaisseur de 1,1m. Le système argile-dyke peut-être comparé à celui décrit à Laumiere : la roche initiale était une argile indurée contenant moins de carbonates (10%) et peu d'eau (3 à 5%). Deux zones de prélèvement de part et d'autre du dyke ont été étudiées par Techer et al. (2001a). De la même manière qu'à Laumiere, les argiles sont composées d'illite, d'interstratifiés illite-smectite, d'une phase smectitique (présente au contact du basalte), de chlorite et de kaolinite. A cette échelle d'observation des phyllosilicates (utilisation de la DRX), Laumiere et le col du Perthus sont très comparables. Les auteurs ont observé que le degré d'altération de part et d'autre était différent et pouvait provenir de régimes hydrauliques différents. Malgré l'asymétrie de l'altération, il a été possible de généraliser les descriptions pour chacun des deux cotés. On observe les mêmes tendances évolutives que dans le cas de Laumiere. Côté est, à mesure que l'on se rapproche du dyke, on observe une tendance à l'illitisation des I-S, la disparition de la kaolinite et une diminution de la quantité de calcite et/ou du quartz. Côté ouest, le remplacement presque total de la matrice argileuse par un assemblage de diopside, plagioclase (albite) et d'un silicate de calcium montre l'ampleur des transformations. Ces minéraux sont rencontrés dans le métamorphisme de contact (Eberl (1984)). Il semble donc que le chauffage de l'encaissant se soit déroulé de façon plus intense dans un milieu peut-être assez sec.

Ceci suggère aux auteurs que la puissance thermique dissipée par le dyke dans l'encaissant, bien qu'elle fut constante de part et d'autre du dyke, n'a pas généré les mêmes effets du fait de l'asymétrie de la mise en place. La cause réside dans les régimes hydrauliques distincts de part et d'autre du dyke pendant et après les phénomènes volcaniques. A l'est, la morphologie du système a permis la libération des fluides et ainsi l'évacuation de la chaleur et le transport des éléments. Tandis que du côté opposé la forme incurvée du dyke lui confère un rôle de barrière aux fluides chauds. Cette situation entraîne des transformations minéralogiques plus importantes puisque les conditions de haute température se maintiennent plus longtemps et que les éléments restent disponibles pour la formation de nouveaux minéraux (Best (1982)).

### 2.2.3 Ile de Skye

Le site est situé dans le «Lub Score» en Ecosse. Une intrusion basaltique de 2m d'épaisseur recoupe des mudstones jurassiques. Le basalte s'est mis en place à 1200-1250°C. Les argiles initiales sont constituées essentiellement d'interstratifiés désordonnés illite/smectite. En approchant du dyke, la quantité d'argiles gonflantes (smectite) augmente de façon continue alors que la kaolinite diminue avec les micas dans une moindre proportion. Des feldspaths apparaissent. Les argiles gonflantes sont un mélange de smectites dioctaédriques alumineuses et trioctaédriques ferro-magnésiennes. De ce fait, les quantités de fer (II) et de magnésium augmentent jusqu'au contact du dyke. Au contact avec le basalte, l'oxydation récente par les eaux météoriques a dissout la pyrite et la calcite.

D'après les mesures de réflectance de la vitrinite et de cristallinité de l'illite, reliées aux stabilités des minéraux, la paléotempérature calculée pour l'encaissant lors de l'intrusion est de 50°C. La mise en place du basalte a provoqué des températures supérieures à 300°C de 25 à 50 cm du contact, de 200°C à 3 m et de 100°C à plus de 6 mètres.

#### 2.2.4 Synthèse des intrusions basaltiques

D'après ces études, il est démontré que la puissance thermique de l'intrusion n'est pas le seul facteur qui influence la nature et l'amplitude de l'altération du basalte et de la transformation du matériau argileux. Il est clair que la présence d'eau, pendant et après l'intrusion, ainsi que la morphologie du dyke influencent de manière importante les phénomènes. Il semble que si le système est confiné, la formation de feldspaths et de zéolites accompagne une illitisation des I-S de la matrice. Lorsque le système est plus ouvert, la formation de phases argileuses hydratées, comme les smectites, est favorisée. En faisant le lien avec la palagonitisation présentée précédemment, il se pourrait que les smectites observées en surface et proche du basalte puissent être liée d'une part à l'interaction basalte-solution et d'autre part à l'altération thermique argileuse de l'encaissant. Précisément, il se pourrait que la formation des smectites (saponite ou nontronite) soit liée à l'altération du basalte qui libère le magnésium et le fer nécessaire. Le potassium et son rôle dans l'illitisation des phases smectitiques, conditionne ensuite leur évolution en fonction de la température et de la durée d'imposition.

### 2.3 Séries diagénétiques

La diagenèse est l'ensemble des processus de transformation des sédiments lors de leur enfouissement. Dans ce cas, les minéraux subissent une augmentation de température et de pression et les solutions interstitielles deviennent de plus en plus concentrées en profondeur.

#### 2.3.1 Logbaba

Le site des forages de Logbaba se situe dans le bassin sédimentaire de Douala au Cameroun. Dunoyer de Segonzac et al. (1969) ont montré à partir d'une étude pétrographique poussée que les conditions de sédimentation ont été régulières. L'hypothèse que la composition minéralogique était constante avant l'épisode diagénétique peut donc être favorablement envisagée. Les transformations et les néoformations observables aujourd'hui peuvent donc être considérées comme issues seulement de la diagenèse. Les matériaux argileux sont composés de montmorillonite, d'interstratifiés I-S, de kaolinite et de chlorite (interstratifiée à une vermiculite). Les résultats de l'étude de Dunoyer de Segonzac montrent la succession et le mélange des phyllosilicates suivant la profondeur. Vers la surface, la kaolinite et la montmorillonite sont majoritaires et sont remplacées en profondeur par des interstratifiés I-S puis par des interstratifiés vermiculite/chlorite et des chlorites à la profondeur maximale atteinte. D'après cette étude, la transformation des argiles gonflantes de surface est continue en profondeur. Le processus d'interstratification permet un passage apparemment continu des smectites aux illites. L'apparition des chlorites (et des vermiculites) n'est pas associée à la diagenèse mais plutôt à un début de métamorphisme (anchizone et début de l'épizone<sup>3</sup>).

---

<sup>3</sup> Selon la paragenèse minéral, on définit des zones suivant la profondeur investiguée : la zone diagénétique, l'anchizone puis l'épizone

### 2.3.2 Gulf Coast

Le site des forages se situe au Texas. L'étude de la minéralogie des phyllosilicates a été réalisée par Velde et Vasseur (1992). Les argiles sont de l'Eocène au Crétacé, elles contiennent des interstratifiés I-S, de la kaolinite et des chlorites. Les résultats montrent une importante augmentation de la proportion d'illite avec la profondeur. De la même manière qu'à Logbaba, il a clairement été identifié une illitisation des smectites en passant de structures interstratifiées I-S désordonnées (« R0 ») à des structures dont l'ordre est cohérent sur de longues distances (« R1 »). Pourtant, malgré la description homogène des séries diagénétiques, il a toujours été difficile de définir le processus réactionnel généralisable. Récemment, Claret (2001) a poursuivi l'étude des matériaux du Gulf Coast et a validé en partie la précédente description. Claret utilise les modèles de ségrégation ou de mélange de phases smectitiques et illitiques pour modéliser les différentes allures des diffractogrammes de rayons X en intégrant les proportions de trois phases distinctes (smectite, vermiculite, illite). D'après son étude, les deux modèles sont utilisables mais celui de la ségrégation fait apparaître une illitisation continue de la phase smectite initialement présente en surface comme cela est décrit historiquement. Dans tous les cas, l'addition d'une composante vermiculite est nécessaire à la modélisation des diffractogrammes. Cette composante permet d'envisager un processus réactionnel où les smectites passent par un intermédiaire haute charge avant l'illitisation (la vermiculite). Cette description ne permet pas de démontrer le passage continu des smectites aux illites et donc de décrire l'évolution de l'ensemble de la série par un seul phénomène d'illitisation. Par contre la présence de vermiculite peut expliquer la formation de chlorites.

### 2.3.3 Synthèse des séries diagénétiques

Ces études de séries diagénétiques nous apprennent que de façon générale, l'illitisation des smectites apparaît comme le phénomène majoritaire lors de l'enfouissement d'un sédiment argileux. Cependant, les processus invoqués lors de ces transformations minéralogiques font encore l'objet de discussion. L'une des principales difficultés non surmontées est d'apprécier l'effet de l'hétérogénéité initiale lors de la sédimentation sur les mesures de taux d'illitisation.

## 2.4 Métamorphisme de contact

### 2.4.1 Orciatico

Une intrusion magmatique s'est mise en place dans des argiles pliocènes. Ces matériaux argileux sont composés d'illite, smectite, kaolinite et chlorite. Le niveau de transformation des matériaux est très important et se développe jusqu'à 3 à 12 mètres autour de l'intrusion. Une première zone d'altération s'étend de 0,5 à 3 m. Les minéraux formés sont des pyroxènes, plagioclase et des biotites. La roche formée est compacte et non fissurée. La deuxième zone qui s'étend jusqu'à 10 mètres est composée de minéraux néoformés de type feldspath potassique, illites et smectites. Cette zone micro-fissurée a une imperméabilité plus importante que le matériau argileux d'origine. Dans la fine zone altérée la plus éloignée de l'intrusion, la texture initiale est conservée mais les minéraux ont subi une altération importante avec smectitisation.

#### 2.4.2 Murakami

Une couche composée d'un assemblage smectite-zéolite issue de la diagenèse de tuf<sup>4</sup> a été traversée par une intrusion magmatique d'une grande épaisseur (500m). La lenteur du refroidissement (70°C par million d'année) à partir de 350°C a permis une transformation intense des minéraux argileux. Au contact de la cheminée rhyolitique<sup>5</sup> (magma acide : au moins 60-65% de SiO<sub>2</sub>), une pyrophyllite a été formée. En s'éloignant du corps chauffant, le matériau est composé d'illite en profondeur et de smectite de haute cristallinité en surface. La zone altérée la plus éloignée est composée d'interstratifiés illite-smectite. L'intrusion s'est déroulée dans une zone très hydratée par de l'eau de mer. Ceci a permis le transfert de K<sup>+</sup> en plus de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>, indispensable à la formation, entre autres, des illites et des interstratifiés illite-smectite.

#### 2.4.3 Synthèse du métamorphisme de contact

Dans les conditions de métamorphisme de contact, refroidissement très lent et forte pression, les altérations des matériaux argileux qui forment l'encaissant sont intenses. Il semble que l'intégralité du matériau soit remobilisé dans la néoformation de phases caractéristiques de ces environnements de haute température et faible rapport eau/roche : plagioclases et pyroxènes par exemple. La formation d'argile a lieu en dehors du contact avec le corps chauffant en milieu hydraté.

---

<sup>4</sup> Tuf : roche formée par accumulation de projections volcaniques en fragment de quelques millimètres, la consolidation est réalisée par les solutions

<sup>5</sup> Cheminée rhyolitique : roche magmatique riche en verre et pouvant contenir du quartz, des feldspaths, des amphiboles et de la biotite

### 3 Les transformations induites par un stress thermique dans un matériau argileux

#### 3.1 Avant propos : les matériaux argileux, définition

##### 3.1.1 Description générale

Les phyllosilicates sont caractérisés par une organisation cristalline en feuillet. Ceux-ci sont le résultat de l'empilement de couches atomiques formées par la superposition de plans. Les espèces prédominantes dans ces oxydes sont le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium. Les plans atomiques d'occupation de l'oxygène peuvent être compacts ou hexagonaux. La structure de base des matériaux argileux est un assemblage de couches de tétraèdres et d'octaèdres.

- Les tétraèdres sont formés par le silicium plus ou moins substitué entre un plan compact et un plan hexagonal d'oxygène.

- Les octaèdres sont formés par l'aluminium, le fer et le magnésium entre deux plans compacts d'oxygène.

La grande diversité des phyllosilicates provient de la multitude des compositions chimiques auxquelles s'ajoutent les différentes possibilités d'assemblage des plans formant des tétraèdres T et des octaèdres O les uns au-dessus des autres.

On note TO, un assemblage dont le motif de répétition cristallin sur l'axe perpendiculaire au feuillet est une couche tétraédrique sur une couche octaédrique.

##### 3.1.2 Classification

Les assemblages de couches T et O sont séparés par des espaces appelés interfoliaires. Ces espaces peuvent être vides ou au contraire, contenir une couche de cations, hydratés ou non, qui assurent la stabilité de la structure.

Il peut exister des substitutions isomorphiques du silicium et de l'aluminium par d'autres cations de valence différente :

- Couche tétraédrique : L'atome de silicium en coordinence IV peut être substitué par l'aluminium  $Al^{3+}$  ou par le fer  $Fe^{3+}$ .

- Couche octaédrique : On peut trouver dans la couche octaédrique,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  principalement. Dans certain cas, Ti, Ni, Zn, Cr, Mn.

Ceci crée un déficit de charge dans la structure, ce déficit doit être équilibré par les cations interfoliaires (smectites) ou une ionisation de l'eau interfoliaire (cas des illites déficientes en potassium selon certains auteurs). La charge du feuillet est définie comme le bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet.

Les feuillets peuvent être d'épaisseur variable en fonction de l'assemblage et du nombre de couches T et O, mais aussi, de la composition de l'espace interfoliaire. Ils peuvent avoir des épaisseurs particulières de 7, 10 et 14 Å. En dernier lieu, les octaèdres peuvent ou non être occupés par des cations. On distingue deux états suivant le niveau d'occupation des sites : Di

ou tri-octaédrique suivant que deux ou trois sites sur trois sont occupés. Les sites di ou trioctaédriques sont dits cis ou trans selon que les hydroxyles sont, respectivement, du même coté ou diamétralement opposés.

Remarque : une manière de noter les feuillets est «x:y» où «x» et «y» sont le nombre de T et de O, un feuillet TOT sera noté 2:1 (TO 1:1 et TOTO 2:1:1).

### 3.1.3 Comparaison nanoscopique/macroscopique

D'après Caillère et al. (1982) on peut décrire les phyllosilicates à différentes échelles :

#### Point de vue nanoscopique

Les feuillets à 7Å sont composés de trois plans, un hexagonal et deux compacts (cations tétraédriques et cations octaédriques).

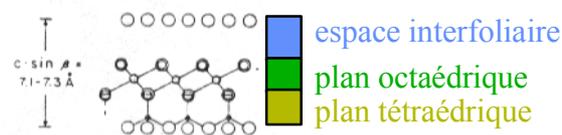


Figure 2 : Représentation d'un feuillet TO (1:1), axe c vertical dans le plan de la feuille

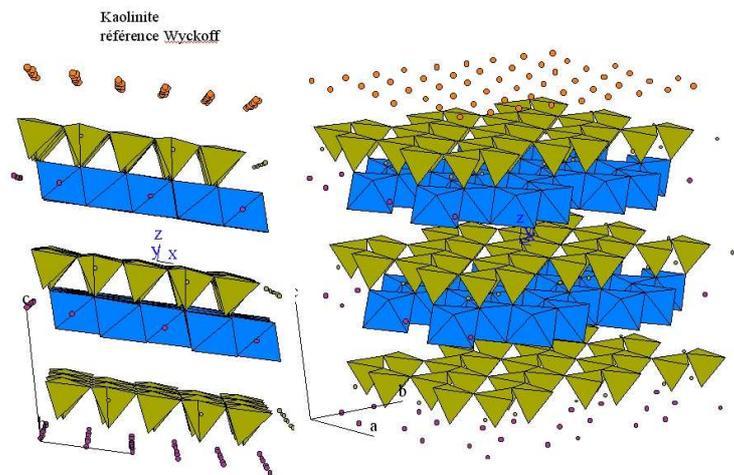


Figure 3 : Représentation 3D<sup>(6)</sup> d'une kaolinite selon les données cristallographiques de Wyckoff (1963)

Les feuillets à 10 Å sont formés par deux plans compacts d'oxygène séparant deux plans hexagonaux. Ce type de feuillet contient deux plans de cations tétraédriques et un plan de cations octaédriques. Les feuillets à 14Å sont formés de quatre plans d'oxygène du type 10 Å séparés par deux couches compactes d'hydroxydes formant une unité octaédrique indépendante.

<sup>6</sup> Représentation graphique obtenue à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography 3.1 (Boudias C., Monceau, D. ©1989-1998)

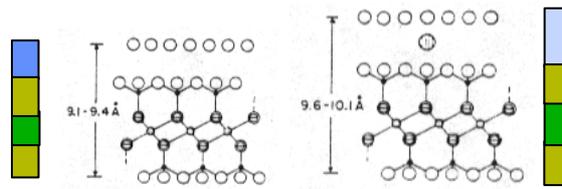


Figure 4 : Représentation de feuillets TOT (2:1) axe c vertical dans le plan de la feuille, à gauche : Talc ou Pyrophyllite, charge nulle: cohésion par forces de Van der Wales, à droite : mica, cation de charge +1 et TOT de charge -1: cohésion ionique.

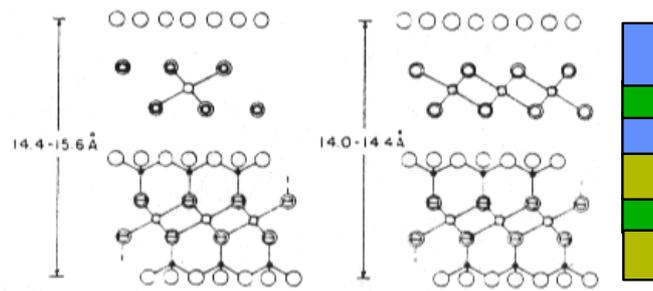


Figure 5 : Représentation de feuillets TOTO, axe c vertical dans le plan de la feuille, à gauche : smectite, à droite : chlorite

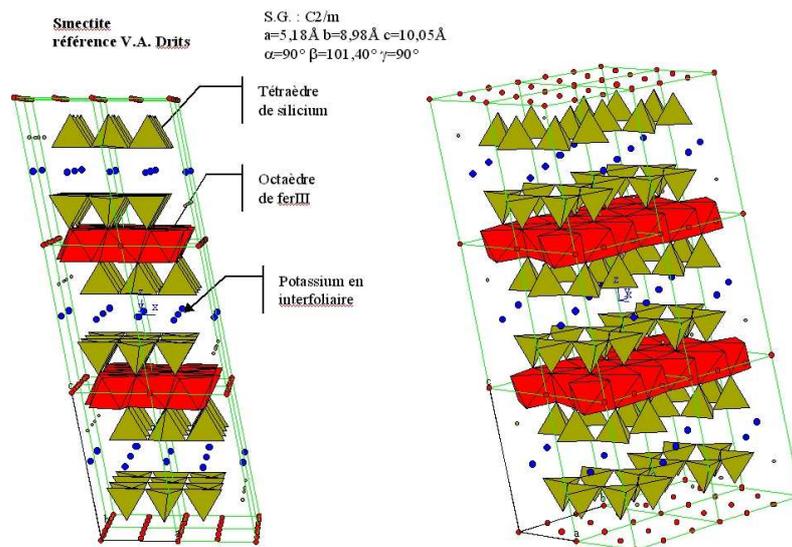


Figure 6 : Représentation 3D d'une smectite selon les données de Wyckoff (1963)

Dans le cas des argiles de type TOTO, l'espace interfoliaire est rempli de cation formant un feuillet dit « brucitique » (coordination octaédrique).

Selon les jeux des substitutions dans les octaèdres et les tétraèdres, le feuillet peut, dans de nombreux cas, être chargé négativement. Dans ce cas, la cohésion de l'empilement des feuillets TOT est réalisée par l'intermédiaire de cations (ou simplement des protons : Touillaux et al. (1968)) qui sont placés dans l'espace interfoliaire et qui équilibrent la densité locale de charge surfacique négative des oxygènes basaux de la couche tétraédrique. Les

cations sont généralement des alcalins et peuvent être échangés par des organiques ou d'autres alcalins. Ces échanges s'accompagnent d'une adaptation de l'empilement (mouvement des feuillets dans le plan a,b et selon l'axe c) dont une conséquence macroscopique est la pression de gonflement (pression exercée par l'argile lors de son hydratation).

L'espace interfoliaire est large lorsqu'il contient des cations et leur sphère d'hydratation. Il est dit fermé lorsque le cation est sous forme déshydraté, c'est le cas des illites. Ces cations sont échangeables lorsqu'ils sont hydratés et que le faible déficit de charge structural permet une ouverture des feuillets. Dans le cas des illites, le potassium n'est plus échangeable, car la charge structurale est plus importante et ne permet pas facilement une ouverture du feuillet et l'hydratation du potassium.

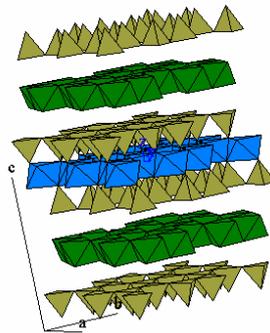


Figure 7 : Représentation 3D d'une cookeïte (chlorite) selon les données obtenues auprès de l'American Mineralogist Crystal Structure Database situé à l'adresse suivante : <http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> et décrit par Zheng et Bailey (1997)

### 3.1.4 Formulation chimique

Une formulation ancienne faisait apparaître la nature et le nombre d'ion par couche successive. Actuellement, la notation regroupe les ions appartenant à une maille cristallographique en réalisant l'électroneutralité (Tableau 1).

Tableau 1 : notation de la formule chimique d'une kaolinite

Ancienne notation	Notation actuelle
6 O	2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O
4 Si	(base des oxydes)
4 O, 2 OH	ou
4 Al	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
6 OH	(base 9 oxygènes)

Du point de vue cristallographique, les argiles TOT sont des solides ioniques à l'intérieur des feuillets. Au contraire, les forces d'attraction dans l'espace interfoliaire sont moins fortes et constituent le point de faiblesse de la structure.

### 3.1.5 Point de vue macroscopique: porosité structurale

Un tel assemblage est caractérisé par une importante porosité que l'on sépare en quatre composantes :

- **La porosité interfoliaire:** Elle peut varier par incorporation de molécules d'eau, cette propriété importante des argiles est appelée le gonflement.

- **La porosité intraparticulaire :** Elle est définie dans les particules constituées par des ensembles de feuillets (tactoïdes). Les porosités varient de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'Å en fonction du niveau de compactage de l'argile.

- **La porosité interparticulaire**

- **La porosité interagrégats :** Les agrégats sont définis comme l'assemblage de particules.

### 3.1.6 Particularité de l'interaction eau-smectite

L'eau est une molécule facilement contenue et retenue par les matériaux argileux. Son rôle catalytique est prépondérant dans les échanges ioniques, les réactions de dissolution ou de précipitation ainsi que dans le transport des éléments. L'eau peut être décrite de manière différente suivant son rôle ou son action sur le matériau. L'eau peut d'abord circuler librement, les molécules ne sont soumises qu'à leur propre masse. Puis l'eau peut agir physiquement dans les pores et être retenue par capillarité, ceci dépend des tensions de surface entre l'eau, l'argile et le gaz remplissant éventuellement la cavité. L'eau peut aussi être liée de manière intime avec le solide par l'action des forces de Van der Waal et la présence d'une double couche électrique. On dit que cette eau est adsorbée à la surface du solide. Sa nature est différente puisque sa viscosité et sa densité sont supérieures à celles de l'eau liquide libre. Les matériaux argileux possèdent une eau dite « de constitution ». Cette eau peut être extraite par chauffage et récupération de vapeur d'eau. L'origine de cette eau est liée à la déshydroxylation des hydroxydes des plans octaédriques.

La grande diversité cristallographique et chimique des phyllosilicates témoigne de leur grande réactivité selon les conditions de formation. L'action de l'eau est forte : elle peut être de constitution, interstitielle ou libre dans le système. Les forces assurant la cohésion des empilements de TOT sont faibles. Des variations ténues des conditions du milieu réactionnel peuvent entraîner des variations cristallographiques importantes. Lorsque des particules de smectite sont fortement dispersées dans un solvant aqueux, il semble que la nature cristallisée (distance interfoliaire constante pour toutes les particules mono-ioniques) s'amenuise pour disparaître à fort rapport solution / smectite (Kuwaharada et al. (2002)). Dans un tel milieu dispersé, les interactions à longue distance entre les plans n'existent plus. Il est possible d'échanger les espèces contenues dans l'interfoliaire (solvant et/ou cation compensateur) par des gaz (CO<sub>2</sub>), des molécules organiques (éthylène glycol), ou des macromolécules (Kuwaharada et al. (2002)). Ceci exprime que les smectites sont des solides particuliers qui ressemblent aux cristaux liquides organiques. Le processus de gonflement des smectites qui met en place une pression d'eau de l'extérieur vers l'intérieur de la particule permet des

comportements particuliers aux forts rapports solution/smectite (Bihannic et al. (2001), Michot et al. (2001)).

### 3.2 Les processus de chimie-transport

L'eau qui remplit et circule dans la porosité de la roche hôte rencontre les différents minéraux, interagit avec eux, et éventuellement transporte (par convection et diffusion) des éléments en provenance d'une source. Ces phénomènes sont associés à des variations de température et de pression entre la source du fluide et l'endroit où il réagit avec les minéraux de la porosité. L'interaction des fluides avec les solides implique des changements de minéralogie qui s'associent à des modifications des volumes qui rétroagissent donc sur la porosité. Les systèmes naturels montrent que les interactions eau/roche conduisent à des variations importantes de porosité : colmatages ou décolmatages. L'effet du colmatage est la réduction des transferts vers l'extérieur. En présence d'hétérogénéités sédimentaires ou de fissure, le milieu poreux perd son rôle d'allongement apparent (percolation) du parcours des fluides par la formation de court-circuit. Dans ce cas, le régime n'est plus purement diffusif mais admet une composante d'advection.

Le transport d'un élément chimique est directement lié à sa solubilité et sa spéciation dans le milieu considéré. Dans le cas de la présence d'un gradient de température, ce phénomène peut être favorable ou au contraire introduire une accélération de l'altération par thermodiffusion. Dans ce cas, chaque espèce chimique libérée en solution subit un déplacement qui interdit une mise à l'équilibre solide-solution au niveau de la source et accélère l'altération du solide. Le retardement de ce transport en solution peut être lié à une adsorption sur les solides. Il sera associé à la nature des phases rencontrées par les fluides dans les fractures. Si l'adsorption est irréversible, alors cette « minéralisation » peut être favorable.

### 3.3 L'illitisation des smectites

De nombreuses études ont porté sur l'illite et l'illitisation des argiles gonflantes. L'objectif de ces études est l'utilisation comme géothermomètre de ces composés et de leurs produits de transformation. Selon certains auteurs, la transition illite-smectite (I-S) est un indicateur qui permet de reconstruire l'histoire thermique et/ou les variations ponctuelles de profondeur d'un bassin sédimentaire (Weaver et Beck (1971), Hoffman et Hower (1979), Schoonmaker et al. (1986)) ou d'en caractériser le système hydrothermal, actif ou fossile (Inoue et Utada (1983), Jennings et Thompson (1986)). Les paramètres physico-chimiques qui influencent cette transition peuvent être liés à des variations de pression (Freed et Peacor (1989)), à la formation de défauts dans la croissance des cristaux (Bruce (1984)), à la migration de matière organique (Burst (1969)) ou à la variation de porosité (Lahann (1980)). La datation d'illite à l'aide d'indicateur isotopique peut permettre de dater des soulèvements de terrain (Hoffman et al. (1976)), des migrations de fluides hydrothermaux, de matière organique ou de gaz (Aronson et Burtner (1983), Lee et al. (1985), Hay et al. (1988)).

#### 3.3.1 Facteurs d'influence et produits de l'illitisation

Classiquement, on définit une transition, entre les argiles gonflantes de surface et les argiles non-gonflantes et potassiques en profondeur au travers un taux d'interstratification. L'intermédiaire interstratifié illite-smectite (I-S) a une proportion d'illite qui augmente avec la température (Hower et al. (1976)), le temps (Pytte et Reynolds (1989)), la concentration du

potassium dans les fluides aqueux (Huang et al. (1993), Whitney (1992)) et le rapport solide sur solution (Whitney (1990)).

Durant cette transition, en plus de la variation globale de la proportion d'illite, il est couramment observé le passage d'un empilement aléatoire de feuillets interstratifiés illite et smectite à un ordre à courte distance puis à un ordre à plus longue distance (Bethke (1986)). Ceci est confirmé par des observations au microscope électronique en transmission en haute résolution (METHR) (Veblen et al. (1990) , Srodon et al. (1990)). Le polytype suit généralement cette évolution en passant d'empilement turbostratique dans des I-S riches en smectite à un polytype  $1M_d$  ou  $1M$  dans les I-S riche en illite et  $2M_1$  pour une illite pure (Inoue et al. (1987), Reynolds (1993)). Ceci traduit une mise en ordre significative des séquences d'empilement dont l'origine est le couplage température-pression (Jullien (1995), Jullien et al. (1996)). Une lacune octaédrique peut apparaître au niveau des sites octaédriques  $M_1$  et  $M_2$  (respectivement *trans* et *cis*) (Drits et al. (1993), Reynolds (1993)). La transformation s'accompagne d'une variation de la composition chimique globale des I-S avec une augmentation de la proportion de potassium et d'aluminium et la diminution de la proportion de silicium, fer, magnésium, sodium, calcium et d'eau (Srodon et al. (1992)). Ceci traduit des transformations en présence de fluides et en milieu ouvert.

### 3.3.2 Description microscopique des illites et I-S

La principale difficulté rencontrée durant l'observation microscopique des I-S est de délimiter des domaines homogènes chimiquement et qui présentent la même cristallinité (empilement et polytype) à l'échelle de l'observation. Cette délimitation est impossible dans de nombreux cas, même en METHR, et de nombreux auteurs font appel à différents modèles qui permettent d'expliquer les observations. On citera la difficulté en DRX d'étudier des cristaux non homogènes à l'échelle du domaine de diffraction cohérente (Meunier et al. (2000)). La description des I-S par des unités structurales homogènes peut faire appel à deux types de modèle : le modèle Markovien et celui des particules fondamentales.

#### Le modèle Markovien

Ce modèle est basé sur la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des I-S dispersés, et permet une vision des I-S comme des agrégats de groupements de cinq à cinquante cristallites de MacEwan contenant des feuillets illitiques et smectitiques interstratifiés (Reynolds (1980)). Dans ce modèle, la proportion et la séquence d'empilement déterminent les spectres DRX, ce qui permet d'en déduire le ratio I/S par l'étude des raies 001. Ces raies ont des valeurs de 10 Å pour les illites et 12 à 14 Å pour les smectites.

#### Le modèle des particules fondamentales

Ce modèle est basé sur la caractérisation par METHR d'I-S dispersés. Les I-S sont vus comme des agrégats de une à cinq couches à 10 Å (notée 2:1) purement illitique et appelés des particules fondamentales (Nadeau et Wilson (1984)). Dans ce modèle, le gonflement est localisé à l'interface entre particules fondamentales. Cette interface ne développe pas forcément la distribution de charge propre à une smectite (Nadeau et al. (1985)). La proportion et l'épaisseur des particules fondamentales contrôle le ratio illite/smectite et l'ordre dans la localisation de l'espace interfoliaire observés en DRX. Ransom et Helgeson (1989) montrent que le gonflement observé n'est pas forcément relié à la composition chimique macroscopique d'une smectite.

Les observations en METHR révèlent des épaisseurs de cristaux qui correspondent plus à des cristallites de MacEwan portées par le modèle Markovien plutôt que des particules fondamentales (Veblen et al. (1990), Ahn et Buseck (1990), Srodon et al. (1990)). Reynolds (Reynolds (1992) et Reynolds (1993)) a calculé des diffractogrammes de DRX d'I-S à partir des distributions d'épaisseur des particules fondamentales. Les résultats montrent que les interfaces entre particules fondamentales sont turbostratiques mais qu'il existe un ordre tridimensionnel entre les espaces interfoliaires. L'analyse de l'épaisseur des particules fondamentales en METHR est plus robuste que celle obtenue par DRX puisqu'elle permet de prendre en compte la présence de sites structuraux smectitiques au sommet et à la base des particules fondamentales.

Le procédé de dépôt sur grille pour l'observation MET nécessite le mélange des matériaux argileux avec une grande quantité d'eau. Altaner et Bethke (1988) attribuent l'observation des particules fondamentales à ce mode de préparation qui provoque la désagrégation des particules suivie de leur ré-agrégation sur la grille. La désagrégation des échantillons, selon ces auteurs, a pour origine le gonflement des smectites pour les faibles rapports solide/solution (pression osmotique smectitique, Kohler (2001)). Les I-S riches en smectite se retrouvent communément sous forme de grands cristaux (dix couches 2:1) appelés « mégacristaux » (Ahn et Peacor (1986)) ou « quasi-cristaux » (Srodon et al. (1990)).

La préparation des échantillons orientés pour la DRX nécessite le même type de mélange eau/argile. On peut se poser la question de savoir si l'artefact identifié en la microscopie électronique influence aussi les spectres DRX.

### 3.3.3 Mécanismes réactionnels d'illitisation des argiles gonflantes

Les mécanismes réactionnels décrivant l'illitisation des argiles gonflantes sont les suivants : la transformation à l'état solide (T.E.S.) et la dissolution-cristallisation (D.C.) qui peut inclure des mécanismes réactionnels de type mûrissement d'Ostwald (M.O.).

#### Transformation à l'état solide

Un mécanisme de type T.E.S. permet le remplacement graduel et sans changement de morphologie de la smectite par l'illite. Ce remplacement graduel s'accompagne d'une augmentation de l'ordre pour des polytypes similaires, de plus, les cristaux d'illite doivent avoir les mêmes formes et dimensions que celles du précurseur smectitique (Baronnet (1992)). Pollard (1971) propose un mécanisme réactionnel où l'aluminium et le silicium diffusent via l'espace interfoliaire, ceci est suivi de la distorsion de la couche tétraédrique par la substitution du silicium par de l'aluminium. De nombreuses études font appel à des T.E.S. mais sans préciser les mécanismes en détail (Hower (1981), Hunziker et al. (1986), Inoue et al. (1990), Lindgreen et Hansen (1991)).

#### Mécanisme de dissolution-recristallisation

Un mécanisme de type D.C. demande une dissolution complète de la smectite suivie par la cristallisation de l'illite (les grains observés doivent être séparés). Ce modèle implique des changements abrupts dans l'ordre, le polytype et la morphologie (Baronnet (1992)). A partir des bases conceptuelles de ce modèle et des observations en METHR, de nombreux mécanismes ont été proposés pour l'illitisation (Nadeau et Wilson (1984), Nadeau et al. (1985), Yau et al. (1987), Inoue et al. (1987), Eberl et Srodon (1988)).

D'après Inoue et al. (1987), les cristaux xénomorphes de smectite deviennent instables, se dissolvent, et recristallisent pour former de fines lattes xénomorphes dont certaines se dissolvent et recristallisent sous forme de plus grands cristaux en lattes et en hexagones.

Whitney et Velde (1993) proposent un modèle D.C. composé d'étapes successives incluant la dissolution de la smectite, la nucléation de petits cristaux d'illite sur les débris de smectite suivie de la coalescence et la croissance de grands cristaux d'illite. Eberl et Srodon (1988) et Inoue et al. (1988) concluent que la recristallisation de l'illite est contrôlée par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald où les plus petits cristaux se dissolvent pour former de plus grands cristaux qui minimisent ainsi l'énergie libre de surface. Ahn et Peacor (1986) proposent un modèle intermédiaire entre D.C. et T.E.S. où la smectite se dissout et l'illite la remplace.

Des études favorisent les mécanismes de type D.C. (Nadeau et al. (1985)) ou le M.O. (Eberl et al. (1990)), d'autres, les mécanismes de type T.E.S. (Hunziker et al. (1986), Lindgreen et Hansen (1991), Clauer et al. (1995)). Dans de nombreuses études, les différents modèles sont appliqués à différentes situations géologiques :

T.E.S. ou D.C. localisée pour l'illitisation des bentonites (Inoue et al. (1990), Ahn et Peacor (1986), Li et al. (1997)),

D.C. ou M.O. dans des conditions hydrothermales (Yau et al. (1987), Inoue et al. (1988), Christidis (1995)).

Sur la base de la distribution en taille et en forme, Lanson et al. (1998) ont proposé différents chemins réactionnels pour l'illitisation dans différents bassins sédimentaires. D'autres études proposent que le mécanisme réactionnel passe d'un modèle T.E.S pour les I-S à empilement aléatoire à un modèle D.C. où les I-S sont ordonnés (Drits (1987), Whitney et Northrop (1988). Inoue et al. (1987) suggèrent un mécanisme en trois étapes : la fixation du potassium ( $K^+$ ), suivi par un mécanisme de type D.C. modulé par un mécanisme de type M.O.

### 3.3.4 Deux modèles réactionnels ?

On voit dans la définition des deux modèles (D.C. et T.E.S.) et dans leur expression en termes de mécanisme réactionnel qu'ils se fondent sur des facteurs d'influence différents :

- La dissolution-cristallisation implique la présence d'une solution aqueuse qui impose les propriétés de dissolution (pH et Eh par exemple), les flux relatifs de matière en fonction du degré d'ouverture du système, la précipitation des produits de réaction (Whitney (1990)).
- La transformation à l'état solide est dépendante du réactif en premier lieu puis de la contrainte extérieure qui est appliquée. Ici, le rôle d'une phase aqueuse se borne à l'évacuation de la matière par un contrôle géochimique (précipitation ou évacuation de certaines espèces chimiques).

La connaissance du mode de formation des interstratifiés et de leur évolution est nécessaire à la prédiction de certaines transformations ou pour valider des hypothèses comportementales. Cette connaissance est acquise par l'observation des transformations comparées aux contraintes appliquées.

Pour Shibata et al. (1995), en dehors de la présence de potassium qui est indispensable à l'illitisation, la transformation d'une smectite en illite s'accompagne initialement du changement d'état de la charge tétraédrique qui contrôle le gonflement et les propriétés d'échange d'ions. La variation de ces propriétés explique la variation d'affinité de la smectite pour le potassium ainsi que l'effondrement du cristal (passage de 14 à 10 Å) et la formation du feuillet illitique (Sato et al. (1995)).

Sato et al. (1996) s'interrogent sur l'état de la smectite avant l'illitisation en précisant que les deux espèces sont chimiquement et structurellement similaires (différence texturale seule). Le gonflement les distingue et conditionne leur réactivité. Celui-ci a pour origine la valeur de la charge structurale. Si elle est élevée, la fixation de potassium est importante et l'espace interfoliaire se referme. La question est de savoir si l'illite haute charge est formée à partir de la solution ou si elle est formée à l'état solide à partir d'une smectite haute charge provenant de la smectite basse charge initiale.

Au cours de l'interstratification, il est observé des couches de plusieurs feuillets illitiques séparés par des feuillets gonflants : sont-ils des montmorillonites à charge octaédrique ou des beidellites à charge tétraédrique ? Le recours à la diffraction des rayons X et les différents traitements physico-chimiques pour le calcul des charges permet de faire certaines constatations. Les résultats de Sato et al. (1996) valident la diminution de la proportion de smectite dans les interstratifiés quand la profondeur augmente. Cette variation est accompagnée par d'une transition désordre-ordre dans les empilements, visible en DRX. Ceci valide des études de Bethke (1986) et Brusewitz (1986).

En ce qui concerne la charge et sa localisation, Sato et al. (1996) observent que celle des smectites augmente avec la profondeur et avant l'illitisation. Les smectites haute charge se forment dans l'interstratifié I-S en passant par un intermédiaire beidellite, la charge tétraédrique augmentant jusqu'à l'illitisation complète. Ceci est en désaccord avec le modèle de Meunier et Velde (1989) mais correspond à la vision de Bruce (1984) et Eslinger et al. (1979) où la charge octaédrique est stable durant l'augmentation de la charge tétraédrique (beidellitisation). Les modèles proposés sont des T.E.S. ou des D.C.. Pour Hower et al. (1976) et Hower (1981), la variation de la charge à l'état solide est réalisée par substitution du silicium par de l'aluminium dans les tétraèdres, ce qui conserve la structure cristalline. Ceci est vérifié par l'expérience : les smectites riches en aluminium réagissent plus à l'illitisation que les smectites pauvres en aluminium (Eberl (1978)). Pour Nadeau et Wilson (1984) et Nadeau et al. (1985), les smectites de basse charge se dissolvent et les illites de haute charge tétraédrique cristallisent à partir de la solution. L'augmentation de la quantité de beidellite à partir de smectites basse charge intervient avec une augmentation continue de la charge tétraédrique avant l'illitisation.

Ce type d'étude d'échantillons naturels permet de faire des hypothèses et l'expérimentation en laboratoire permet de faire varier les contraintes pour confirmer les modèles. Par exemple, certaines études montrent l'influence des réactifs de départ (Eberl (1978)). Le contrôle de la contrainte appliquée expérimentalement permet l'observation de la variation de la morphologie des cristaux (Bauer et al. (2000)), de leur taille (Srodon et al. (2000)), de la distribution de leur taille (Higgins (2002)) et du polytypisme (Baronnet (1992)).

Pour ce qui concerne l'étude des dykes de Laumiere, il pourrait être nécessaire d'étudier l'influence d'espèces chimiques comme le fer et le magnésium, contenu dans le basalte, sur

l'impact thermique (Murad et Wagner (1996)) et les perturbations météoriques ou l'influence du rapport solide sur solution (Whitney (1990)). L'accent doit être mis sur la détermination de la validité des modèles (Meunier et al. (2000)) ou sur des cas minéralogiques particuliers comme la tobélitisation qui est la formation d'illite ammoniacquée (Drits et al. (2002)).

### 3.3.5 Synthèse

Les conditions principales de l'illitisation sont la disponibilité du potassium, la température et la durée de chauffage. Il est donc probable que les produits observés sont le résultat de réactions thermodynamiquement favorables mais contrôlées par leur cinétique. Il est surprenant de constater qu'il est observé à Laumière (Boisson et al. 1993), au même endroit, d'une part, une augmentation de la proportion d'illite dans les interstratifiés I-S, et d'autre part, la formation au contact (dix premiers centimètres) d'une phase de type smectite. Ces deux réactions sont pourtant considérées comme issues de conditions éloignées. Les auteurs affectent ce résultat à l'existence de différents épisodes, un chauffage puis l'influence météorique a modifié l'assemblage minéralogique.

## 4 Positionnement scientifique

### 4.1 Retour d'expérience des études d'analogues naturels

A travers les exemples présentés, il est possible d'identifier quelques-uns des processus représentatifs du chauffage d'un matériau argileux. De telles études sont donc riches d'enseignement et permettent l'accès à des phénomènes qui se déroulent sur des durées et dans des conditions très variables.

L'étude des analogues naturels de roches argileuses et leur analyse en terme de transformation sous l'effet d'un gradient de température ont permis d'identifier deux problématiques qui sont d'ordres très différents : le contexte géo-structural et la physico-chimie des processus réactionnels d'illitisation. L'objectif de cette étude est d'observer et de comprendre l'interaction entre ces deux phénomènes.

#### 4.1.1 Contexte géo-structural

Le contexte géo-structural et le fonctionnement thermique influencent très nettement les transformations physico-chimiques induites au sein du système roche-eau comme le montrent les études portant sur les intrusions basaltiques. Le fonctionnement thermique d'un tel système dépend tout d'abord de la géométrie de l'intrusion. En général, l'impact est d'autant plus élevé que le dyke est massif. La présence ou non de fluides accompagnant l'intrusion modulent de manière importante les espèces minérales formées : smectite et/ou illite. L'influence de l'altération météorique qui apparaît après la mise en place du dyke et qui est fonction du niveau d'érosion est une donnée dont il faudrait pouvoir se soustraire pour distinguer l'impact thermique sensu stricto. Le volcanisme s'est aussi accompagné d'un hydrothermalisme alimenté par des eaux d'origine météorique.

L'étude actuelle des champs hydrothermaux montre également que les paragenèses minérales peuvent évoluer au cours du fonctionnement thermique du système géothermal selon les conditions hydrologiques en présence et en particulier la plus ou moins grande ouverture du champ géothermal aux eaux météoriques.

Toutes les données issues des analogues naturels ne sont donc pas comparables directement puisque les conditions de mise en place sont généralement éloignées et sont soumises à des modes de fonctionnement différents.

D'autre part, la définition d'un gradient thermique monotone, que l'on peut imaginer dans des conditions expérimentales, est très vite remise en question dans des configurations naturelles. Ce sont autant de limites à la définition des enseignements qui soient transposables aux configurations de stockages des déchets nucléaires.

#### 4.1.2 Physico-chimie des processus réactionnels

Les phénomènes mis en jeu sont complexes. Il existe à ce jour plusieurs théories contradictoires ou complémentaires qui permettent d'envisager les processus de transformations des minéraux argileux sous stress thermique. Malgré la variabilité des conditions du chauffage, il semble que les termes finaux des transformations soient des espèces issues de l'interstratification de phases initialement smectitiques. Ce processus réalise

une transition qui apparaît globalement continu à l'échelle macroscopique. Il est difficile d'obtenir des informations sur la stabilité de certaines phases d'une argilite durant la diagenèse. Il est donc d'autant plus complexe de prédire les produits de l'intrusion basaltique de ces argilites. En ce qui concerne les intrusions basaltiques, les informations manquent à l'échelle microscopique. Celles-ci sont indispensables à l'identification des processus réactionnels. En particulier, il serait important de comprendre si les smectites haute charge sont des intermédiaires indispensables à l'illitisation et d'autre part si leur formation serait facilitée par une altération du basalte qui libérerait alors du magnésium et du fer.

#### 4.2 Positionnement du sujet

Notre travail s'inscrit tout d'abord dans la suite des travaux menés sur les sites de Tournemire, Laumiere et du Perthus. La caractérisation de ce type d'échantillons vient en complément des études réalisées sur des échantillons de surface (Boisson et al. (1993), Bouchet et al. (1993), Pellegrini et al. (1999), Capon (2001), Techer et al. (2001a)). Il s'agit donc de poursuivre les investigations visant à caractériser les transformations subies par un matériau argileux sous un stress thermique lié à une intrusion basaltique. Par rapport aux études précédentes, nous insisterons sur deux points qui nous paraissent essentiels pour une bonne compréhension des processus.

Il s'agit tout d'abord de pouvoir qualifier un matériau de référence, représentatif de la formation argileuse, qui ne soit pas affecté par l'altération de surface. Cette étude sera supportée par la connaissance du contexte géologique global du site de Tournemire (Cabrera Nunez et al. (2001), Peyaud (2002)). Un échantillon a été identifié dans la formation argileuse de Tournemire, il correspond au même niveau stratigraphique que les échantillons de Laumiere. Cette étude permettra d'évaluer l'influence des hétérogénéités sédimentaires sur les échantillons de Laumiere. L'ensemble des résultats sera discuté en regard des données acquises sur des échantillons de référence afin d'évaluer leur représentativité en terme de transformations induites lors du chauffage du matériau.

D'autre part, contrairement aux études précédentes, nous nous sommes attachés à obtenir un échantillonnage qui soit si possible hors influence météorique (voir le chapitre matériel). Tout au long de l'étude, nous privilégierons l'analyse du matériau à différentes échelles, depuis une caractérisation des transformations majeures de phases et des transferts élémentaires, à l'échelle globale sur roche totale et fraction argileuse, jusqu'à l'échelle microscopique. En particulier, l'accent sera mis sur la transformation des interstratifiés illite-smectite car ce sont les minéraux majoritaires dans les matériaux étudiés.

A coté des techniques classiquement utilisées (DRX, MET), nous serons amenés à associer la spectrométrie dans l'infrarouge lointain et la DRX afin de percevoir les variations potentielles de proportion d'illite dans les I-S initialement riches en illite. Nous compléterons ces observations des I-S par une caractérisation cristallographique en MET et en spectrométrie dans l'infrarouge moyen.

## **Chapitre 2 : Matériel**

# 1 Introduction

Le site de Tournemire correspond à un bassin sédimentaire qui, après avoir subi un épisode d'enfouissement entrecoupé d'événements tectoniques, a connu des épisodes volcaniques. Ces derniers épisodes sont la cause des particularités du paysage à Laumière : des dômes formés par de petits volcans érodés et joints par des dykes qui forment les crêtes actuelles. C'est au flanc de l'une de ces crêtes que l'échantillonnage s'est déroulé.

L'objectif était de prélever les matériaux en profondeur jusqu'au contact du dyke par forage pour en reconnaître et suivre les transformations liées au chauffage et les comparer à des échantillons prélevés en surface. Le choix du site s'est fait sur la base des critères suivants :

- une bonne connaissance initiale du matériau de référence et de son histoire (argilite du Toarcien)
- une bonne accessibilité du site, permettant des prélèvements en surface et en profondeur à l'aide de forages
- une configuration géologique (épaisseur du dyke, orientation, continuité) qui garantisse un impact thermique suffisant pour obtenir des transformations physico-chimiques significatives.

## 2 Les sites de Tournemire et de Laumiere

Les paragraphes suivants présentent les sites d'échantillonnage de l'échantillon de référence (site de Tournemire) et des échantillons de matériaux transformés (site de Laumiere).

### 2.1 Le site de Tournemire

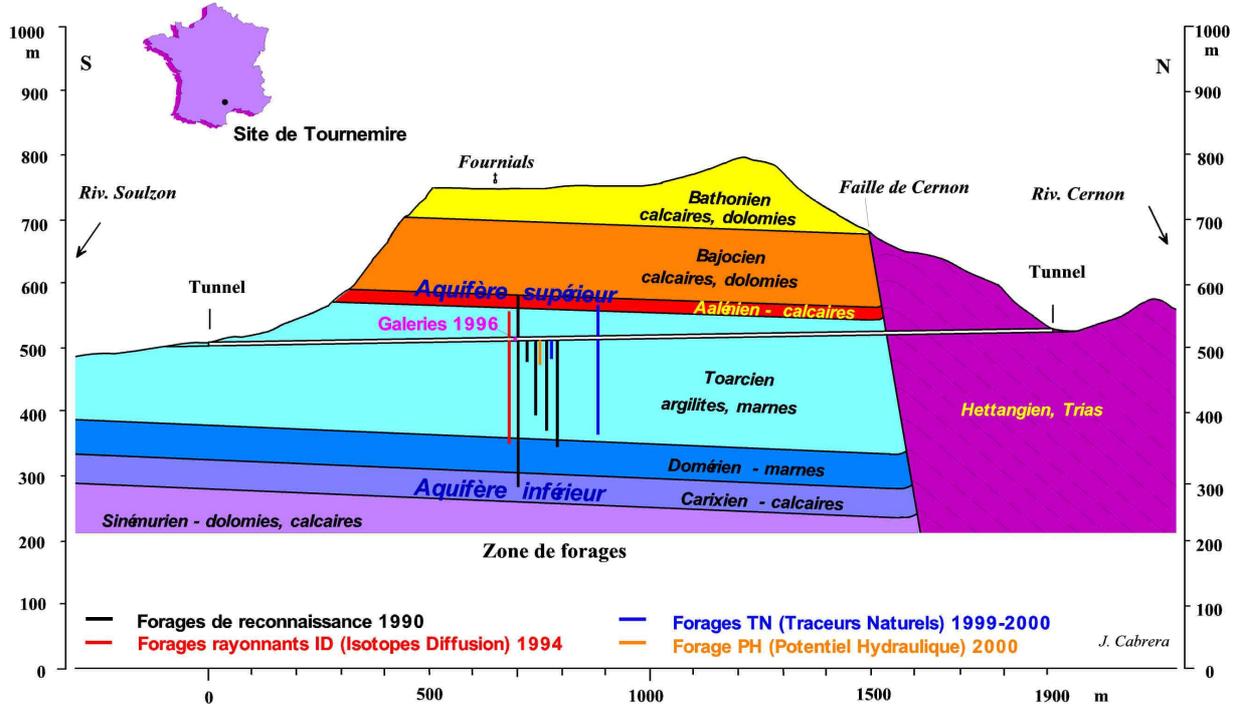


Figure 8 : Coupe géologique générale du site de Tournemire (source IRSN)

En 1896, l'épaisse couche d'argilite de Tournemire a été creusée pour installer un tunnel ferroviaire exploité jusqu'en 1955. L'IRSN y a depuis installé une station expérimentale (1990, Figure 8) pour y mener des études sur la formation argileuse. Celle-ci est équipée pour une caractérisation globale du massif argileux. L'objectif est la compréhension du fonctionnement de la formation par l'étude des processus mécaniques et géochimiques. Les études sont complémentaires à celles menées par l'Andra dans le laboratoire souterrain de Bures (Meuse Haute Marne) qui est situé dans un milieu argileux comparable. L'étude de l'évolution de la zone proche du tunnel permet de visualiser les effets des travaux d'excavation.

Le site de Tournemire est situé dans le bassin sédimentaire des Grands Causses (Aveyron, France, Figure 9). Ce bassin sédimentaire est permio-mésozoïque. Il a été formé par des sédiments apportés du continent (age Stephano-Permien observable en profondeur) et par des sédiments d'origine marine (age Jurassique supérieur observable en surface).

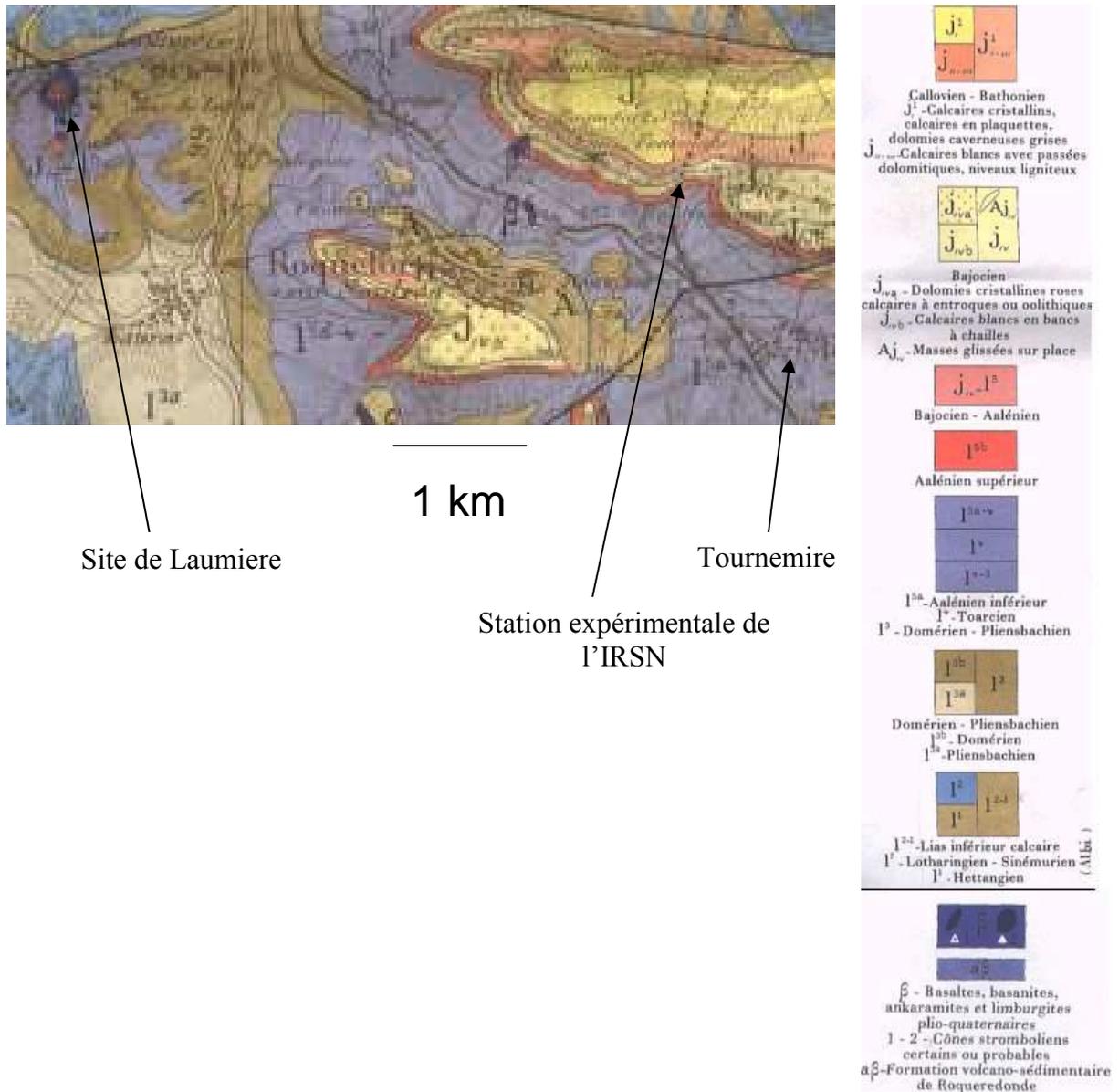


Figure 9 : carte géologique du site de Laumiere (source BRGM)

Les matériaux qui le constituent sont des argilites et des marnes jurassiques (Figure 10). Selon J. Cabrera (IRSN), le secteur de Tournemire correspond à une zone proche de l'axe du bassin (proche de nord-sud) où se dépose une épaisse couche argileuse de 250 mètres d'épaisseur dans la période Domérien-Toarcien.

Le Domérien est composé de marnes feuilletées sur une épaisseur de 38-40 mètres. La formation des marnes du Domérien présente de la glauconie à la base et plusieurs niveaux à nodules qui forment des horizons repères. Le Toarcien inférieur contient des schistes carton sur une épaisseur de 20 mètres. Cette zone contient des niveaux calcaires varvés avec des fossiles de poissons. Les couches supérieures sont des marnes bitumineuses à fine lamination, riches en fossiles et en pyrite. Ces niveaux supérieurs sont riches en matière organique (kérogènes). Le Toarcien moyen a une épaisseur de 25 mètres. Il est formé de marnes gris-noir qui sont fossilifères avec bioturbation. Vers le haut de la série, les marnes sont plus carbonatées. Le Toarcien supérieur est la zone la plus épaisse (160 mètres), elle est constituée

d'argilites de faible porosité (environ 10%). Ces argilites peuvent être séparées en deux séries d'égale épaisseur et juxtaposées. La première série comporte des argilites gris-bleu en bas alors que plus haut, la deuxième série comporte des argilites micacées à nodules. Au sommet du Toarcien supérieur, des bancs calcaires apparaissent et délimitent des marnes noires.

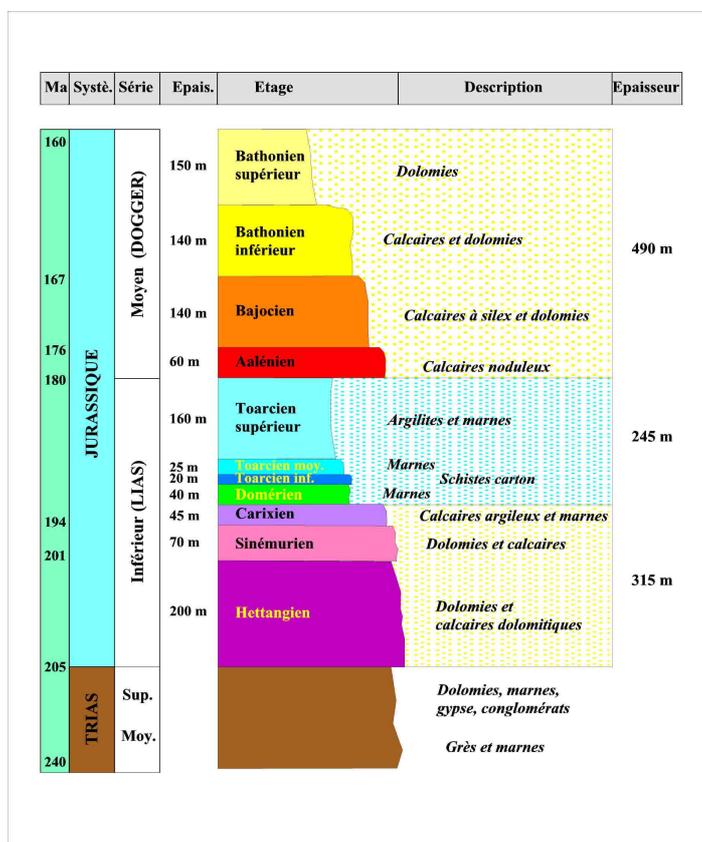


Figure 10 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (source IRSN)

Le secteur de Tournemire a été affecté par phénomènes tectoniques en extension. Des failles verticales se sont formées dans la couche argileuse (couverture). A la fin du Mésozoïque et au début du Tertiaire, des phénomènes tectoniques de compression se mettent en place. Ceux-ci correspondent à la formation des Pyrénées. Le massif est donc parcouru de fractures et de failles qui sont les témoins des épisodes tectoniques successifs. Ceci conditionne en partie le transfert des fluides dans le massif.

## 2.2 Le site de Laumière

Dans la région des Grands Causses et de Lodève, des manifestations volcaniques ont eu lieu pendant la période Néogène-Quaternaire. Dans la région de Tournemire, ce volcanisme forme des dômes et des dykes qui ont utilisé les failles préexistantes héritées des phénomènes tectoniques principalement en compression précédemment décrits. Le site de Laumière est situé à cinq kilomètres au nord-ouest de Tournemire. Le volcanisme a formé une chaîne de petits volcans (dômes) entre lesquels le magma s'est infiltré. Ces infiltrations ont formé des dykes pratiquement verticaux il y a quatre millions d'années. Le dyke s'est mis en place dans l'axe de deux volcans visualisables sur la carte géologique (Figure 9) et forme aujourd'hui une crête dans la pente du volcan (Figure 11).

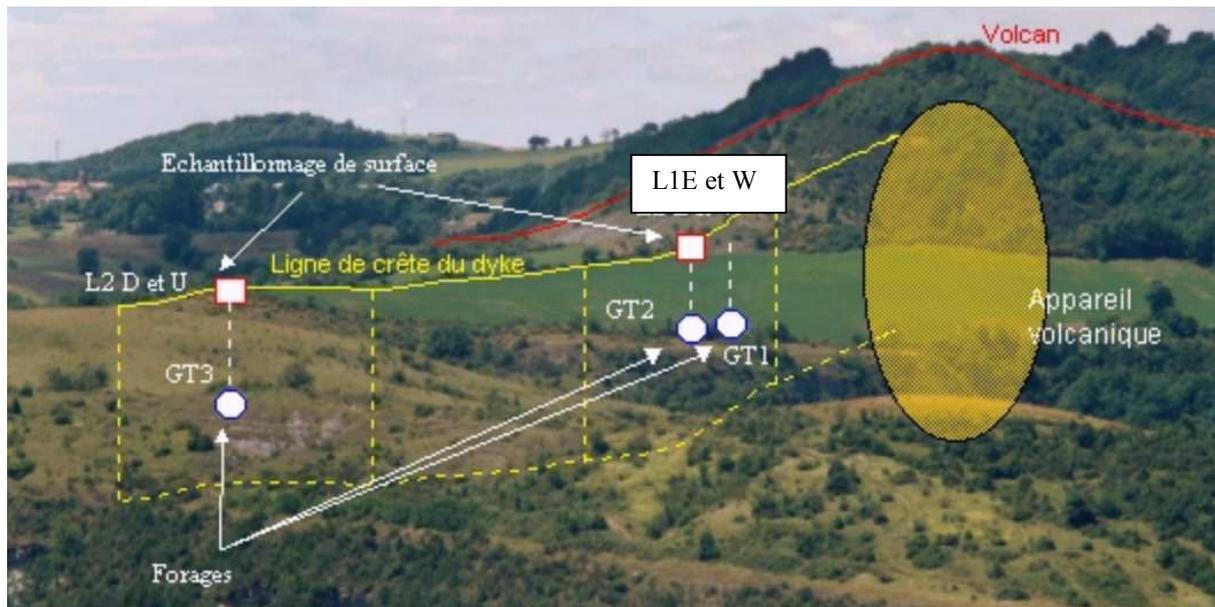


Figure 11 : Vue du site de Laumière. Le site étudié correspond à L1E

Les matériaux ont été prélevés dans la couche stratigraphique du Toarcien supérieur qui affleure à Laumière. Le site est situé à quelques kilomètres de celui qui a été étudié par Boisson et al. (1993). Au moment de l'intrusion, la zone explorée était à une centaine de mètres de profondeur et sa température était comprise entre 20 et 40°C.

Deux approches complémentaires ont été utilisées : les prélèvements en surface et en profondeur. Toutes deux permettent de caractériser des matériaux argileux dans le champ proche de l'impact thermique. Les échantillons de surface doivent permettre d'identifier la marque des perturbations liées à l'influence météorique en comparaison de ceux prélevés en profondeur qui sont moins affectés par ce phénomène mais chauffés initialement dans les mêmes conditions.

Nous considérons que la diagenèse subie par les échantillons en surface et en profondeur avant l'intrusion basaltique est comparable. Ceci est raisonnable car la profondeur maximale atteinte par le forage après la traversée du dyke est de 11 mètres. Or, une étude de Lanson et al. (1998) réalisée sur la diagenèse des argiles montrent que les variations sont souvent faibles sur une hauteur de 100 m. Il n'existe donc pas de différence significative entre la diagenèse subie par la roche en surface et à 11 mètres en profondeur.

### 3 Description du prélèvement des échantillons

#### 3.1 Prélèvement à Laumiere

##### 3.1.1 Prélèvement de surface

L'échantillonnage a été effectué en juillet 2001 par C. Beaucaire, J. Cabrera, H. Pitsch, C. Combes (IRSN\DPRE\SERGD), J. Raynal, M. Jullien (CEA\SAMRA\LTCR), E. Kohler (Université d'Evry Val d'Essonne).

Le dyke a une épaisseur de 47 à 50 cm en surface et un pendage de 80 à 85° vers l'est, son orientation est 168° nord. Le dyke montre un effondrement des vingt derniers centimètres vers l'est (Figure 12-A). L'argilite affleurante montre jusqu'à un mètre de profondeur, une déshydratation indépendante des conditions du prélèvement (Figure 12-B). Les échantillons sont extraits du site le plus rapidement possible pour éviter leur déshydratation et leur destruction.

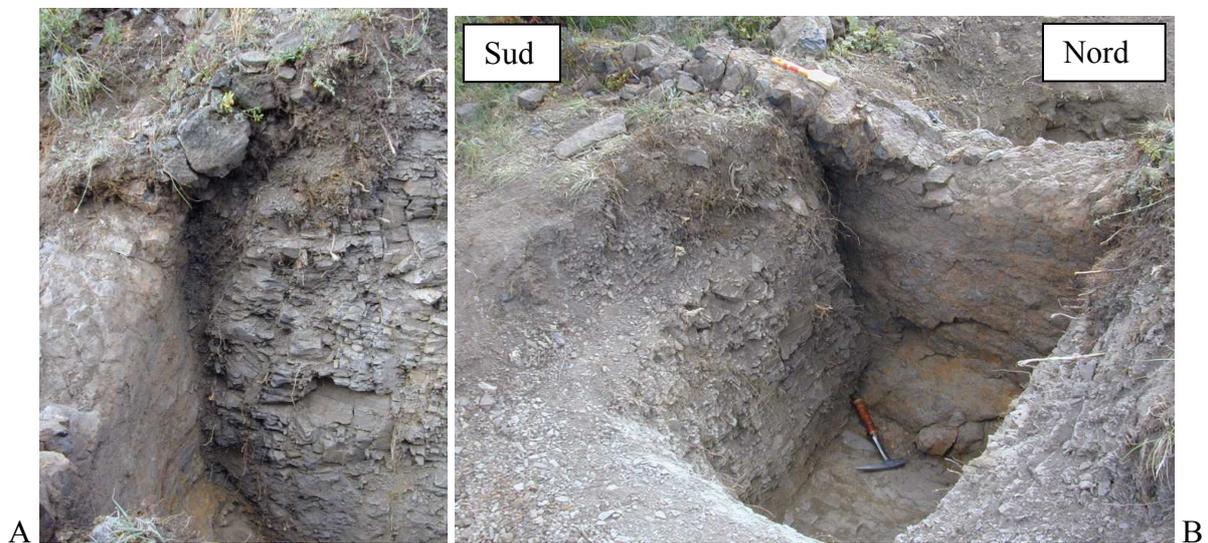


Figure 12 : Vue de la tranchée du site de Laumiere à l'est.

Il a été décidé de creuser jusqu'à 1 m, de chaque côté de la paroi du dyke, à 1m20 de profondeur. A cette profondeur, l'échantillonnage s'est déroulé en prélevant des morceaux du matériau argileux à intervalle plus ou moins régulier et jusqu'à 1 mètre de distance du contact argilite/basalte (Figure 13).

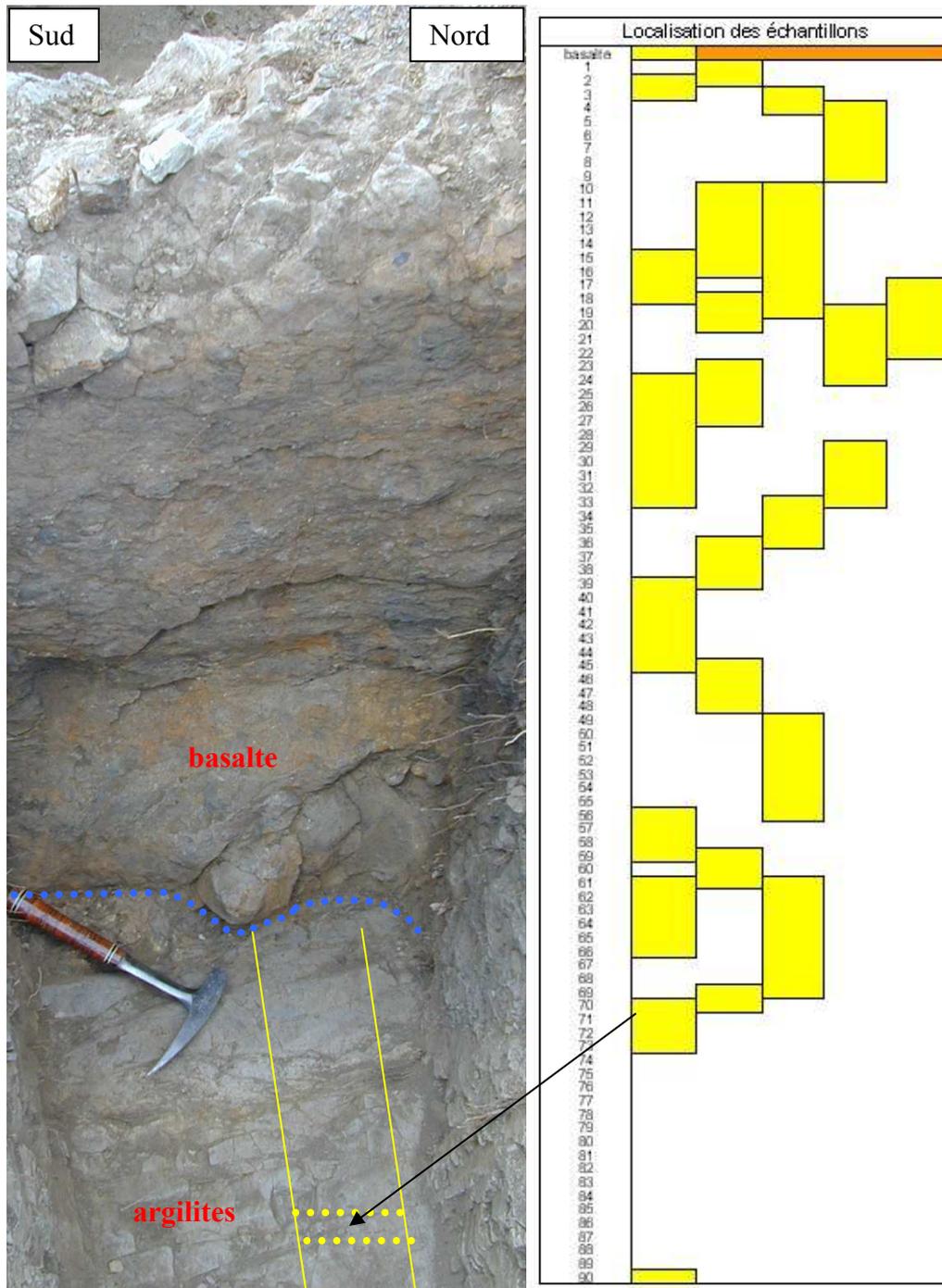


Figure 13 : Représentation schématique des échantillons prélevés (jaune) en surface du dyke coté est

### 3.1.2 Prélèvement en profondeur

Les forages ont été exécutés par la société COREIS septembre 2001, cette entreprise a mis en œuvre des forages à sec à l'air comprimé déshumidifié (Figure 14). Le nom du forage étudié dans ce mémoire est « GT2 », son diamètre est de 10 cm, il a été réalisé à 30° d'inclinaison sur 22,73 m et intercepte le dyke en profondeur vers 9 mètres (Figure 15). Il a été réalisé à la verticale du site de prélèvement de surface



Figure 14 : Réalisation du forage à Laumiere coté est (A), tête de forage (B)



Figure 15 : photographie de l'interface basalte-argilite en profondeur à l'ouest

L'observation des carottes de forage montre une hétérogénéité en terme de texture et de couleur (Figure 16). De nombreuses fissures sont relevées, celles-ci sont généralement remplies de matériaux blanchâtres ou ocre (Figure 17 et 18). La description des matériaux extraits du contact vers l'encaissant en distance horizontale est la suivante :

Au contact et jusqu'à 30 cm: le matériau est noir et cassant avec des fractures remplies,

De 30 à 50 cm : La zone est noire et très altérée, il y a beaucoup de micro-fissures remplies d'un matériau ocre,

De 50 à 95 cm : La zone semble peu altérée car la couleur est celle des matériaux de Tournemire (Figure 17), la présence de remplissage de fractures parallèles à la stratification est relevée. Vers 90 cm les fractures sont parallèles et perpendiculaires à la stratification,

De 95 à 125 cm : Un banc calcaire fracturé est observé (Figure 18), son orientation générale est celle de la stratification. Sa présence est sans doute liée aux conditions de formation du dépôt sédimentaire. L'interface entre le banc calcaire et l'argilite est diffuse,

De 125 à 160 cm : La zone est très fracturée et ces fractures sont remplies par un matériau ocre. Ces fractures sont parallèles et perpendiculaires à la stratification,

Au-delà de 160 cm : Le matériau argileux retrouve la couleur grise de l'échantillon de référence. Il présente de nombreuses fractures dans le sens de la stratification jusqu'à la

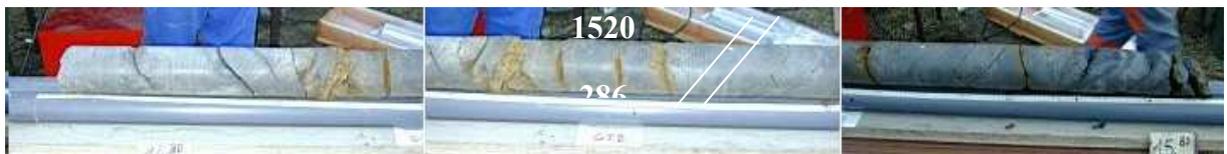
surface. Le matériau ne présente plus de remplissage ocre des micro-fissures dans le sens de la stratification.



1135 à 1285 cm



1285 à 1430 cm



1430 à 1580 cm



1580 à 1730 cm



1730 à 1850 cm



Figure 16 : Photographies des carottes du forage GT2 et les échantillons prélevés

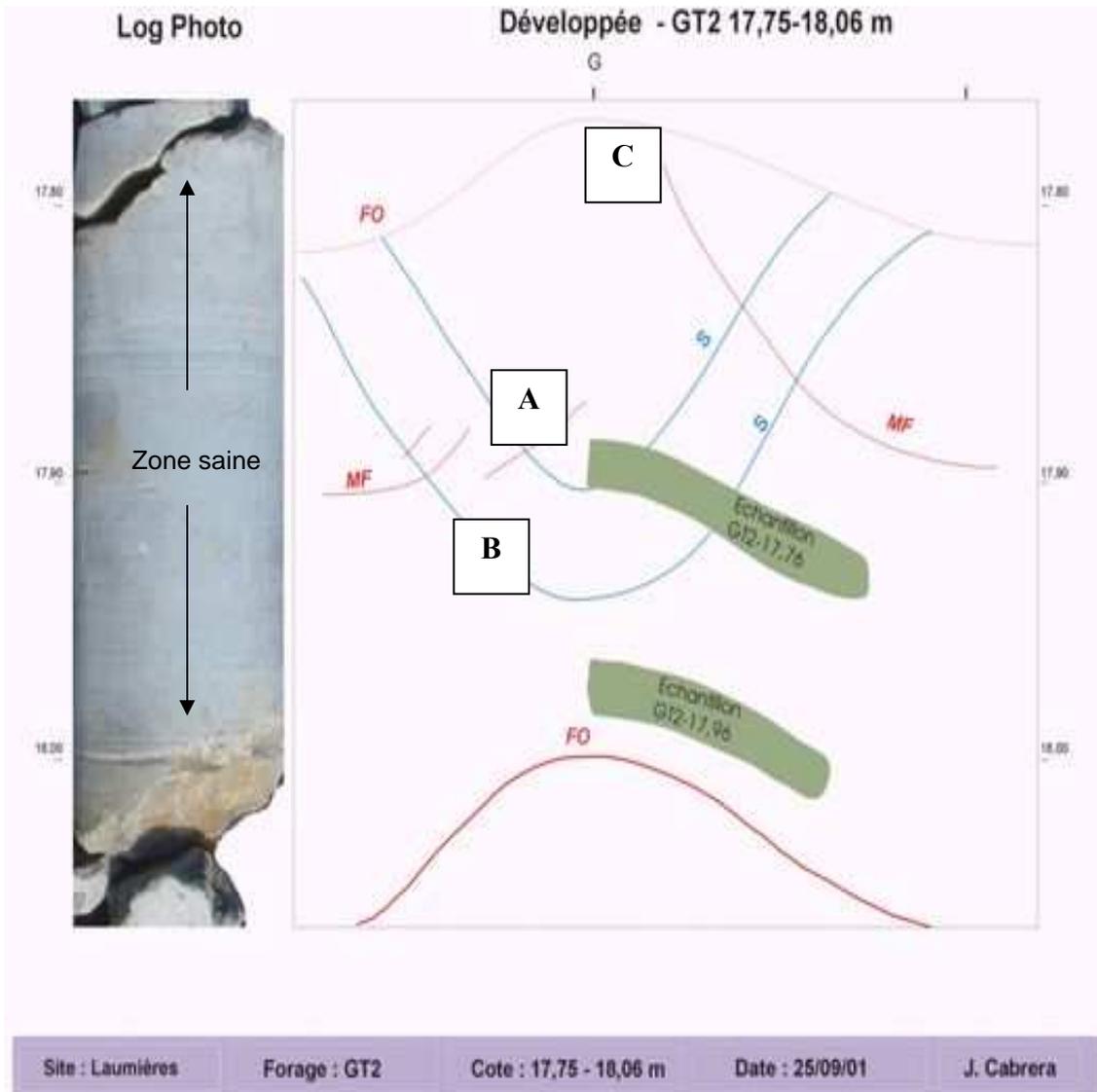


Figure 17 : Développée du forage GT2, relevé sinusoïdal des fractures et des lignes de stratification entre les cotes 1775 et 1806 du forage GT2, Les lignes représentent la projection à plat des fissures (rouge), des marques de la stratification (bleu) ou des échantillons prélevés (zones vertes) FO, fracture ouverte avec trace d'oxydation, MF, microfissure d'origine tectonique

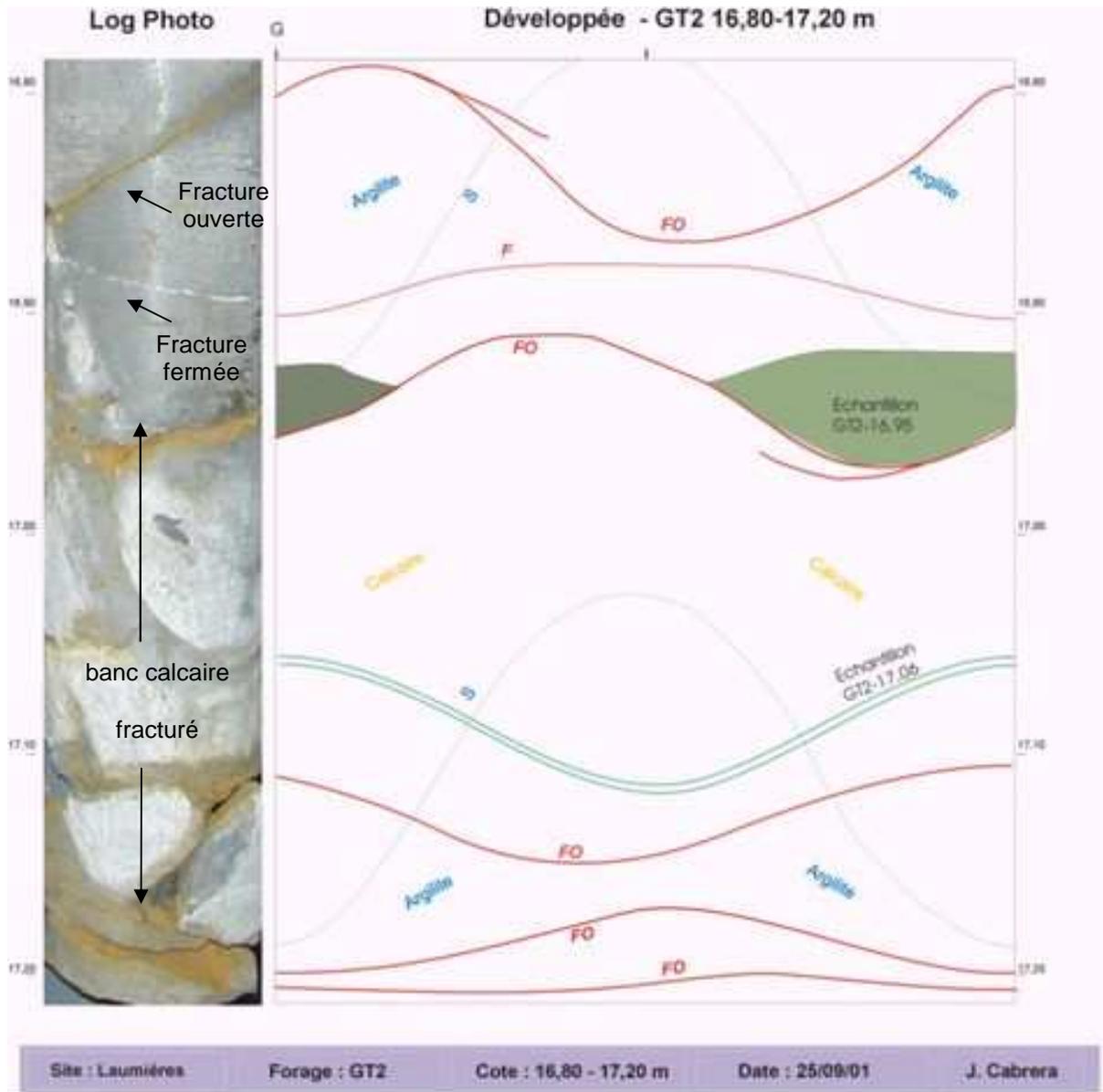


Figure 18 : Développée du forage GT2, relevé sinusoïdal des fractures et des lignes de stratification entre les cotes 16,80 à 17,20

Au moment du forage, il n'a pas été possible de préserver l'interface entre le basalte et l'argilite. La zone des dix premiers centimètres est totalement destructurée. Au départ de l'étude, une première campagne d'analyse s'est portée sur des échantillons parfaitement orientés et positionnés par rapport au dyke. Au retour au laboratoire, il a été observé la présence d'une couche de cinq mm d'épaisseur et qui adhère au basalte. Cette couche n'avait pas été identifiée par les personnes présentes sur le terrain. Pour cette raison, la caractérisation de cet échantillon n'a pas pu être réalisée de la même manière que les autres échantillons en ce qui concerne l'analyse chimique de la roche. Les échantillons utilisés sont référencés dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Liste des échantillons profonds

	Nature du matériau	cote forage (cm)	distance horizontale apparente au dyke (cm)	profondeur réelle (cm)
EK 02-044	argilite	1255	<b>515</b>	628
EK 02-030	argilite	1410	<b>381</b>	705
EK 02-029	argilite	1520	<b>286</b>	760
EK 02-028	argilite	1588	<b>227</b>	794
EK 02-034	argilite	1633	<b>188</b>	817
EK 02-032	argilite	1706	<b>125</b>	853
EK 02-035	argilite	1736	<b>99</b>	868
EK 02-027	argilite	1766	<b>73</b>	883
EK 02-022	argilite	1796	<b>47</b>	898
EK 02-045	argilite	1810	<b>35</b>	905
EK 02-033	argilite	1825	<b>22</b>	913
EK 02-031	argilite	1836	<b>12</b>	918
EK04-015	argilite	Positionnement précis inconnu	<b>environ 5</b>	Positionnement précis inconnu
EK04-014	argilite		<b>contact</b>	
EK 02-043	basalte	1850	<b>surface du basalte (2cm)</b>	925
EK 02-046	basalte	1913	<b>cœur du basalte (2cm)</b>	957

### 3.2 Prélèvements à Tournemire

Les études du massif de Tournemire par l'IRSN ont nécessité de nombreux forages sur d'importantes longueurs. Des tronçons de carotte d'un forage vertical ont été obtenus auprès

de J. Cabrera, ils correspondent à la zone du Toarcien de Tournemire de cette étude. Un échantillon prélevé vers 107 mètres (référéncé EK02-051) sous le tunnel est représentatif de la couche géologique affleurante à Laumiere. Il n'a subi ni l'épisode thermique ni l'effet météorique de Laumiere et correspond donc à une référence minéralogique régionale. D'autres échantillons de part et d'autres de la référence ont été prélevés pour caractériser l'hétérogénéité sédimentaire à cette échelle (Figure 19 et Tableau 3).

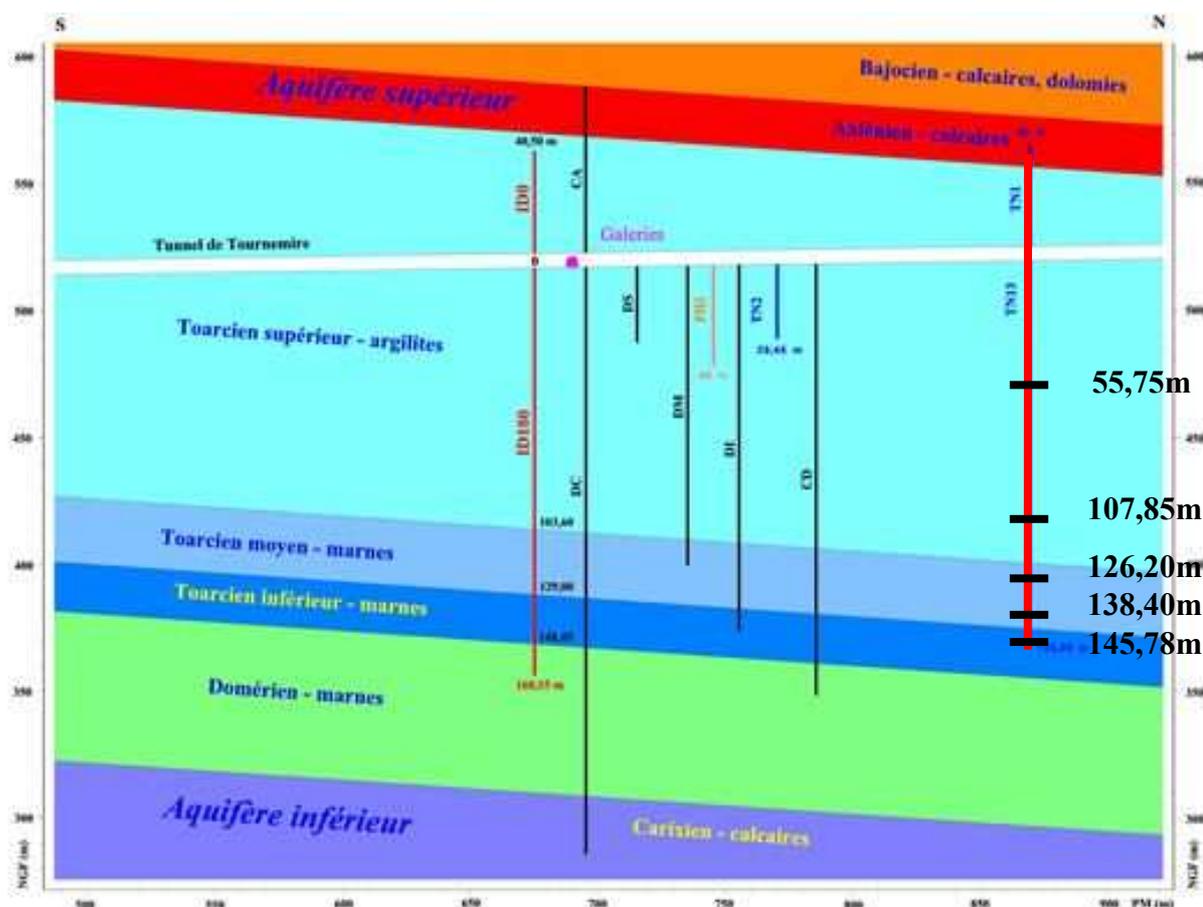


Figure 19: Coupe géologique détaillée du site de Tournemire avec la localisation des forages et des aquifères (source IRSN), les échantillons de référence sont indiqués avec leur profondeur.

Tableau 3 : Les références supplémentaires de Tournemire

Nom IRSN (cette étude)	Age	Profondeur (m)	Description
TN3-5575	Toarcien supérieur	55,75	Argilites noires
TN3-10785 (EK02-51)	Toarcien supérieur	107,85	Argilites grises
TN3-12620	Toarcien moyen	126,20	Marnes pyriteuses
TN3-13840	Toarcien moyen	138,40	Marnes
TN3-14578	Toarcien inférieur	145,78	Marnes bitumineuses

## 4 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été emballés sous vide dans des sacs aluminisés sur le site de prélèvement. Le mode de préparation est appliqué sur les échantillons profonds ou de surface. La seule différence est la découpe des carottes selon le plan du dyke.

Les échantillons prélevés sont redéfinis le long d'une normale apparente à l'intrusion basaltique qui ne prend pas en compte l'effet de la variation de profondeur. Les échantillons ont été sélectionnés en privilégiant des morceaux massifs et en essayant d'avoir des tronçons assez régulièrement espacés du contact. Des tranches d'1 cm d'épaisseur ont été découpé de telle manière qu'elles soient orientées parallèlement à la surface calculée du dyke. Les cotes de forage des échantillons choisis ont été recalculées par rapport au dyke et la surface en supposant que le dyke est vertical. L'origine du nouveau repère est choisie pour chacun des contacts est et ouest. Pour les tranches découpées dans le basalte, l'épaisseur des tranches est de 3 cm approximativement.

Chaque tranche est divisée en trois parties. La première portion est attribuée aux analyses sur poudre, c'est à dire la diffraction des rayons X, l'analyse chimique et la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF). La seconde portion est destinée aux analyses microscopiques (microscopie optique, MEB et MET) en sauvegardant une orientation précise par rapport au forage. La dernière est stockée intacte au laboratoire. Sur certains échantillons, il a été provoqué ponctuellement une fracturation afin d'observer la morphologie du plan perpendiculaire à la stratification de la roche en microscopie optique et électronique.

Remarques :

La couronne à la périphérie des carottes, potentiellement influencée par le forage (beurrage et échauffement), est éliminée.

Pour la fraction dédiée aux analyses chimiques, de DRX et d'IRTF se pose le problème de la représentativité des prélèvements puisque chaque tronçon fait environ 11,5 cm de hauteur. Cette fraction a donc été broyée et homogénéisée au laboratoire pour que les portions envoyées aux différents sous-traitants soient représentatives d'une épaisseur commune de sédiment.

## **Chapitre 3 : Méthodes**

# 1 Les échelles d'observations

Les différentes techniques et méthodes sont représentées dans la figure suivante en fonction de l'échelle et de la représentativité de la mesure (Figure 20). Les mesures macroscopiques permettent d'observer les transformations globales de la roche. Elles sont représentatives des transformations majeures comme une décarbonatation ou la formation de smectite par exemple. C'est le cas des mesures de capacité d'échange cationique (CEC), de teneur en eau ou de chimie de la roche totale. La DRX et L'IRTF permettent aussi d'observer des transformations à grande échelle mais cette fois en identifiant formellement les minéraux qui ont réagi ou se sont formés. L'échelle intermédiaire qui a été explorée concerne l'assemblage des minéraux ainsi que leur texture. Les observations sont réalisées en microscopie optique et électronique à balayage. Cette dernière technique apporte en plus, des mesures de la chimie des minéraux observés. Ces deux techniques permettent de localiser les zones de transformations dont les phases ont été identifiées macroscopiquement. L'échelle la plus fine de l'étude est explorée à l'aide du MET. Cette technique est appliquée de manière très locale pour observer des phases qui auront été identifiées en DRX et IRTF et dont la représentativité aura été validée à l'aide des techniques macroscopiques. Par exemple, les interstratifiés illite-smectites sont analysés en MET après avoir validé que leur réactivité a des conséquences à l'échelle de la roche.

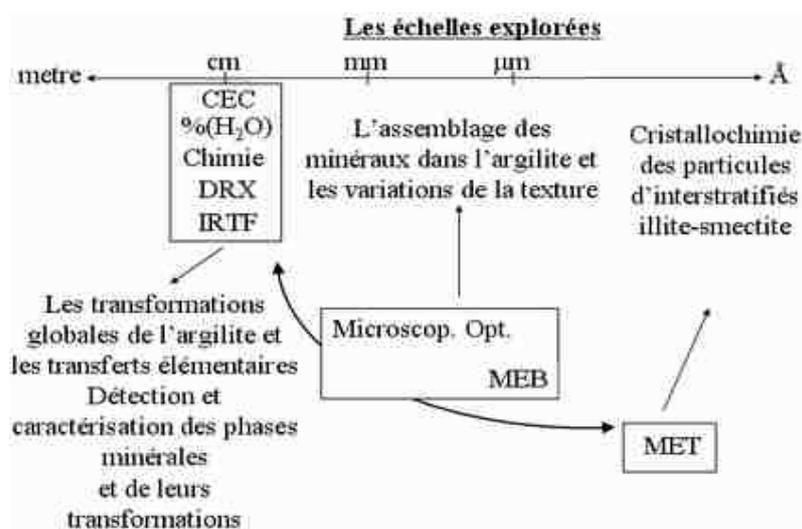


Figure 20 : Les échelles d'analyses et les techniques sont associées et mises en relation avec la nature du résultat attendu (ponctuel ou global)

Nous représentons sur la figure suivante des observations microscopiques de l'échantillon de référence de Tournemire réalisées aux différentes échelles de l'étude. Les deux premières photographies de la matrice argileuse ont été réalisées en microscopie optique sur un échantillon brut puis un échantillon poli. Les photographies suivantes ont été réalisées au MEB sur lame polie et sur fracture provoquée. On observe un assemblage calcite-pyrite et la texture des phyllosilicates. Les deux dernières photographies présentent une particule d'interstratifié illite-smectite ainsi que les franges de diffraction électronique séparées de 1 nm.

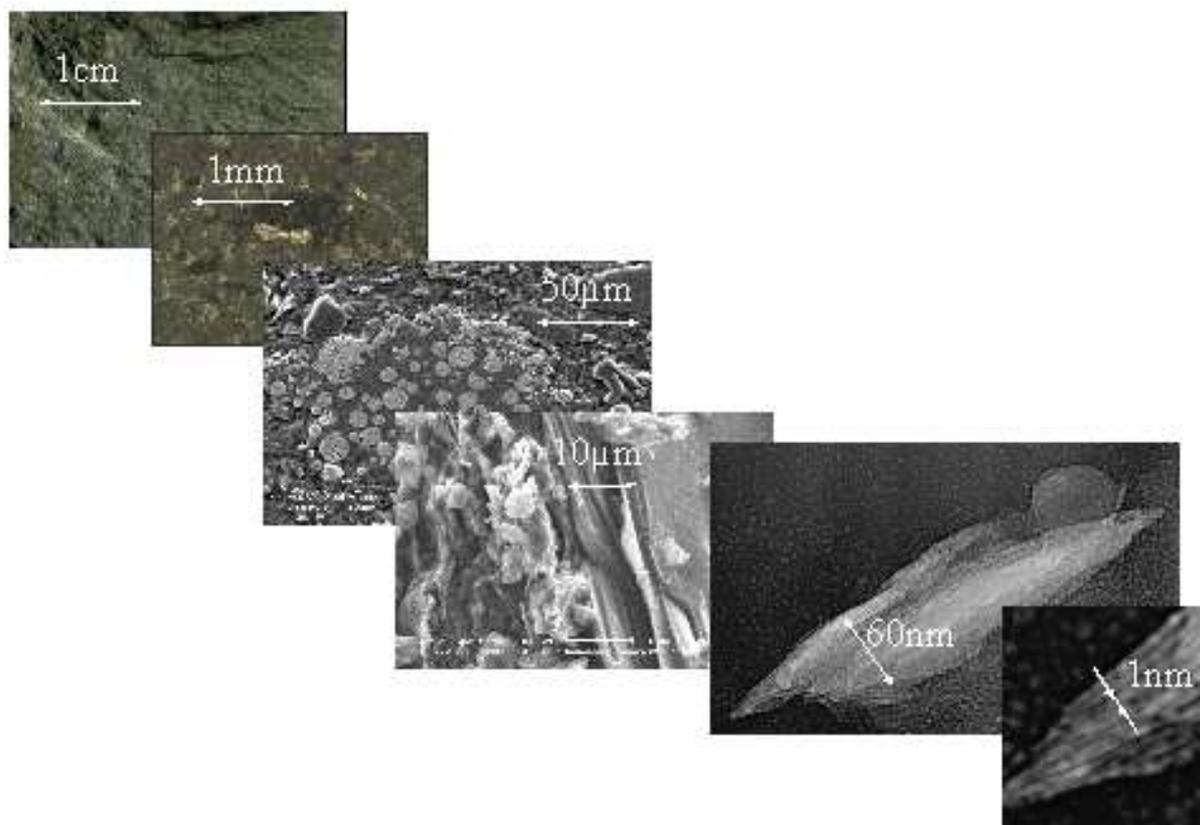


Figure 21 : L'exemple du matériau de référence de Tournemire aux différentes échelles d'observation (ici, microscopie optique puis électronique à balayage et en transmission)

## 2 Caractérisations macroscopiques

### 2.1 Description pétrographique

La description des échantillons a été réalisée sur le terrain. Chaque prélèvement est repéré par rapport au toit de la formation. Avant le conditionnement, les carottes sont reconstruites et observées après les avoir orientées dans le sens de la sédimentation. Les informations recueillies sur le terrain sont les changements de faciès, le relevé des fractures, leur remplissage éventuel, la présence de fossile et des photographies. Ces informations sont recueillies dans le « cahier de logs du forage », c'est le document principal qui permet une vision globale de l'ensemble de la campagne d'échantillonnage. Ceci a permis de définir le plan d'échantillonnage de l'étude. Ponctuellement, une étude pétrographique a été menée par la SARL ERM sur certains échantillons profonds.

### 2.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

Cette technique est classique en science des sols. Elle permet de mesurer la capacité d'un matériau à échanger des ions par ceux d'une solution d'attaque. Dans le cadre de l'étude des argiles en générale et des smectites en particulier, cette technique est assez facile à mettre en œuvre. La CEC a été mesurée en saturant les sites d'échange cationique à l'éthylène diamine de cuivre (EnCu) par spectrométrie visible en retour. Le pH est laissé libre, l'éthylène diamine de cuivre est stable aux pH de l'eau au contact des matériaux argileux du Toarcien supérieur, initialement vers 7-8 au contact de l'air. On place les échantillons dans une solution contenant l'éthylène diamine de cuivre qui a une affinité très importante pour les sites hydratés interfoliaires des smectites. Cette affinité chimique est plus importante que celle des cations interfoliaires initiaux. L'éthylène diamine de cuivre est en concentration initiale excédentaire, ce qui force un échange supposé total. L'échange est effectué pendant 3 heures. La CEC est calculée à partir de la différence de concentration entre la solution surnageante finale et la solution initiale. Les résultats sont exprimés en ceq par kilogramme de matériaux séchés à 105°C. La température de 105°C correspond à celle de la mesure de teneur en eau qui est normalisée (AFNOR pour l'étude des sols).

### 2.3 Teneur en eau

Cette mesure représente la quantité d'eau contenue dans l'échantillon par rapport à ce même échantillon chauffé à 105°C. Cette mesure est représentative de la quantité d'eau facilement exprimée lors d'un chauffage. Elle prend en compte l'hydratation des oxy-hydroxydes, des gels amorphes, d'une partie de l'eau interfoliaire des smectites et l'eau de la porosité dans le cas d'échantillon massif. Cette mesure macroscopique est donc reliée à la CEC. Il a été choisi de mesurer cette valeur par rapport à une même contrainte hydrique (54%HR) à laquelle l'échantillon est préliminairement stabilisé. Cette contrainte est assurée par une solution saline concentrée dans une enceinte. Après 15 jours de stabilisation, l'échantillon en poudre est pesé puis chauffé et pesé. Les résultats sont calculés de la manière suivante :

$$\text{teneur en eau (\%)} = \frac{m_{54\%HR} - m_{105^\circ C}}{m_{105^\circ C}}$$

#### 2.4 Analyse chimique de la roche (roche brute et fraction inférieure à 2µm)

Ces analyses ont été menées dans l'objectif d'observer les transferts élémentaires dans la matrice ou d'observer les transferts de la fraction grossière vers la fraction fine argileuse et réciproquement (échange d'ion par exemple). Dans le cadre de cette étude, les analyses chimiques n'ont pas permis de suivre de transferts élémentaires mais de valider la variation de distribution des différentes familles de minéraux (carbonates, phyllosilicates, oxydes de fer...).

Les analyses chimiques sont conduites par le CRPG (CNRS, Nancy) sur les roches brutes et leur fraction granulométrique inférieure à 2µm. Ce laboratoire se charge de faire les séparations granulométriques nécessaires. Les éléments majeurs analysés sont les suivants : Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn et P. Le CRPG analyse aussi la perte au feu à 1000°C, le carbone organique total, le carbone total, le soufre et l'azote total. Les éléments en trace analysés sont les suivants : As<sub>75</sub>, Ba<sub>137</sub>, Be<sub>9</sub>, Bi<sub>209</sub>, Cd<sub>111</sub>, Ce<sub>140</sub>, Co<sub>59</sub>, Cr<sub>53</sub>, Cs<sub>133</sub>, Cu<sub>63</sub>, Dy<sub>161</sub>, Er<sub>166</sub>, Eu<sub>151</sub>, Ga<sub>71</sub>, Gd<sub>157</sub>, Ge<sub>74</sub>, Hf<sub>180</sub>, Ho<sub>165</sub>, In<sub>115</sub>, La<sub>139</sub>, Lu<sub>175</sub>, Mo<sub>98</sub>, Nb<sub>93</sub>, Nd<sub>145</sub>, Ni<sub>60</sub>, Pb<sub>Total</sub>, Pr<sub>141</sub>, Rb<sub>85</sub>, Sb<sub>121</sub>, Sm<sub>147</sub>, Sn<sub>118</sub>, Sr<sub>86</sub>, Ta<sub>181</sub>, Tb<sub>159</sub>, Th<sub>232</sub>, Tm<sub>169</sub>, U<sub>238</sub>, V<sub>51</sub>, W<sub>184</sub>, Y<sub>89</sub>, Yb<sub>174</sub>, Zn<sub>66</sub>, Zr<sub>90</sub>.

### 3 Caractérisations microscopiques

#### 3.1 Préparation des poudres

La séparation granulométrique a été réalisée par la SARL ERM après un broyage d'une minute dans un broyeur à anneaux et une décarbonatation. La décarbonatation a été réalisée à l'acide chlorhydrique N/2 à chaud puis le matériau est lavé à l'eau. Pour la séparation à 2  $\mu\text{m}$ , la SARL ERM a choisi d'utiliser un dispersant (hexamétaphosphate de sodium) pour pouvoir obtenir un certain rendement par sédimentation et limiter une floculation observée à Poitiers. Les fractions fines sont échangées au calcium de manière traditionnelle. Les poudres sont séchées à 105°C.

Au laboratoire, des décarbonatations ont été conduites avec le protocole suivant : la poudre sèche est introduite dans une poche à dialyse (CelluSep MWCO=3500) qui est ensuite remplie d'eau désionisée. La poche est placée dans un bûcher contenant un acide faible (tampon acide acétique / acétate de sodium). Après l'arrêt de la production de CO<sub>2</sub>, la poche est mise dans de l'eau permutée qui est renouvelée jusqu'à disparition des acétates.

La poche à dialyse issue de la décarbonatation est vidée, rincée et agitée longuement dans un cristalliseur (après une dizaine de seconde dans un bain à ultra-son). La hauteur de surnageant nécessaire est prélevée dans la dispersion après une durée de repos calculée pour une coupure à 2 $\mu\text{m}$  selon la loi de Stokes. L'opération est renouvelée jusqu'à obtention d'un surnageant transparent après passage au bain à ultra-son et repos d'une minute (généralement, deux à trois répétitions suffisent).

#### 3.2 Observations en microscopie optique

Cette technique est utilisée pour étudier les paragenèses minérales : la calcite, le quartz et leur assemblage dans la matrice argileuse. A cette échelle d'observation (millimétrique), il sera possible de visualiser les transformations de la texture et de la porosité. Des assemblages plus complexes comme des zones contenant de la matière organique peuvent être identifiées.

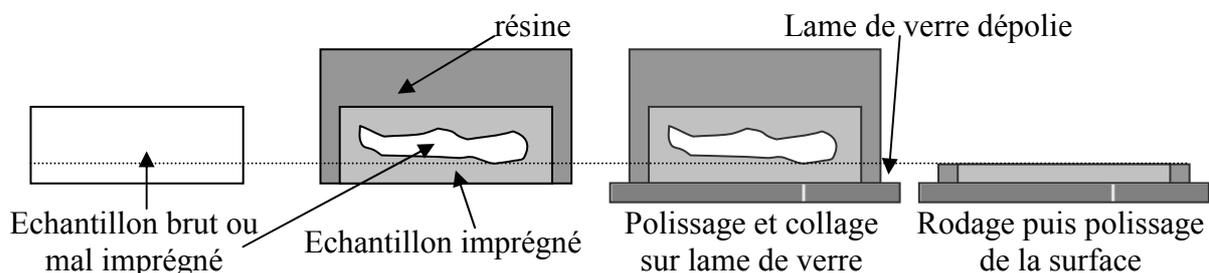


Figure 22 : Protocole de préparation des échantillons pour la microscopie optique et électronique à balayage

Pour les observations en microscopie optique, les échantillons sont d'abord imprégnés dans de la résine très fluide pour assurer leur stabilité aux conditions hydriques du laboratoire et pour les polir. La résine utilisée est l'EPO-TEC® distribuée par Struers. L'imprégnation

commence par la découpe d'un « sucre » dans le morceau d'argilite (Figure 22). Ce sucre fait quelques millimètres d'épaisseur pour pouvoir être assez bien imprégné en profondeur par la résine.

L'imprégnation au goutte à goutte doit être réalisée sous vide (0,33 atm) le plus rapidement possible après la découpe pour éviter la destruction du sucre par déshydratation. En développant la méthode, il a été observé qu'une imprégnation à cœur était impossible du fait de l'impossibilité de mettre au vide trop longtemps les échantillons et de la cimentation de l'argilite qui réduit considérablement la porosité ouverte et le transfert de la résine. Lorsque la polymérisation est atteinte (à froid) le sucre est collé sur une lame de verre. Cette lame de verre permet l'utilisation d'un appareil de polissage Logitech™. Le sucre est rodé jusqu'à ce qu'il fasse de 1 à 2 mm d'épaisseur dans une zone où il est bien imprégné. Le polissage commence ensuite avec de la poudre d'alumine 9µm. La dernière taille de grains d'alumine utilisée est 1 µm et la face polie est plane (écart de 5 à 10 µm entre les extrémités diagonales de la lame). Le polissage est effectué avec de l'huile de silicone très fluide comme lubrifiant (huile Rhodorsil de viscosité 20 cSt). Ses propriétés moléculaires (molécules non polaires) l'empêchent de réagir chimiquement avec l'argilite et d'interagir avec les phases smectites (échange dans l'interfoliaire impossible). Une mauvaise imprégnation et une pollution à l'huile de silicone sont facilement visualisées au microscope optique (la surface n'est pas sèche) ou MEB (par cartographie du silicium).

### 3.3 Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations ont été réalisées sur un microscope Philips XL30 à une tension d'accélération de 15kV pour l'imagerie et de 20kV pour les analyses chimiques EDX sur surface polie. Le calibrage chimique est réalisé plusieurs fois par séance sur une feuille de cuivre collée sur la préparation. Les surfaces polies et les fractures provoquées sont carbonées sous vide.

Cette technique permet de compléter les descriptions obtenues en microscopie optique. L'échelle plus fine (micrométrique) et la possibilité de micro-analyses chimiques permettent de valider les descriptions optiques. Les assemblages de minéraux sont précisés mais la résolution analytique de l'appareil Philips ( $\cong 10$  à  $30 \mu\text{m}^3$ ) est insuffisante pour réaliser des analyses chimiques significatives des matériaux argileux. Les cartographies chimiques permettent de visualiser les transferts de matière. Dans cette étude, cette technique n'a pas apporté de résultat probant pour les phyllosilicates.

### 3.4 Observations en microscopie électronique en transmission (MET)

Ces analyses ont été menées ponctuellement sur des échantillons choisis avec un a priori : Leur représentativité par rapport à l'ensemble des processus de transformation mis en jeu. Cette réserve est propre à cette technique qui est une grande consommatrice de temps, aussi bien pour la préparation que pour l'observation et le traitement des résultats.

Les analyses ont été conduites sur un MET JEOL 2000 FX travaillant à 200kV pour une résolution point par point de 2,7Å. Les observations MET ont été réalisées seulement sur la

fraction fine décarbonatée et échangée au calcium de l'argilite. Cette restriction est motivée par l'impossibilité technique, faute du temps nécessaire, d'analyser la roche pour renforcer les observations en microscopie électronique à balayage. La priorité est mise sur les observations des matériaux argileux illitiques qui sont le constituant majoritaire de l'argilite. Des observations sur lames ultramincées n'ont pas été réalisées du fait d'un problème préparatoire. Les imprégnations de la roche argileuse n'ont pas été suffisantes pour éviter sa destruction durant les découpes.

La technique utilisée est celle du dépôt sur grille. Un aliquote de l'échantillon est dispersé dans de l'eau désionisée. Une goutte de la dispersion est déposée sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre. Le séchage de la préparation est réalisé à l'air dans les conditions du laboratoire sous hotte à flux laminaire. Les analyses chimiques EDX sont réalisées à l'aide d'une diode Si-Li (Oxford Instrument) et une fenêtre SATW de 30 mm<sup>2</sup>. Les spectres sont acquis en une minute pour un temps mort inférieur à 10% et un nombre de coups compris entre 500 et 2000. Le faisceau d'analyse est en mode convergent et la surface analysée n'excède pas un diamètre de 10 nm. Les analyses semi-quantitatives sont calculées à l'aide du programme TEMQUANT-ISIS d'Oxford Instrument.

Pour ces analyses, il a été réalisé le plus souvent possible des séries « photographie, analyses chimiques, diffraction électronique » pour s'assurer d'une bonne identification des phases. La fragilité des particules d'illite sous le faisceau électronique du microscope fait que ce n'est pas toujours possible. Les particules s'amorphisent ou fondent si les réglages pour l'analyse ou la photographie ne sont pas optimisés.

Les analyses chimiques sont regroupées selon la forme et l'épaisseur apparente (densité électronique) des particules. Dans chaque série de particule au même faciès, l'observation des photographies permet souvent de visualiser des impuretés. Celles-ci peuvent expliquer les divergences d'une analyse chimique dans une série. Il peut s'agir de cristaux « étrangers » dont la finesse les rend quasiment invisible : du quartz ou des oxydes de fer, par exemple, sont des sources de surestimation du Si ou Fe. Il est important que la particule analysée semble homogène à l'échelle d'analyse liée à la taille du faisceau électronique. C'est un critère de représentativité des analyses et un moyen de trier des spectres acquis en routine. La combinaison de toutes ces précautions permet d'extraire 10 à 20% de données robustes.

### 3.5 Caractérisations en diffraction des rayons X (DRX)

#### 3.5.1 DRX sur poudre désorientée

Cette technique est utilisée classiquement dans le cadre des études minéralogiques afin d'identifier les différentes phases minérales cristallisées. Par exemple, les minéraux complexes comme les carbonates mixtes de Laumière peuvent être étudiés. Les différentes familles de phyllosilicates sont identifiées par leurs raies de diffraction principales. Les acquisitions ont été menées par la SARL ERM (Poitiers) sur les fractions de roche brute et inférieure à 2µm. L'appareil utilisé est un générateur Siemens Kristalloflex équipé d'un goniomètre vertical D 500. La radiation utilisée est celle du cuivre (40kV, 30 mA, filtre nickel et rayonnement  $K\alpha_{1,2}$ ), le détecteur est un Kevex EDS Si(Li) refroidi par effet Peltier, le pas

est de  $0,05^\circ 2\theta$  (3 s par pas) de 3 à  $65^\circ 2\theta$ . L'appareil est équipé de fentes de Soller avant et arrière, de fentes de divergence et d'antidiffusion de  $1^\circ$  et d'une fente de détecteur de  $0,05^\circ$ . Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon tournant pour minimiser les orientations préférentielles. Le pilotage et l'acquisition sont réalisés par un système DACO-MP (Socabim, Paris). Les méthodes utilisées sont décrites dans le livre assurance qualité de la SARL ERM qui est cité par Sammartino et al. (2003).

Les poudres analysées ont ensuite été renvoyées au laboratoire pour analyses complémentaires (DRX sur lames orientées, spectrométrie infrarouge, capacité d'échange cationique).

### 3.5.2 DRX sur lame orientée

Ces analyses ont été menées dans l'objectif de décrire le plus précisément possible la nature des phyllosilicates. Dans le cadre de cette thèse, il a surtout été fait état de l'étude des illites et des smectites et de leur interstratification. Il s'agit de pouvoir quantifier les variations de proportion de smectites dans les interstratifiés. L'étude a montré que ce n'était pas trivial pour les argilites de Tournemire et de Laumiere. Un développement analytique important a été mené en IRL<sup>7</sup> pour remédier à cette difficulté par une association multi-techniques. Les analyses ont été obtenues au laboratoire sur un diffractomètre Bruker D8, à filament de cuivre (45 kV, 40 mA, filtre Ni, rayonnement  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ), à une résolution de  $0,06^\circ 2\theta$  par pas de 10 secondes entre 2 et  $22^\circ 2\theta$ , fentes de Soller avant et arrière, fentes de divergence et d'anti-diffusion de  $1^\circ$  et fente de détecteur de  $0,6^\circ$ . Le diffractomètre est équipé d'un détecteur à scintillation. Les poudres sont mélangées à de l'éthylène glycol (EG) ou de l'eau désionisée pour des préparations de pâte orientée (Holtzapffel (1985), resp. EG et AD). La préparation est étirée sur un support en polyméthyle méthacrylate à l'aide d'une lame de verre (l'épaisseur est contrôlée par deux bandes adhésives). L'acquisition est réalisée en moins de deux heures pour éviter la désaturation de l'EG. Des essais ont montré que l'emploi de dépôts sur lame de verre était plus complexe à mettre en œuvre mais présentait un plus faible bruit de fond en DRX.

L'estimation de la composition illite-smectite est réalisée en calculant des composantes définies en position et largeur et qui représentent les différentes phases illitiques (interstratifiés illite-smectite, illites faiblement cristallisées et bien cristallisées, resp. I-S, PCI et WCI). En comparant les échantillons, il doit être possible d'identifier leur évolution en fonction de leur distance au basalte. Les paramètres estimés sont des données associées à la cristallinité (largeur des pics) et la proportion d'illite (distance cristallographique). Dans ce mémoire, il ne sera pas fait état de la variabilité des hauteurs des pic ou de leurs aires. En règle générale, la DRX en réflexion est peu appropriée pour réaliser une quantification de phases cristallisées, à plus forte raison des argiles. En particulier, Claret (2001, p. 37) montre que la hauteur des pics de DRX peut ne pas être en rapport proportionnel avec la quantité de phase argileuse illitique. La variation des proportions des autres phases a un effet significatif sur la hauteur des pics des illites. Cet effet s'ajoute aux effets usuels de la DRX, par exemple,

---

<sup>7</sup> Spectrométrie dans l'infrarouge lointain

une orientation préférentielle des particules (artéfact de préparation). Cet effet est intimement lié aux facteurs de forme des particules, ce qui peut engendrer des erreurs importantes. Parallèlement, les substitutions chimiques et la concentration en défaut modulent l'intensité des pics de diffraction.

Pour estimer la variabilité des échantillons d'après la DRX, il a été décidé de travailler selon deux méthodes de décomposition des diffractogrammes décrites ci-dessous. La première méthode, qui utilise les diffractogrammes d'échantillons saturés à l'éthylène glycol, permet d'identifier formellement la présence de smectite par le déplacement des pics de diffraction. La deuxième méthode, qui utilise les diffractogrammes d'échantillons séchés à l'air, permet de calculer des décompositions mieux contraintes en plus d'une stabilité expérimentale plus importante. Cette limite expérimentale est liée à la désaturation de l'éthylène glycol pendant l'analyse DRX.

### **Décomposition des diffractogrammes d'échantillons saturés à l'éthylène glycol**

Cette méthode se base sur les études de Watanabe (1981, 1988). L'estimation de la proportion de smectite est calculée à partir de la mesure de la distance entre deux pics caractéristiques des interstratifiés I-S sur les diffractogrammes EG (Srodon (1980), Reynolds (1980 et 1992)). Ces deux pics correspondent aux plans de diffraction (001)/(002) et (002)/(003), respectivement de l'illite/smectite vers  $9$  et  $17,5^\circ 2\theta$ . La quantité  $\Delta 2\theta^2\theta$ , correspondant à  $^\circ 2\theta(002/003) - ^\circ 2\theta(001/002)$ , est proportionnelle à la proportion d'illite dans l'interstratifié. L'estimation des positions des pics de diffraction est réalisée par un calcul de décomposition car ces pics ne sont jamais résolus.

La décomposition est réalisée selon différentes familles cristallographiques d'interstratifiés illite-smectite à proportion illite/smectite variable. Cette décomposition se base sur la méthode de Lanson (Lanson et Besson (1992), Lanson et Velde (1992), Lanson et Bouchet (1995), Lanson et al. (1998), Bouchet et al. (2000)) avec des composantes gaussiennes. La décomposition est réalisée après soustraction d'un fond lorentzien (Lanson (1997)). La méthode utilisée doit permettre d'estimer la variabilité de  $\Delta 2\theta^2\theta$  selon les échantillons. Cette décomposition est réalisée à l'aide du logiciel Peakfit 4 (SPSS Inc.). Une comparaison des différentes analyses permet d'observer si globalement ces familles sont enrichies en illite ou en smectite ou si de nouvelles phases illitiques ou smectitiques apparaissent.

### **Décomposition des diffractogrammes d'échantillons séchés à l'air**

La seconde méthode se base sur les travaux de Lanson (1990), Lanson et Velde (1992), Lanson (1997) et Lanson et al. (1998). Il est calculé une décomposition des diffractogrammes AD et les différentes positions des composantes des illites (WCI, PCI et I-S) sont présentées en fonction de leur largeur à mi-hauteur (FWHM en  $^\circ 2\theta$  Cu). Le diagramme obtenu permet de visualiser les tendances minéralogiques des échantillons. Il permet, potentiellement, de situer chaque échantillon analysé dans la séquence réactionnelle traditionnelle d'illitisation des argiles gonflantes.

La décomposition s'appuie sur les résultats de Charpentier et Bouchet pour le choix de la composition minéralogique des matériaux argileux illitiques (WCI+PCI+I-S+chlorite) entre 3 et  $8,5^{\circ}2\theta_{Cu}$ . Il est à noter que cette simplification est contraignante et induit une convergence vers une solution unique.

Le traitement numérique est réalisé après conversion du fichier binaire du diffractomètre en fichier ascii (à l'aide de XCH® de Bruker ou du logiciel libre ConvX). L'édition et la manipulation des données sont réalisées avec CrimsonEditor 3.50 (logiciel libre). Les procédures de décomposition sont obtenues sous PeakFit ® (version 4, SPSS Inc.). La validité des résultats est admise après une vérification par comparaison avec les résultats obtenus avec le logiciel libre WinFit de Krumm (Krumm (1994)). Le logiciel WinFit permet de travailler sur des diffractogrammes  $K\alpha_1+K\alpha_2$ . Ceci permet de vérifier que la suppression logicielle de la raie  $K\alpha_2$  avec Eva ® (Bruker) avant décomposition n'induit pas de biais.

### 3.5.3 DRX en transmission sur l'échantillon de référence de Tournemire

Cette technique a été réalisée de manière très ponctuelle pour valider l'identification des pics de diffraction liés aux espèces illitiques. Ceci a permis de proposer une analyse des polytypes des minéraux illitiques de la référence de Tournemire, ce qui était beaucoup plus complexe en MET. Le montage en transmission permet d'obtenir des diffractogrammes dont la mesure des intensités relatives des pics est plus fiable que pour une méthode classique de DRX en réflexion. La raison est un meilleur contrôle de la désorientation des particules ainsi que l'invariance du volume de matériau analysé en fonction de la distance cristallographique. L'analyse a été conduite par le Dr Lantenois de l'Université d'Orléans. L'appareil est composé d'un générateur de rayons X (tube équipé d'une anticathode de cobalt,  $CoK\alpha$ ), d'un monochromateur avant, d'un goniomètre à axe vertical et d'un détecteur courbe à gaz (argon/éthane) INEL CPS 120. Les échantillons en poudre sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de diamètre 0.5 mm. Le capillaire est fixé sur un axe rotatif permettant d'éliminer les effets d'orientation des particules. La puissance du tube est fixée à 1.2 kW (35kV, 35mA). Le pas de temps est fixé à  $0,03^{\circ}2\theta_{Co}$  pour 1s. par pas.

### 3.5.4 Intercalation de la kaolinite au diméthyl sulfoxyde (DMSO)

Cette technique a été réalisée pour valider l'identification de la chlorite car le test classique de chauffage à  $300^{\circ}C$  peut être perturbé par une réhydratation partielle des smectites durant l'acquisition DRX. Des traitements chimiques spécifiques sont mis en œuvre afin de s'assurer que le pic DRX situé vers  $7\text{Å}$  est bien en partie celui d'une chlorite. Ceci permet par la suite de comparer les intensités des pics à 14 et  $7\text{Å}$  de la chlorite. Pour cela, l'intercalation de la kaolinite par du diméthyl sulfoxyde (DMSO) est réalisée afin de supprimer l'interférence des pics de la kaolinite et de la chlorite vers  $7\text{Å}$ . La poudre est dispersée dans un mélange de DMSO (90%) et d'eau désionisée. Les dispersions sont chauffées à  $60^{\circ}C$  durant 6 heures dans des autoclaves en téflon et centrifugés à  $7000\text{ tours.min}^{-1}$  dans des tubes en téflon<sup>8</sup>. Les

---

<sup>8</sup> D'autres matériaux comme le polysulfone ou le verre n'ont pas résisté au DMSO pendant le chauffage ou la centrifugation

poudres sont séchées à l'air et rapidement analysées en DRX (poudre désorientée). Cette procédure et la discussion des résultats de DRX et d'IRTF sont issus des travaux de Jackson et Abdel-Kader (1978), Michaelian et al. (1998) et Gardolinski et al. (2000).

### 3.6 Caractérisations en spectrométrie infrarouge (IR proche, IR moyen : IRM, IR lointain : IRL)

#### 3.6.1 Domaine infrarouge moyen (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ )

##### **IRTF sur la roche totale et la fraction fine**

L'analyse en spectrométrie infrarouge s'intéresse à l'identification des phases minérales cristallisées et amorphes. Elle permet d'identifier les minéraux secondaires comme la calcite et le quartz. Ces espèces peuvent être dosées à partir de droites d'étalonnage réalisées avec des composés purs. La kaolinite est détectable à partir de quelques % et sa variation peut-être précisément quantifier (3 à 4 % d'incertitude pour les quantités supérieures à 10%). La calcite est quantifiable dans la même échelle de valeur. Sa détection est moins complexe que la kaolinite du fait de pics plus fins et plus nombreux à ne pas interférer avec ceux d'autres phases. En outre, lors de l'étude des phyllosilicates, cette technique apporte des précisions que la DRX ne peut percevoir directement : la chimie de coordination des cations.

Les analyses en infrarouge ont été obtenues au laboratoire sur un Thermo Nicolet Nexus équipé d'une source Ever-Glo et d'un détecteur DTGS. L'appareil est purgé à l'air sec et décarbonaté. La séparatrice est en KBr. Les spectres sont acquis à une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$  avec une moyenne de 100 scans pour une vitesse de miroir égale à 0,31  $\text{m.s}^{-1}$ . La résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$  est choisie pour permettre des décompositions dans des zones où les bandes sont parfois non résolues. La variation de la vitesse du miroir de l'interféromètre fait varier la vitesse de balayage des spectres et peut être adaptée pour minimiser un « bruit de fond ».

La technique utilisée pour la préparation des échantillons d'IRL et d'IRM est la réalisation de pastilles par pressage avec un diluant adapté au domaine spectral. Pour les analyses IRL, les pastilles sont fabriquées en ajoutant 10 mg d'échantillon à 20 mg de polyéthylène en poudre. Les mélanges sont pressés pendant 30 s à 380 MPa puis 30 s à 600 MPa. Pour les analyses IRM, les pastilles sont fabriquées en ajoutant 2 mg d'échantillon à 198 mg de KBr. Les mélanges sont pressés pendant 30 s à 380 MPa puis 1 min à 600 MPa.

##### **Dosage de la capacité d'échange smectitique : saturation au chlorure de tétraméthyl ammonium (TMA)**

Cette technique est appliquée en renfort des mesures de teneur en eau et de CEC qui sont trop sensibles, pour cette étude, aux échangeurs cationiques différents des smectites. Elle est utilisée pour identifier la nature de la phase smectitique et pour valider les variations de quantité de smectite observées en infrarouge lointain et en DRX.

La méthode utilisée est issue des travaux de Stevens et Anderson (1996) et Vahedi-Faridi et Guggenheim (1997). Cette technique est appliquée pour réaliser deux mesures utilisant le

TMA comme sonde spectroscopique. Une mesure du nombre d'onde du TMA en interfoliaire permet de visualiser l'action de la charge structurale de l'argile sur les molécules de TMA. Cette mesure permet de distinguer une beidellite ou une montmorillonite ( $1488\text{ cm}^{-1}$ ) d'une vermiculite ( $1484\text{ cm}^{-1}$ ). Une mesure de l'absorbance calculée par rapport à un blanc de KBr pur permet d'évaluer la quantité de TMA échangé et d'estimer la quantité de smectite.

Les poudres sont dispersées dans une solution d'éthanol contenant  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  de tétraméthyl ammonium durant 12 heures. Après centrifugation à  $7000\text{ tours.min}^{-1}$  et extraction du surnageant, les poudres sont redispersées dans la solution alcoolique de TMA. Après la double répétition du traitement, le TMA en excès est extrait par trois lavages à l'éthanol pur. L'absence de TMA dans le surnageant du dernier rinçage est confirmée en IRTF.

Une autre technique de quantification de la capacité d'échange cationique et de la charge smectitique a été choisie : la saturation au  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ces expériences n'ont pas donné de résultats exploitables. Il n'a pas été possible d'éliminer par des lavages répétés le  $\text{NH}_4$  adsorbé à la surface des particules. Ceci a été la cause d'un échange  $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$  à l'interface KBr/particules, qui a eu pour conséquence la formation d'espèces  $\text{NH}_4\text{Br}$  qui interfèrent avec la mesure infrarouge des groupements  $\text{NH}_4$ . Cette particularité montre que les particules argileuses expriment une charge surfacique importante.

### **Chimie de coordination des cations octaédriques**

L'information est accessible par décomposition des spectres acquis en IRM. Le domaine spectral étudié est celui des vibrations des hydroxyles octaédriques à l'intérieur de la particule et dirigés vers l'interfoliaire ( $3800$  à  $3400\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre est décomposé en négligeant l'absorbance des chlorites. Cette approximation est réalisée à partir des observations en DRX qui montrent qu'elle est en faible quantité.

Les spectres utilisés sont ceux réalisés lors des expériences de transmission sur des pastilles de KBr étuvées à  $105^\circ\text{C}$  durant 24 heures. Malgré les précautions analytiques (étuvage et cellule d'analyse purgée à l'air sec), la préparation au KBr influence très fortement les vibrations de l'eau (le KBr est hygroscopique). La vibration de l'eau du KBr est encore visible après le séchage et reste assez constante pour toutes les expériences. Cette bande de l'eau vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  est donc fixée à la position du maximum d'absorbance durant le calcul de décomposition. La bande de l'eau vers  $3280\text{ cm}^{-1}$  visible sur les spectres d'échantillons non chauffés et qui est l'harmonique de la bande vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  décroît du fait du chauffage à  $105^\circ\text{C}$ , ceci permet de l'éliminer du calcul. Les composantes des phases illitiques et kaolinite sont définies préliminairement à partir des données de la littérature (Besson et Drits (1997), Post et Noble (1993), Van Der Marel et Beutelspacher (1976), Farmer (1974)) en prenant le nombre minimum de composantes. La décomposition débute par l'ajout des composantes liées à la kaolinite (vers  $3698$ ,  $3669$ ,  $3654$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci est réalisé en tenant compte des largeurs et des intensités relatives des pics de la kaolinite.

Pour les échantillons de Laumière, et pour obtenir une décomposition univoque, il a été décidé de considérer que les paramètres des pics de la kaolinite ne varient pas entre l'échantillon de référence de Tournemire et ceux de Laumière. Ainsi, les paramètres

spectrométriques de la kaolinite de l'échantillon de référence de Tournemire sont directement introduits dans le calcul des spectres de Laumière.

Il existe des limites à cette approche. Les bandes liées à l'aluminium sont plus intenses, à concentrations égales, que celles liées au magnésium et au fer (forte différence de coefficient d'absorption moléculaire). De plus, dans le cas de smectites trioctaédriques (saponites par exemple), les orientations préférentielles du groupement OH sont limitées autour de la perpendiculaire à (a,b). Ceci a pour effet que les vibrations de ces groupements forment des bandes infrarouges étroites. Ces bandes sont difficilement discernables dans le massif formé par la vibration des OH des liaisons Al-Al-OH d'une smectite dioctaédrique par exemple.

### **Les états de l'eau dans les illite-smectite : déshydratation de films orientés**

Cette technique a été mise en œuvre pour palier à l'utilisation de KBr en spectrométrie infrarouge moyen. Le KBr est hygroscopique et son hydratation interfère avec les bandes d'absorption des liaisons chimiques contenant du magnésium et du fer (principalement le fer) vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Dans le même temps, il est impossible d'étudier les vibrations des molécules d'eau dans les phyllosilicates quand d'autres phases sont hydratées. Cette mesure est riche d'enseignement sur la stabilité, en terme de déshydratation ou de capacité de gonflement, des phases argileuses en contexte de chauffage. Une technique n'utilisant pas de KBr en transmission a été développée. La technique est différente de celle de Pelletier et al. (1997) qui est réalisée dans des conditions statiques. La mesure est réalisée en dynamique et permet d'observer en fonction du temps une distribution des vibrations de l'eau qui évolue en fonction de la présence des smectites et des illites soumises à une déshydratation à  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ . Ceci permet d'observer un ordre apparent dans les départs d'eau. Cependant, rien ne prouve qu'il n'y ait pas d'échange d'eau entre les deux phases : illites et smectites. Il est ensuite fait des hypothèses sur les porteurs des molécules d'eau. Cette identification est réalisée à partir d'analyses de minéraux de référence (smectites, illites). Dans cette étude, il n'a pas été fait d'estimation de la vitesse de séchage car les coefficients d'absorption moléculaire de l'eau pour une smectite ou une illite ne sont pas mesurés. Dans cette étude, nous nous sommes attachés à mesurer la fréquence de vibration des molécules d'eau qui renseigne sur leur « état de fixation » dans l'interfoliaire et donc sur leur stabilité à une déshydratation liée au chauffage.

La spectrométrie infrarouge est réalisée pendant le séchage de films d'argilite. Cette mesure est complexe à mener en routine et n'a pas été appliquée sur tous les échantillons. Pour ce faire, 20 mg de poudre (fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$  et saturée au calcium) est dispersée dans 1 mL d'eau désionisée puis sédimentée sur une fenêtre en ZnSe circulaire (2 mm d'épaisseur). Le ZnSe est transparent en infrarouge au-dessus de  $1000\text{cm}^{-1}$ . L'analyse commence lorsque le dépôt est suffisamment sec pour que la fenêtre soit mise perpendiculairement au faisceau IR. Chaque spectre est acquis à une résolution de  $1\text{cm}^{-1}$  et moyenné sur 5 scans. La mesure est répétée toutes les 25 secondes et comparée à celle de la fenêtre nue.

Pour le traitement numérique, l'échantillon est ensuite laissé plusieurs heures dans la cellule d'analyse ( $0,5\% \text{ HR}$ ,  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ). Ceci permet de stabiliser la préparation et d'obtenir un spectre représentatif de l'échantillon sec dans ces conditions. Celui-ci est réalisé à un état hydrique

inconnu (en terme de teneur en eau de l'échantillon) mais que l'on sait correspondre à une contrainte hydrique extérieure fixée : l'atmosphère de la cellule d'analyse qui est purgée en continu. On obtient ainsi une série de spectres où l'absorbance des molécules d'eau varient en fonction de l'ordre des dépôts. Cet ordre est lié à l'énergie de fixation des molécules d'eau. Les molécules d'eau qui s'échappent les premières, les moins fixées au phyllosilicates, sont à plus forts nombres d'onde. Cette technique permet de visualiser directement la différence d'énergie associée à la liaison de l'eau entre une smectite et une illite-smectite et de montrer les variations de la charge surfacique apparente dans l'interfoliaire d'un phyllosilicate TOT.

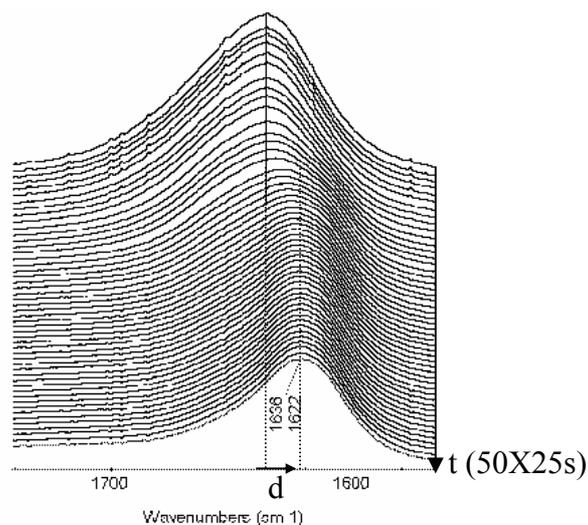


Figure 23 : zone de vibration de l'eau, les spectres du séchage d'un film de smectite (la montmorillonite orduartikli), en bas, le spectre après une nuit à 0,5% HR, de haut en bas, les spectres des différents états des molécules d'eau et le déplacement «d» vers les faibles nombres d'onde.

### 3.6.2 Domaine infrarouge proche ( $\lambda > 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) et moyen en réflexion diffuse

La méthode expérimentale de réflexion diffuse permet de s'affranchir de l'utilisation du KBr puisque les échantillons sont analysés purs. Elle devait permettre de réaliser des dosages plus fiables du fait de l'absence de KBr et d'eau qu'il est toujours délicat à prendre en compte. Le domaine intéressant pour les argiles brutes ou traitées (TMA,  $\text{NH}_4$ , DMSO) est entre 1700 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes heurtés à des phénomènes de réflexion parasite liés à une granulométrie trop importante des particules malgré des broyages vigoureux. Des essais de dilution dans une matrice non hygroscopique et de signal infrarouge simple (oxyde de titane pulvérulent) ainsi que des étalonnages internes (hexacyanoferrate de potassium) n'ont pas permis d'aller plus loin dans l'utilisation de cette technique. La réflexion diffuse a donc été utilisée en support de la spectrométrie infrarouge en transmission pour valider des identifications de phases minérales argileuses (kaolinite et illites vers 4000-5000  $\text{cm}^{-1}$ ).

La technique de réflexion diffuse est assez comparable à celle de la transmission. Le faisceau infrarouge est dévié vers la surface de l'échantillon en poudre. Sur une certaine épaisseur, le

rayonnement interagit avec la matière par absorption. Le rayonnement est ensuite diffusé vers l'extérieur de l'échantillon et mesuré par le détecteur. Le spectre est obtenu dans une échelle de réflectance qu'il est possible de recalculer en terme d'absorption (formalisme de Kubelka et Munk).

### 3.6.3 Domaine infrarouge lointain (400-50 $\text{cm}^{-1}$ )

Des études ont été menées sur les micas et les illites (Prost et Laperche (1990), Schroeder (1990), Schroeder (1992), Diaz (1999), Diaz et al. (2000)). Ces études montrent que la spectroscopie dans l'infrarouge lointain permet l'observation des vibrations des liaisons O-K des argiles 2 : 1 pour les déficits de charge importants. Ces auteurs définissent les modes de vibration du réseau cristallin entre le potassium fixé et les six oxygènes de la cavité di-trigonale. C'est le cas des micas, des illites vraies et des phases dites interstratifiées illite-smectite. Les travaux de Prost et Laperche (1990) et Schroeder (1990) sur l'identification des bandes d'absorption entre 150 et 75  $\text{cm}^{-1}$ , et les travaux de Laperche (1991) et Diaz et al. (2002) sur des séries d'interstratifiés illite-smectite leur ont permis d'identifier les trois bandes caractéristiques des I-S (vers 90, 107 et 130  $\text{cm}^{-1}$ ). A partir de la description cristallographique utilisée pour la DRX, il est possible de discuter d'un traitement numérique possible des données d'IRL.

Diaz et al. (2002) ont indexé et identifié les différentes bandes d'absorption. Les bandes les plus intéressantes sont à environ 90 (mode A) et 107  $\text{cm}^{-1}$  (mode B). Elles correspondent toutes deux à des vibrations intramoléculaires des feuilletts illitiques et sont associées aux sites du potassium fixé (difficilement échangeable) de l'interfoliaire. Le mode B ne varie pas en fonction de la proportion d'illite dans les I-S. Le mode A est constant vers 85  $\text{cm}^{-1}$  pour les I-S contenant jusqu'à 70 % d'illite. A partir de 70 % d'illite, le nombre d'onde du mode A augmente jusqu'à 100 % d'illite où il est confondu avec le mode B. Ceci montre qu'il est possible d'identifier et de suivre l'évolution d'une série de matériaux de type illite-smectite riche en illite.

Cette spectrométrie est appliquée aux matériaux argileux de Tournemire et de Laumiere. Pour ce faire, on réalise un calcul de décomposition dans lequel la composition minéralogique utilisée pour la décomposition des diffractogrammes est adaptée pour l'intégrer au traitement des spectres d'IRL. On considère donc la présence d'illite-smectites se composant d'I-S assez riche en smectite, d'illite faiblement cristallisée (riche en illite) et d'illites bien cristallisées. D'après les travaux de Diaz (Diaz et al. (2002)), on admet que la bande vers 130  $\text{cm}^{-1}$  (mode C) n'évolue que trop peu pour être sensible. De plus, d'après les résultats obtenus sur les échantillons de Laumiere ou de Tournemire (à voir dans les résultats), la bande vers 107  $\text{cm}^{-1}$ , n'évolue que très peu. Ceci permet de faire l'hypothèse d'une variation faible de chimie (Schroeder (1990)). En considérant les remarques de Diaz concernant les largeurs à mi-hauteur maximales des bandes du mode A, il semble que l'épaulement large vers 90  $\text{cm}^{-1}$  soit le résultat de la composition de deux bandes distinctes. D'après Diaz (2002), seule la bande vers 90  $\text{cm}^{-1}$  varie selon la quantité de smectite et d'illite dans les I-S. On considère les résultats de DRX sur la présence d'I-S plus riche en smectite et le fait que ces phases ont théoriquement un mode A invariant à 85  $\text{cm}^{-1}$  jusqu'à 70% d'illite. Ceci permet de définir que l'épaulement vers 90  $\text{cm}^{-1}$  est le résultat de la composition du mode A des I-S riches en

smectite (fixé à  $85 \text{ cm}^{-1}$ ) et du mode A des illites faiblement cristallisées et dont la valeur varie en fonction de la quantité de feuillets illitiques consécutifs.

Les intensités des bandes d'absorption ne sont pas prises en compte par la suite puisque la loi de Beer-Lambert n'est pas respectée (pas d'acquisition sur des pastilles dans lesquelles sont fortement dilués les échantillons et qui sont « comparés » à un blanc pur). Les spectres d'IRL sont ainsi décomposés à l'aide de quatre bandes qui correspondent aux trois modes de vibration du potassium et du mode fixé à  $85 \text{ cm}^{-1}$  des I-S contenant une proportion d'illite d'environ 70%.

Pour l'IRL, les spectres ont été réalisés sur le même appareil que pour l'IRM. La différence est que la séparatrice est une Solid-Substrate (fenêtre Thermonicolet en polyéthylène) et que l'on filtre le rayonnement incident avec une feuille en polyéthylène. Les spectres sont acquis avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  avec une moyenne de 100 scans pour une vitesse de miroir de  $0,15$  à  $1,26 \text{ m.s}^{-1}$ . Des essais ont montré que l'IRL sur films orientés était possible et plus stable durant l'analyse. Les films ont été obtenus en filtrant des dispersions (poudre + eau) sur des filtres en ester de cellulose. La vérification des nombres d'onde et leur reproductibilité ont été vérifiées sur une céladonite obtenue auprès d'O. Grauby (CRMC2, Marseille) et une biotite (Ward's) par rapport à la bibliographie (Prost et Laperche (1990) pour la biotite et Schroeder (1990) pour la céladonite et la biotite).

## 4 Définition d'un outil permettant la description d'un « état d'illitisation »

### 4.1 Introduction

En accord avec la littérature concernant les méthodes de décomposition des diagrammes de DRX et de leur utilisation, il ressort que l'incertitude associée à la proportion d'illite dans les I-S est de l'ordre de 5%. Dans le cadre de notre étude, il semble que les évolutions observées soient du même ordre de grandeur. Ceci est d'autant plus vrai que les échantillons de référence de Tournemire contiennent des I-S très riches en illite. Il semble donc que l'utilisation directe de ces paramètres soit dangereuse sans définition précise des limites. L'absence de réponse propre des DRX peut être attribuée soit à la limite intrinsèque de la méthode soit aux échantillons eux-mêmes. On doit donc tout d'abord considérer les limites expérimentales de la technique puis définir les limites liées à la particularité des matériaux de la zone explorée du bassin sédimentaire affleurant à Laumiere.

#### 4.1.1 Limites expérimentales de la méthode

Les diffractogrammes ont été obtenus dans des conditions hydriques non contrôlées. Les séries de préparation ont été séchées à l'air dans l'ambiance du laboratoire. L'acquisition est réalisée dans les mêmes conditions. La saturation préliminaire au calcium permet d'amortir les variations des distances cristallographiques des composantes smectitiques liées à une variation d'humidité. Mais ceci ne permet pas complètement de s'affranchir de la présence de composantes smectites à 1 ou 2 couches d'eau interfoliaire. Cette méconnaissance ne permet pas de contraindre assez le modèle utilisé et la description en terme de distance cristallographique des I-S les plus riches en smectite est discutable. De plus, la SARL ERM a choisi d'utiliser un dispersant sodique pour faire la séparation à 2 $\mu$ m. Ce dispersant pourrait avoir réagi avec les I-S par un échange cationique Ca-Na (Bouchet, communication personnelle). Il se peut donc qu'un décalage vers 12,4 Å (distance 001 des smectites Na) des distances des composantes smectitiques Ca (14-15 Å) des I-S soit aléatoirement présent. Cet effet s'ajoute au fait que les distances 00l des smectites Na sont plus sensibles à l'humidité ambiante et sont donc moins contrôlables. Cette limitation est d'autant plus forte que la phase I-S est riche en smectite. Dans l'impossibilité de réaliser un contrôle de l'humidité ambiante durant la DRX au laboratoire, ni de refaire une séparation à 2 $\mu$ m sans dispersant sur la totalité des échantillons et de reprendre leur étude DRX à partir de la roche totale en désorientée, il a été décidé de continuer à étudier les échantillons en prenant en compte la présence potentielle de cet artefact.

#### 4.1.2 Typicité des matériaux de Tournemire et Laumiere

A la lecture des données lithologiques de l'étude de Sibai et al. (1993), il est visible que le bassin sédimentaire est très hétérogène verticalement. Le Toarcien est délimité par des niveaux calcaires et dolomitiques. Il s'appuie sur une couche de schistes carton et des marnes bitumineuses et est recouvert d'un niveau fortement micacé. Ceci est contraire à l'idée de la diagenèse d'un bassin initialement homogène et qui aurait évolué vers des espèces micacées (voire chloriteuses) en profondeur. A l'échelle métrique, de minces bancs de calcaire sont

présents à l'intérieur du Toarcien. Les phénomènes de sédimentation dont les sources d'approvisionnement ont visiblement évolué sont l'une des causes de la complexité verticale du bassin de Tournemire. La présence de micas hérités de la sédimentation rend donc difficile la description cristallographique par DRX des I-S pour suivre leur illitisation. En effet, il sera difficile de déterminer l'évolution de la composition en illites bien cristallisées si les échantillons contiennent une proportion initiale inconnue de phase micacée apparaissant dans la même zone sur le diagramme de diffraction (pic fin à 10 Å).

Il semble donc légitime d'identifier les paramètres issus de la décomposition des diffractogrammes qui sont robustes pour la définition et l'utilisation d'un « état d'illitisation ». Ici, le paramètre qui semble le mieux contraint est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic des illites faiblement cristallisées. Les I-S plus riches en smectite et les illites bien cristallisées sont rejetés pour les raisons précédemment présentées. La distance cristallographique des illites faiblement cristallisée (PCI) n'est pas non plus utilisée car elle dépend de l'invariance de l'alignement du diffractomètre. Il faudrait dans ce cas, décomposer la zone vers  $17-19^\circ 2\theta$  Cu et calculer  $\Delta^\circ 2\theta$  003/002, ce qui est complexe en présence d'I-S (AD) ou de chlorite. Les I-S plus riches en smectite ne sont pas, dans ce cas, assez distincts des PCI. En l'état, la largeur à mi-hauteur des pics des PCI est une donnée qui semble évoluer significativement sur l'ensemble des échantillons.

La modélisation des diagrammes avec une méthode s'appuyant sur les travaux de Claret (2001) pourrait apporter plus de robustesse. Mais Claret (2001) montre qu'il est impossible de faire une description univoque du caractère sédimentaire ou diagénétique du bassin présent à Bure en Haute Marne (Callovo-Oxfordien). Il est donc clair que cette méthode, bien que beaucoup plus précise, n'aurait peut-être pas permis d'aller encore plus loin, c'est à dire, détecter des variations liées à l'intrusion basaltique dans un milieu affecté par la sédimentation et l'impact météorique.

#### 4.2 Définition de la méthode et sa validation

Pour les raisons présentées précédemment, il est choisi de décrire un « état d'illitisation » par deux paramètres issus des expériences de DRX et d'IRL plutôt que de risquer des erreurs d'appréciation en définissant des proportions absolues d'illite. Ces deux paramètres caractérisent seulement les illites faiblement cristallisées (PCI). Ces paramètres sont le FWHM et le nombre d'onde du mode A des PCI.

On fait l'hypothèse que si un matériau argileux contenant des I-S, des PCI et des WCI subit une illitisation alors ce phénomène sera répercuté, au moins, dans les paramètres cristallographiques des PCI. Ce qui est parfaitement envisageable lorsque l'on étudie les transitoires décrits par Lanson et le passage  $S \rightarrow I-S \rightarrow PCI \rightarrow WCI$ . Il convient maintenant de s'assurer que cette méthode de description est suffisamment robuste malgré la diminution du nombre de paramètres descriptifs.

Pour cela, il a été décidé d'utiliser une série d'échantillon étudié par ailleurs et qui seraient susceptibles d'apporter une réponse franche avant d'appliquer la méthode à l'étude de Laumière et Tournemire.

#### 4.2.1 Forages pétroliers

Parmi les échantillonnages susceptibles d'être utilisés comme outils pour valider la méthode, ceux issus des forages pétroliers présentent un intérêt certain. Il est identifié une série d'échantillon étudiée dans les années 1960-70. Les études historiques de la diagénèse ont été réalisées sur des séries d'échantillon prélevées sur de longs intervalles et jusqu'à des profondeurs très importantes (jusqu'à 5000 m). L'intérêt était d'obtenir une variabilité importante entre les échantillons et d'observer directement l'effet temps-pression-température sur les matériaux argileux. La série de Logbaba (bassin de Douala au Cameroun), étudiée par Dunoyer de Segonzac en 1969 est intéressante car il a été montré que le bassin était initialement homogène avant sa diagénèse. Les variations observées sont donc dues seulement à cette transformation minéralogique. Ce qui est très différent du contexte de Tournemire.

Dans le cadre de cette étude, des échantillons représentatifs de la série de Logbaba (Douala, Cameroun) ont été obtenus auprès de Mme M. Vandembroucke de l'Institut Français du Pétrole (Rueil Malmaison). Les échantillons ont été prélevés par l'intermédiaire de carottages profonds. Leur analyse pétrographique a montré la régularité des conditions sédimentologiques initiales de formation du bassin (Dunoyer de Segonzac 1969). L'invariance des sources d'alimentation et des conditions d'altération du bassin de Douala est validée par la constance du quartz et des feldspaths. Les minéraux ont été cimentés par des argiles (deux tiers supérieurs) et de la calcite (zones profondes) durant la compaction liée à l'enfouissement. Les micas détritiques (muscovite et biotite) qui étaient en proportions constantes à l'origine ont été dégradés au fur et à mesure de l'enfouissement.

Le lithofaciès des échantillons est très constant, les matériaux sont composés d'argilites grises-noires feuilletés, plus ou moins chargées de silt, de fins micas, de pyrite, de marnes. La composition des matériaux argileux est décrite en 1969 par Dunoyer de Segonzac, elle peut être résumée de la manière suivante :

la montmorillonite : elle est observée en haut du forage (entre -900 et -1200 m) et disparaît entre -1400 et -1500 m.

les interstratifiés gonflants : ils sont présents à partir de -1200 m en remplacement de la montmorillonite. Il semble que la transition montmorillonite-illite soit continue par l'intermédiaire d'une interstratification de plus en plus illitiques en fonction de la profondeur. Ils sont dioctaédriques puisque la raie (060) est voisine de 1,50 Å en DRX.

l'illite : son étude a été réalisée à l'aide de la mesure de la « cristallinité de l'illite » (méthode de Weaver et Kubler). Cette technique empirique est soumise aux artéfacts de la présence d'interstratifiés illite-smectite, comme signalé par Dunoyer de Segonzac.

la chlorite : elle est irrégulièrement présente en haut de la série où elle est instable au chauffage. L'augmentation de sa quantité et de sa stabilité au chauffage est liée à la profondeur. Son augmentation en profondeur est liée à une interstratification avec de la vermiculite.

la kaolinite et la dickite : elles sont présentes en haut des forages et disparaissent entre -1900 et -2000 m.

Remarques :

La caractérisation de la smectite n'a pas été réalisée à l'aide d'un test d'Hoffmann et Klemen qui n'était pas utilisé en routine à cette époque. La localisation du déficit de charge est donc considérée comme seulement octaédrique (définissant une montmorillonite). La présence de beidellite n'est pas exclue et demanderait à être validée car ces deux smectites présentent des réponses DRX comparables.

Les échantillons caractérisés dans cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Les échantillons de Douala

Dénomination IFP	Lieu du forage	Nom du forage	Profondeur de prélèvement (m)	Dénomination CEALMTE
22289	Logbaba	102	774	EK04-001
22290	Logbaba	103	1250	EK04-002
12919	Logbaba	103	1945	EK04-003
12931	Logbaba	103	2377	EK04-004
13893	Logbaba	104	2975	EK04-005
13384	Logbaba	104	3584	EK04-006
13386	Logbaba	104	3955	EK04-007

Remarque : l'échantillon le plus proche de la surface n'est pas intégré à l'étude finale DRX-IRL car son niveau d'illitisation trop faible est incompatible avec la définition de la méthode.

#### 4.2.2 Validation de la méthode

Les analyses en DRX et en IRL sur les fractions fines extraites ( $\varnothing < 2\mu\text{m}$ ) des échantillons décarbonatés et échangés au calcium sont effectuées pour observer la variation de l'interstratification illite-smectite à l'aide de la méthode précédemment décrite.

Les diffractogrammes ainsi que les spectres IRL montrent une variabilité importante. Les diagrammes de DRX sont en accord avec l'identification de Dunoyer de Segonzac. Les interstratifiés illite-smectite sont visibles vers 11,5 Å puis les interstratifiés vermiculite-chlorite vers 30 Å. La variation de la proportion de smectite dans les interstratifiés est visible par le déplacement vers 10 Å de la raie à 11,5 Å (Figure 24). Sur les diffractogrammes, la chlorite et la kaolinite sont bien visibles. La variation de leur intensité est fidèle à la description de Dunoyer de Segonzac : diminution de la quantité de kaolinite et augmentation de la chlorite en profondeur.

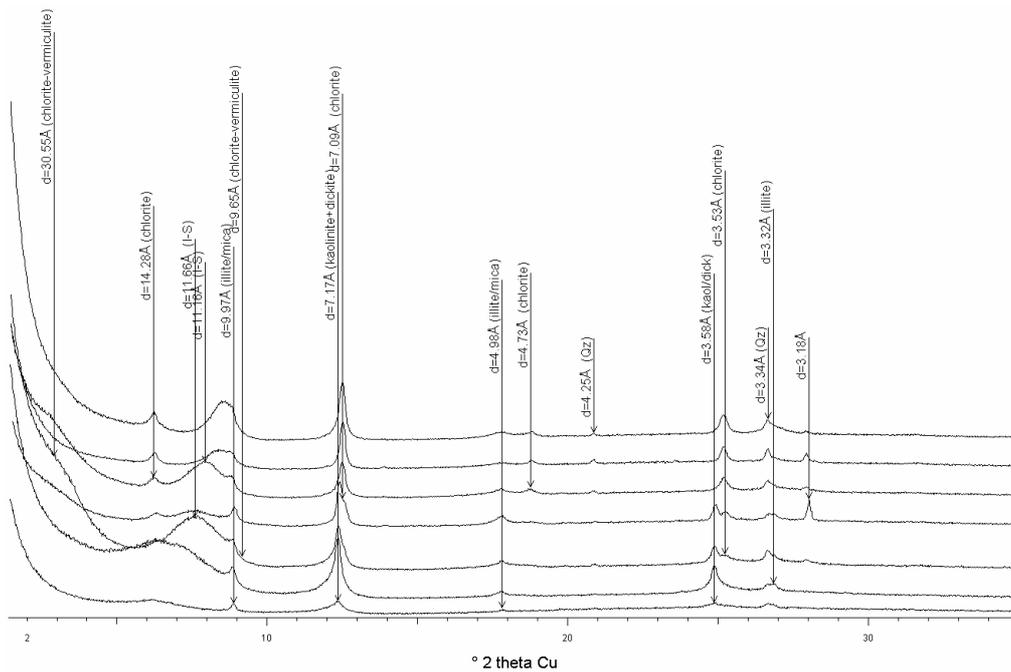


Figure 24 : Diffractogrammes des échantillons 2µm-Ca-AD de Logbaba : de bas en haut : 774, 1250, 1945, 2377, 2975, 3584, 3955 m.

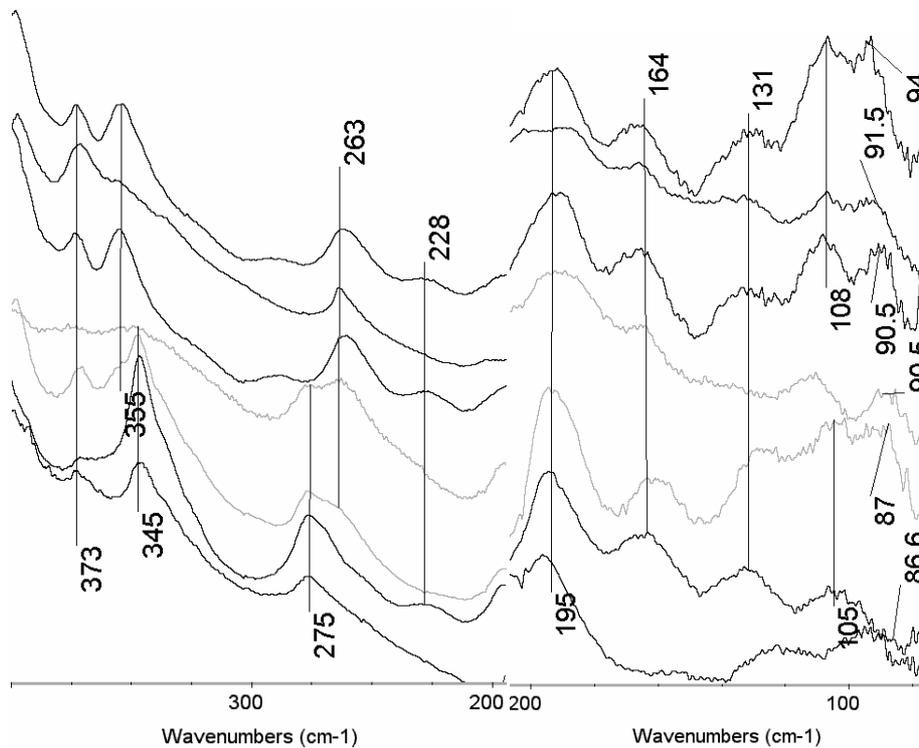


Figure 25 : Spectres IRL entre 400 et 200  $\text{cm}^{-1}$  (A) et entre 50 et 200  $\text{cm}^{-1}$  (B) de la série de Logbaba : de bas en haut : 774, 1250, 1945, 2377, 2975, 3584, 3955 m.

En IRL en transmission, la préparation de fine lame orientée permet d'observer les vibrations moléculaires du réseau des phyllosilicates (Figure 25-A et -B). Le passage d'un matériau majoritairement composé d'illite-smectite vers un matériau composé de chlorite est directement visible par la variation relative de quatre bandes d'absorption. Plus précisément, le caractère illite-smectite (et kaolinite) est visible par des bandes à 275 et 345  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la chlorite est visible à 263 et 355  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 195  $\text{cm}^{-1}$  correspond au caractère alumineux de la couche tétraédrique (Velde, 1985), sa variation n'est pas liée à la profondeur. Cette substitution Al-Si correspond peut-être à des argiles de type beidellite plutôt qu'aux montmorillonites identifiées par Dunoyer de Segonzac.

La série de Logbaba est utilisée pour valider la méthode. Pour cela, les diagrammes de DRX sont décomposés avec les phases minérales suivantes : kaolinite / smectite / I-S / PCI / WCI / vermiculite (V) / chlorite (C) / C-V (Figure 26).

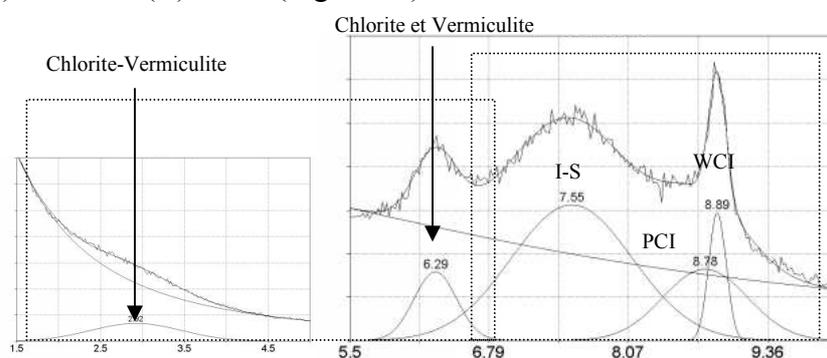


Figure 26 : Exemple de décomposition d'un diffractogramme d'un échantillon 2 $\mu\text{m}$ -Ca-AD de la série de Logbaba (échantillon EK04-004)

Les phases illitiques seules sont représentée dans un diagramme d (Å) vs FWHM ( $^{\circ}2\theta$ ) (Figure 27).

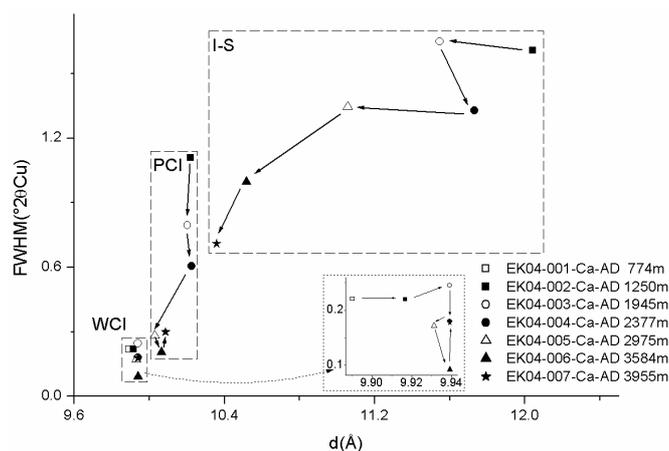


Figure 27 : résultat de la décomposition des diffractogrammes d'échantillons 2 $\mu\text{m}$ -Ca-AD de la série de Logbaba

La variation du FWHM des PCI est représentée en fonction de la profondeur de prélèvement (Figure 28). Il semble donc qu'il y ait une relation directe entre la profondeur et le FWHM des PCI. Les variations de la proportion d'illite observées globalement par Dunoyer de Segonzac sont visualisées dans la variation des PCI.

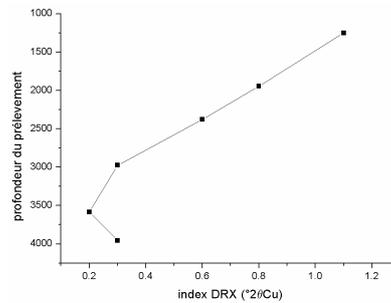


Figure 28 : Le FWHM des PCI issus de la décomposition des diffractogrammes d'échantillons 2 $\mu$ m-Ca-AD de la série de Logbaba, relation avec la profondeur de prélèvement

La zone 70-150  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRL qui correspond aux illite-smectites est décomposée (Figure 29).

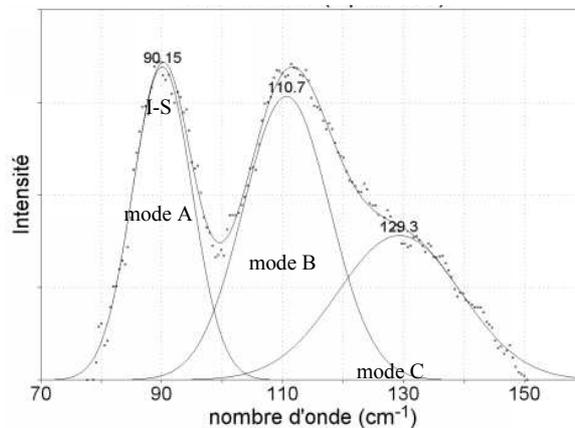


Figure 29 : Exemple de décomposition d'un spectre IRL d'un échantillon 2 $\mu$ m-Ca de la série de Logbaba (échantillon EK04-004)

De la même manière que le FWHM en DRX, la variation du nombre d'onde du mode A semble corrélée à la profondeur (Figure 30).

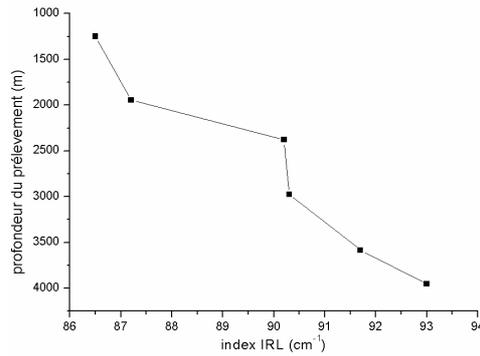


Figure 30 : Le nombre d'onde du mode A des PCI issus de la décomposition des spectres IRL d'échantillons 2 $\mu$ m-Ca-AD de la série de Logbaba, relation avec la profondeur de prélèvement

La température atteinte par les matériaux durant l'enfouissement est proportionnelle à la profondeur. Il y a donc une relation directe entre les indices DRX et IRL mesurés et la température.

Sans pour autant préjuger de la nature réelle de cette relation, il semble que les paramètres DRX et IRL sélectionnés soit en relation directe avec la température atteinte durant l'enfouissement. On admet donc que les paramètres choisis peuvent être utilisés comme des indices empiriques d'un certain « état d'illitisation ». Cette vision ne doit pas faire oublier que le temps est un facteur aussi important que la température pour l'illitisation des smectite en conditions de bassin. Cette notion a été définie par Srodon et Eberl (1984) puis validée par Lanson et al. (1998). Il apparaît qu'à température constante la proportion d'illite augmente avec le temps (Figure 31, Velde et Vasseur (1992)).

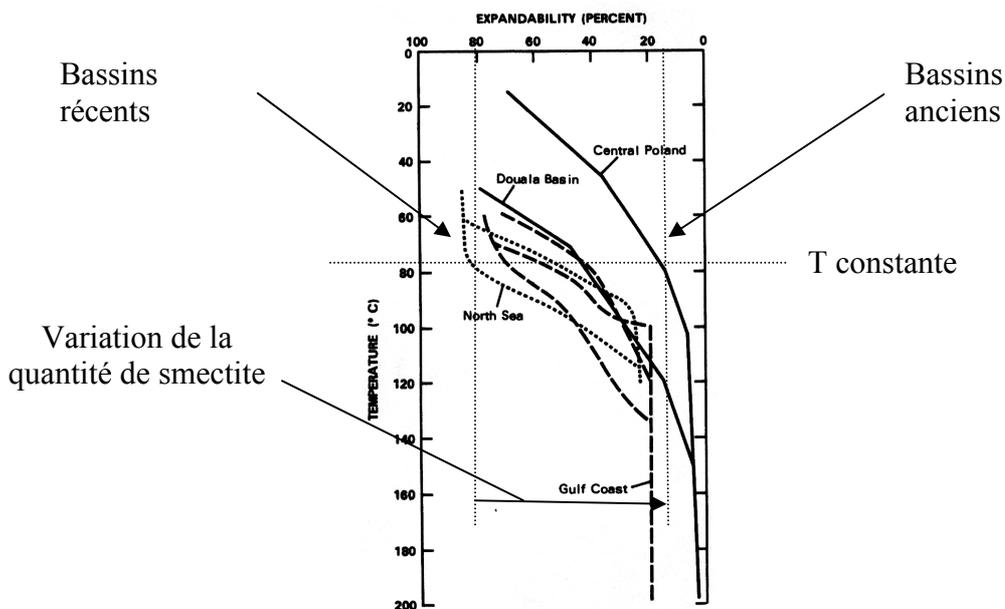


Figure 31 : diagramme température-expansibilité de Srodon et Eberl (1984)

Les travaux de Lanson sur des bassins sédimentaires qui ont subi différentes contraintes de temps et de température (Lanson et al. (1998)) montrent que dans le cas d'un gradient thermique fort sur une durée courte, les populations d'illite (I-S, PCI, WCI) ne sont pas majoritairement interdépendantes. Les réactions majoritaires se réalisent à l'intérieur de chaque population et il y a peu de transfert de matière d'une population à l'autre. Ceci montre que dans le cas de Laumiere (gradient fort et durée brève) il pourrait en être de même et que le suivi de la transformation d'une seule population (les PCI) permettra de discuter de l'évolution globale des matériaux.

## **Chapitre 4 : Résultats des caractérisations**

# 1 Avant propos

Dans ce chapitre, tous les résultats significatifs concernant la caractérisation des matériaux collectés à Tournemire et à Laumiere sont rassemblés.

Nous présenterons successivement les observations concernant :

- l'argilite de Tournemire, prise comme matériel de référence, dans le même niveau stratigraphique que les échantillons de Laumiere
- les échantillons d'argilite de Laumiere ayant subi des transformations liées au stress thermique dû à l'intrusion du dyke basaltique, avec par ordre de complexité croissante, les échantillons profonds puis les échantillons de surface
- les échantillons correspondant à des altérations très localisées : fissures dans la matrice en profondeur, vacuoles dans le basalte, surface du basalte en profondeur.

Cette construction de chapitre est motivée par des résultats qui montrent que les processus physico-chimiques se sont déroulés dans un certain ordre et selon différents couplages dans le temps et l'espace.

## 2 L'échantillon de référence de Tournemire

### 2.1 Description macroscopique

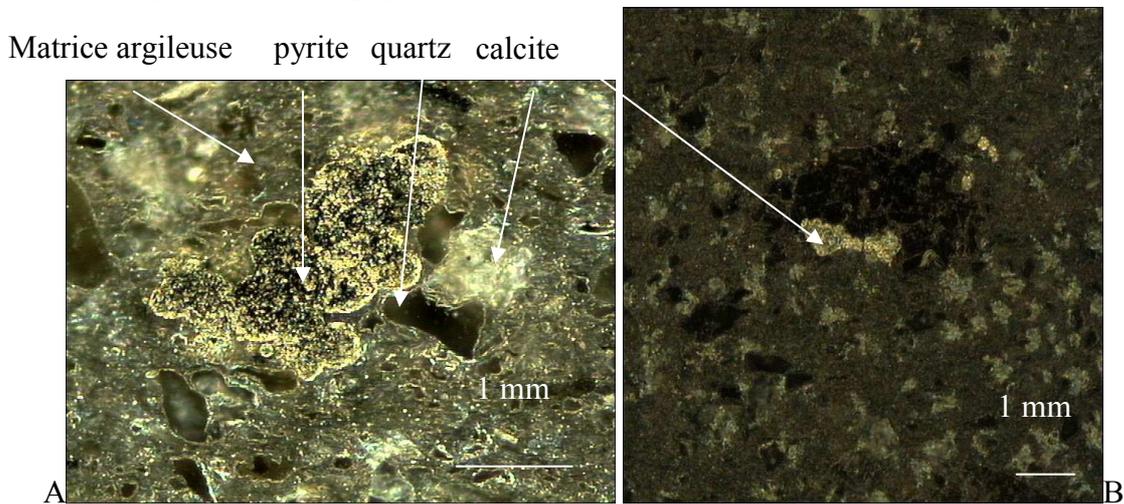


Figure 32 : Section polie de l'échantillon EK02-051 (grandissement X200 à gauche et X100 à droite)

La microscopie optique de l'échantillon EK02-051 permet l'observation d'une matrice gris-noir dans laquelle sont dispersés des cristaux de quartz, calcite et pyrite (Figure 32-A). A cette échelle, la matrice semble homogène et ne présente pas de fissure. Les hétérogénéités s'expriment par des zones gris-marron associées ou non à de la pyrite et qui pourraient être des oxydes de fer ou de la matière organique (Figure 32-B). La stratification est invisible à cette échelle mais elle peut aussi s'exprimer lors de cycle d'humidification-déshydratation à l'atmosphère du laboratoire (destruction des morceaux ou des lames minces d'argilite). Après un séjour de 1 an à 105°C, un morceau massif décimétrique est réduit à l'état de poudre sans action mécanique. Il semble donc que le matériau soit sensible aux variations d'humidité et de température. La teneur en eau de l'échantillon reçu au laboratoire est de 2,2 %. La valeur mesurée *in-situ* par Patriarche (2001) est égale à 3,2%. La CEC (éthylène diamine de cuivre) est égale à 8,9 ceq.kg<sup>-1</sup>.

### 2.2 Microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique à balayage sur section polie, les associations minérales apparaissent de manière plus précise avec l'observation du quartz et de la calcite comme minéraux secondaires principaux (Figure 33). La pyrite est distinguée sous deux formes : gros cristaux cubiques ou framboïdaux. Ces deux faciès sont associés systématiquement à de la calcite (Figure 33-A).

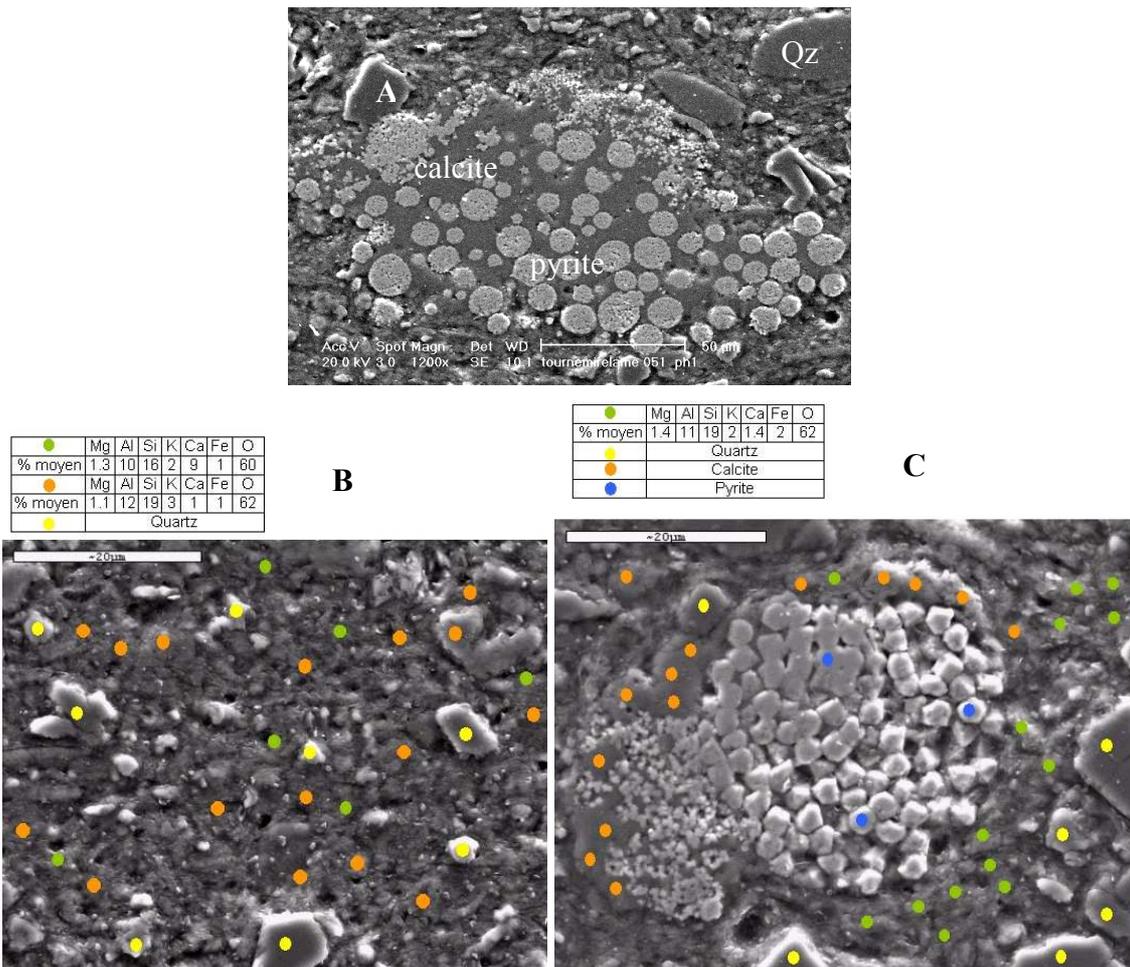


Figure 33 : Photographies MEB et localisation des analyses EDX de l'échantillon EK02-051

Il semble que la matrice soit cimentée par de la calcite. Il n'y a pas de lentilles ou de micro-domaines homogènes texturalement et chimiquement. Il est difficile, à cette échelle, de distinguer les phyllosilicates mais les analyses chimiques peuvent être regroupées et laissent supposer la présence de minéraux argileux calciques et potassiques (Figure 33-B et C). Les seules zones de phyllosilicates assez homogènes sont des grains de kaolinite qui contiennent du fer (kaolinite supergène). La matière organique est visible sous forme de larges domaines sombres qui peuvent contenir des grains de pyrite.

En microscopie électronique sur des fractures provoquées, l'observation de la texture des minéraux argileux permet de supposer la présence de matériaux argileux illitiques et smectitiques. La texture en feuillet est associée à une composition chimique riche en potassium (Figure 34-A) alors que les cristaux floconneux contiennent plus de calcium (Figure 34-B).

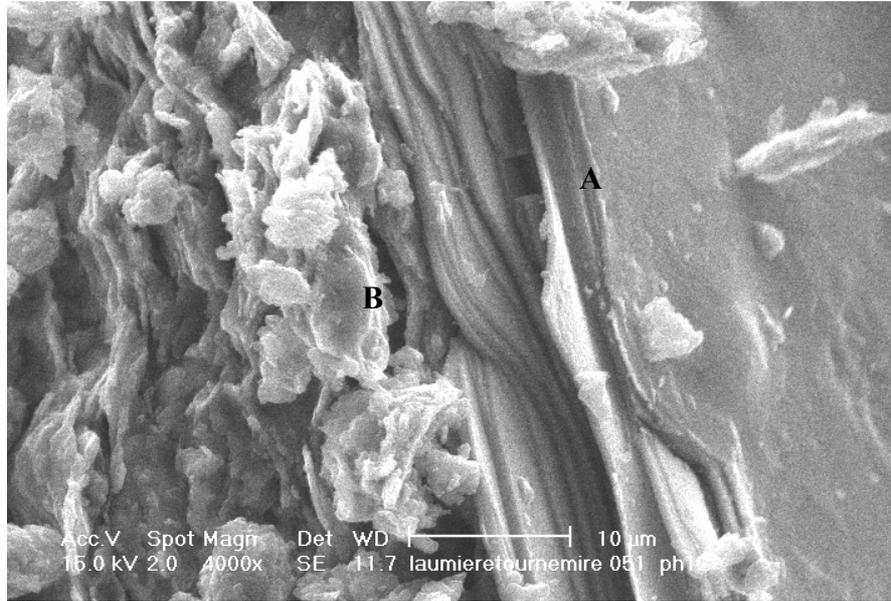


Figure 34 : Photographie MEB d'une fracture provoquée de l'échantillon EK02-051, (A) phases illitiques en latte, (B) phases smectitiques en flocon

### 2.3 Analyses chimiques

L'analyse chimique de l'échantillon de référence a été réalisée sur la roche totale et la fraction inférieure à 2µm. Elle comprend l'analyse des constituants majeurs (Tableau 5) de la roche et les éléments en traces.

Tableau 5 : Analyses chimiques de la roche totale de l'échantillon d'argilite de référence EK02-051 (en % pondéral).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Perte au Feu
47.37	16.67	4.55	0.05	1.97	9.63	0.32	2.98	0.82	0.24	15.77
		Azote		CO <sub>2</sub> total		Soufre total		Carbone organique		
		0.09		11.62		0.8		1.01		

Tableau 6 : Description des autres échantillons du Toarcien de Tournemire

Dénomination IRSN	Dénomination CEA	Profondeur de prélèvement sous le tunnel	Description macroscopique
TN3-5575	EK02-048	55,75	Toarcien supérieur, argilite micacée
TN3-12620	EK02-049	126,20	Toarcien moyen, marne pyriteuse
TN3-13840	EK02-052	138,40	Toarcien moyen, argilite noire
TN3-14578	EK02-050	145,78	Toarcien inférieur, marne bitumineuse proche schistes carton

La comparaison avec les analyses des autres niveaux stratigraphiques de Tournemire (Tableau 6 et Figure 35-A et B) montre que les principales variations dans la roche totale sont liées au silicium, à l'aluminium, au calcium et à la perte au feu. Les variations (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et (CaO,

PF) sont anti-corrélées et indiquent vraisemblablement un effet de dilution par la calcite. Les quantités de sodium, manganèse et phosphore sont faibles et celles de magnésium et de fer sont comparables entre elles et ne dépassent pas 5%.

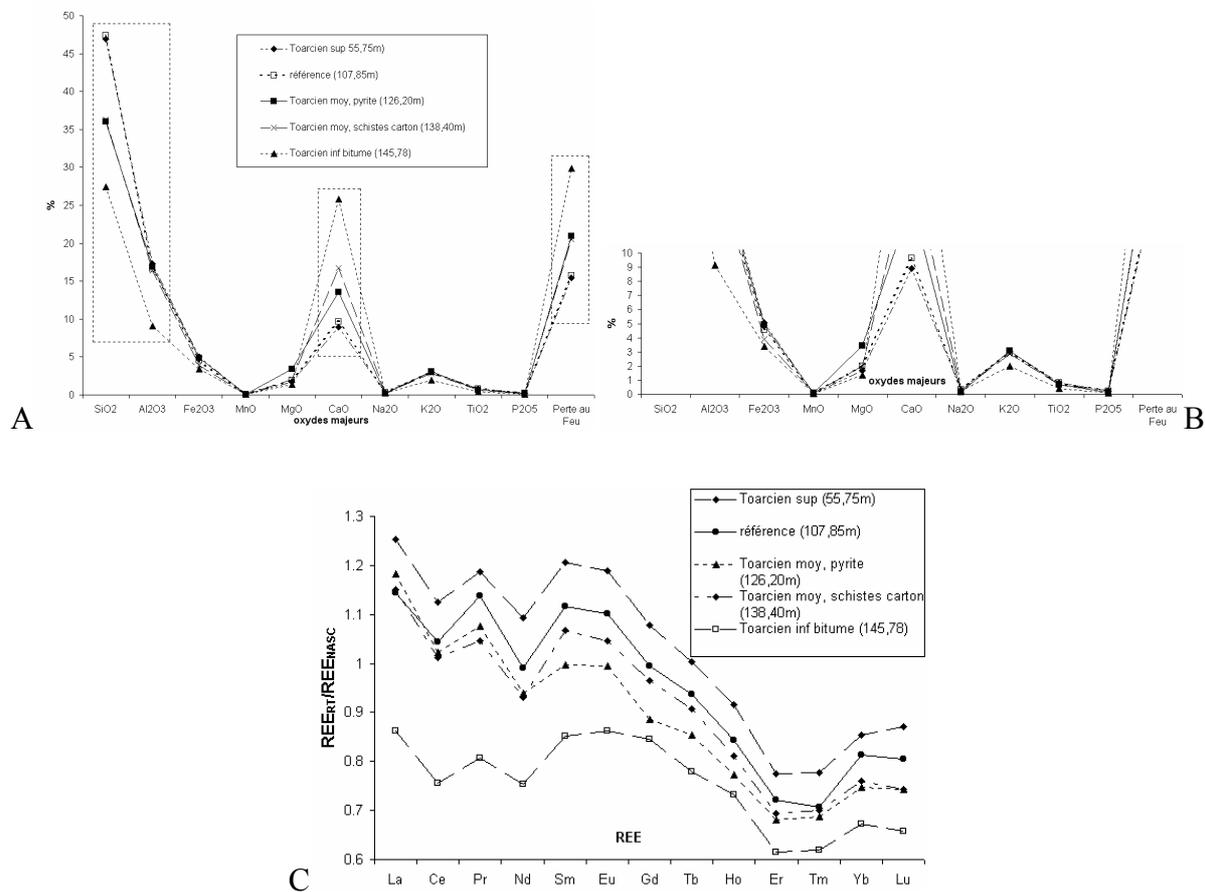


Figure 35 : Analyses chimiques des niveaux stratigraphiques de Tournemire : éléments majeurs (A et B) et terres rares normalisées par rapport à la NASC (C), valeurs en ppm : La 32, Ce 73, Pr 7.9, Nd 33, Sm 5.7, Eu 1.24 Gd 5.2, Tb 0.85, Ho 1.04, Er 3.4, Tm 0.5, Yb 3.1, Lu 0.48

Les éléments en trace correspondent à l'environnement chimique d'une argilite. Pour interpréter les résultats des terres rares, on utilise la méthode usuelle des profils et leur comparaison avec des références. Pour les terres rares (REE), le profil de l'échantillon de référence est corrélé à ceux des autres niveaux stratigraphiques de Tournemire et à celui de la North American Shale Composite (NASC, valeurs utilisées par Uysal et Golding (2003)). Les profils des argilites sont donc normalisés par rapport à celui de la NASC (Figure 35-C). Il semble que les argilites de Tournemire soient plus riches en terres rares légères et plus pauvres en terres rares lourdes par rapport à la NASC. Néanmoins, cette constatation n'est pas généralisable puisque l'échantillon bitumineux, qui contient globalement moins de REE que les autres, est plus pauvre en REE légers.

## 2.4 Spectrométrie infrarouge (moyen) et diffraction des rayons X

### 2.4.1 La roche brute

Des analyses DRX et IRTF ont été réalisées afin de préciser l'assemblage minéralogique de l'échantillon de référence de Tournemire. Les analyses montrent que les carbonates sont majoritairement constitués par de la calcite et que l'espèce siliceuse est le quartz. Elles confirment la présence de la pyrite, dolomite et des feldspaths.

### Analyses en spectrométrie infrarouge

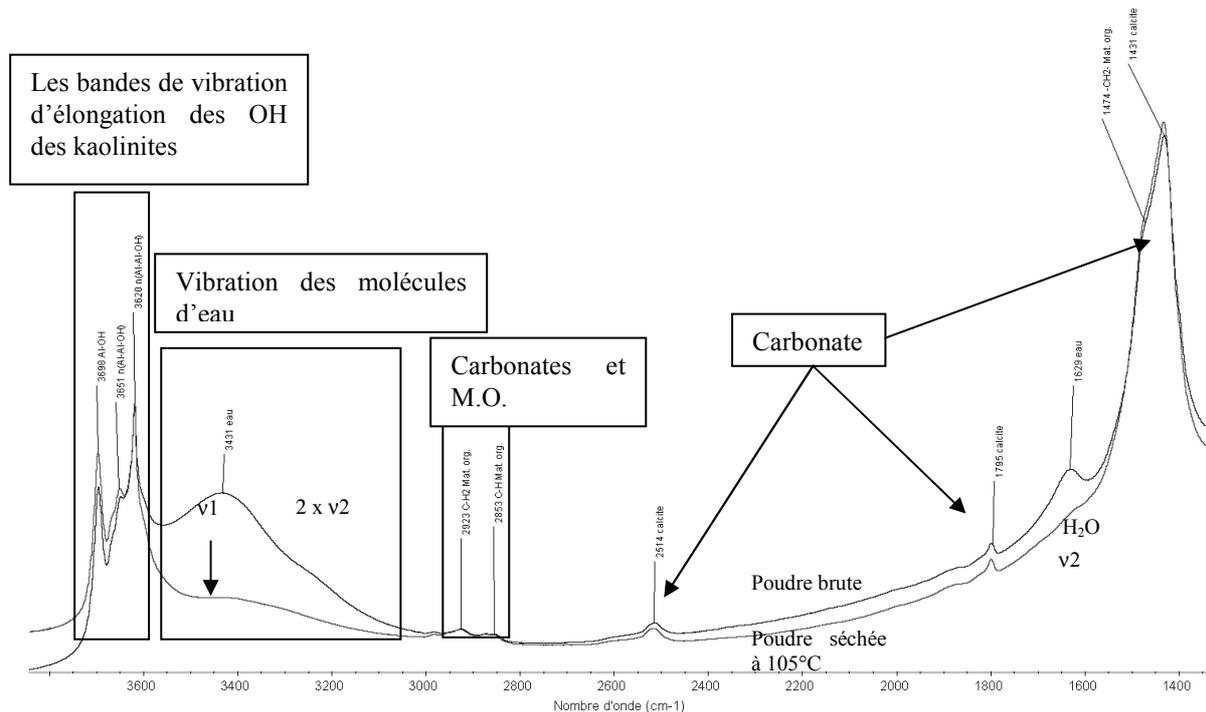


Figure 36: spectres infrarouge moyen de EK02-051 ( $3800-1300\text{ cm}^{-1}$ ), deux spectres sont représentés : l'échantillon non traité et séché à  $105^{\circ}\text{C}$

Deux analyses sont réalisées sur la poudre brute et sur la poudre séchée à  $105^{\circ}\text{C}$ . Ces analyses permettent de confirmer la présence de calcite et de quartz comme minéraux secondaires principaux. La calcite est identifiée par les pics à  $2514$ ,  $1795$ ,  $1431$ ,  $876$  et  $713\text{ cm}^{-1}$  (Figure 36 et Figure 37). Le quartz est identifié par les pics à  $1161$ ,  $1109$ ,  $797$ ,  $778\text{ cm}^{-1}$  (Figure 37). Il a été possible de doser la calcite à l'aide d'une droite d'étalonnage. Sa quantité est estimée à 20 % environ (à 4 % près). Les analyses montrent la présence de kaolinite avec les pics à  $1032$ ,  $1009$ ,  $938$ ,  $912$ ,  $758\text{ cm}^{-1}$  (Figure 37) et les pics qui correspondent aux vibrations des OH octaédriques,  $3698$ ,  $3651$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  (Figure 36). Le quatrième pic des OH octaédriques de la kaolinite à  $3669\text{ cm}^{-1}$  est masqué. Les autres argiles qui composent le matériau argileux sont plus difficilement visualisables. La difficulté est la présence de calcite et de quartz qui dilue le signal des argiles et la kaolinite qui absorbe plus que les autres argiles pour des quantités voisines. Des indices de la présence des autres argiles sont identifiées à  $832$  et  $643$

$\text{cm}^{-1}$  et pourraient être relié à la vibration de liaisons Al-Mg-OH dans des argiles TOT (Figure 37).

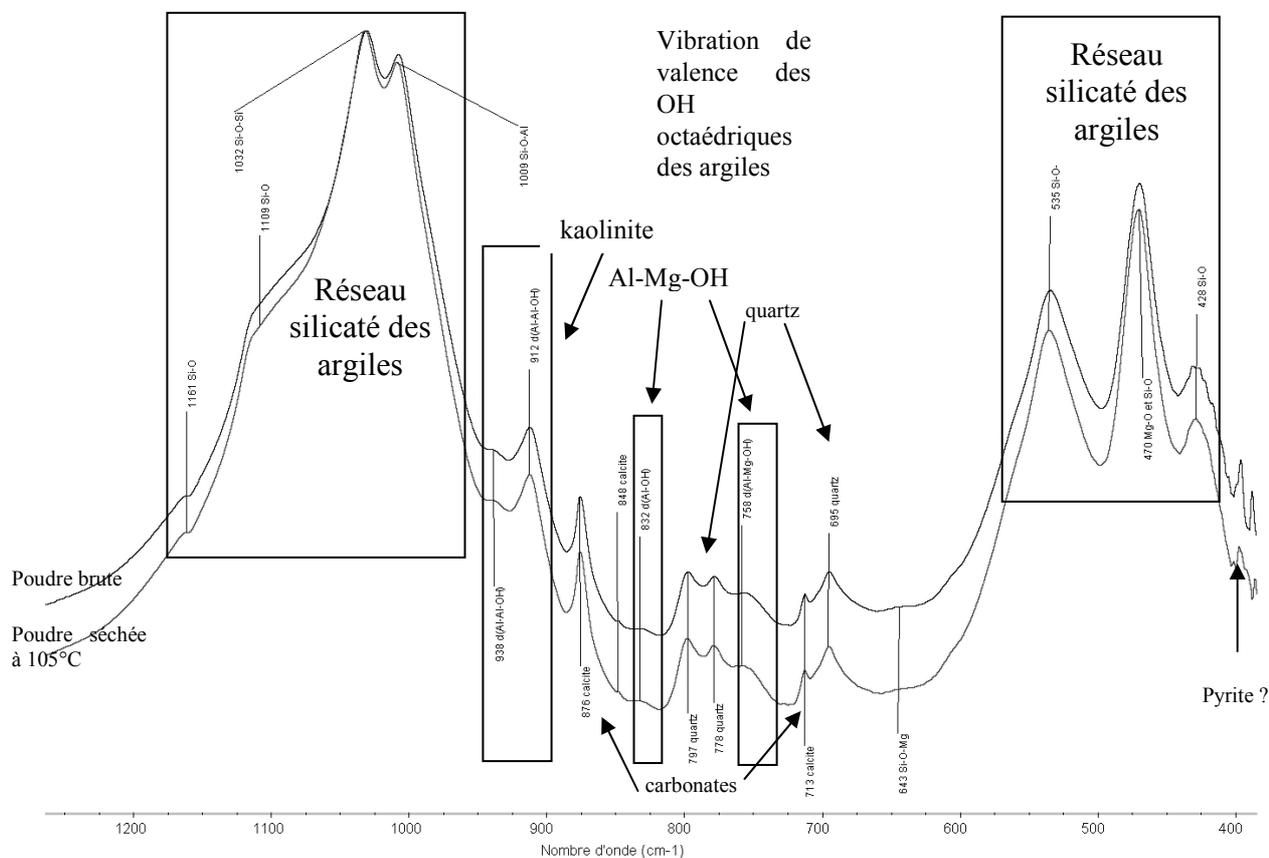


Figure 37 : spectre infrarouge moyen de EK02-051 ( $1300\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ), deux spectres sont représentés : l'échantillon non traité et séché à  $105^\circ\text{C}$

Le spectre de la poudre séchée à  $105^\circ\text{C}$  (Figure 36) montre une décroissance des bandes liées aux vibrations des molécules d'eau (bandes vers  $3430$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ ). Cette sensibilité à une déshydratation à  $105^\circ\text{C}$  est un indice de la présence de phases smectitiques. Ces phases smectitiques peuvent être seule et/ou interstratifiés avec d'autres argiles TOT comme des feuillets d'illite.

L'asymétrie du pic de la calcite vers  $1474\text{ cm}^{-1}$  (Figure 36) est liée d'une part à la présence faible de dolomite et d'autre part à celle de matière organique comme l'ont démontré des attaques à l'acide et à l'eau oxygénée ainsi que des extractions séquentielles dans des solvants organiques (acétone, chloroforme) que nous avons réalisés. Selon les données de Van Der Marel et Beutelspacher (1976), l'épaule à  $1475\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à de la matière organique de type bitume. Cet épaulement est utilisé par la suite pour suivre les variations de la matière organique.

## Analyses DRX

La DRX confirme (Figure 38) la présence de calcite avec ses pics principaux à 3,03 et 2,29 Å et de quartz avec les pics à 4,26 3,34 et 1,81 Å. L'analyse montre la présence de feldspaths et de pyrite qui sont ici des minéraux accessoires.

Cette analyse montre la présence d'argiles de types 14, 10 et 7 Å reconnaissable par les pics de diffraction des plans cristallins (001). La présence de smectite et/ou de chlorite (phases à 14 Å) est visible à 14,7 Å. Des minéraux illitiques sont visibles à 9,96 et 5 Å (phases à 10 Å). La présence de kaolinite est visible vers 7 et 3,55 Å. Le pic à 7 Å est le résultat de la contribution du pic (001) de la kaolinite et (002) de la chlorite. Un traitement complémentaire devra faire la distinction entre ces deux phases (voir ci-après, DMSO). Le pic à 1,49 Å correspond à des argiles dioctaédriques comme la kaolinite. Dans cette zone, le pic vers 1,52 Å pourrait être un indice de phyllosilicate trioctaédrique comme pourrait l'être la chlorite. Le pic asymétrique (0211) à 4,47 Å correspond à des phyllosilicates majoritairement alumineux.

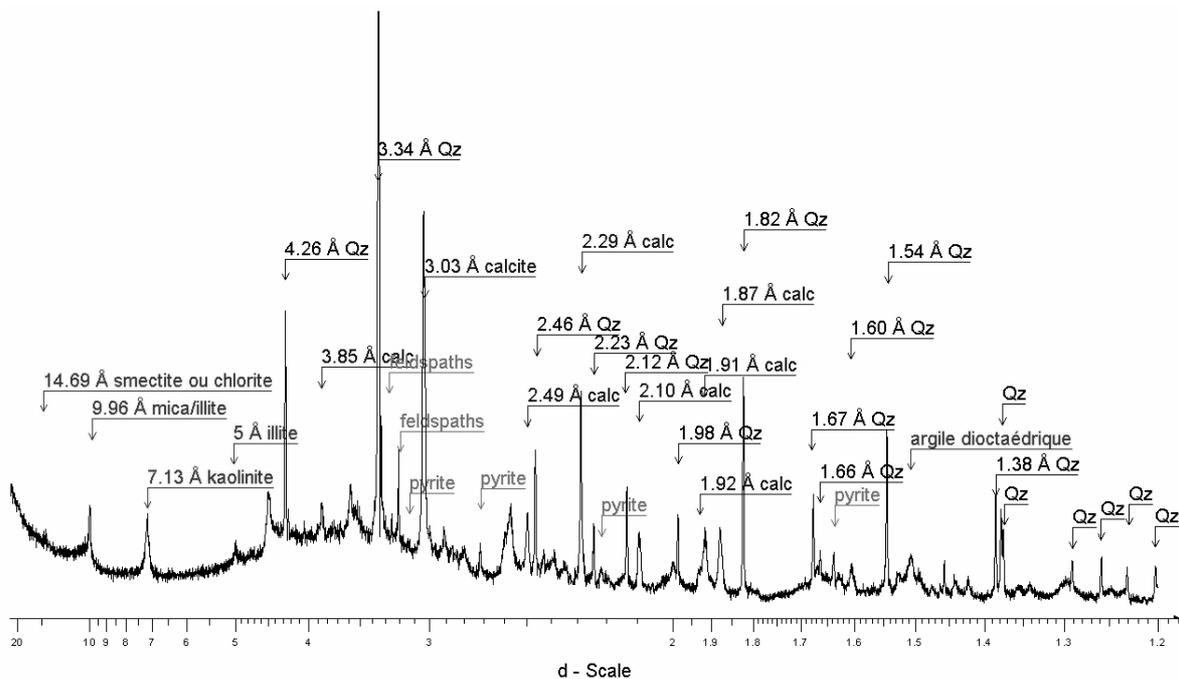


Figure 38 : Diffractogramme de l'échantillon de référence de Tournemire (roche totale)

### 2.4.2 La roche fine

#### Analyses en spectrométrie infrarouge

L'analyse IR moyen (IRM) de la fraction fine décarbonatée et saturée au calcium permet de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre IR obtenu confirme le caractère majoritairement alumineux des phyllosilicates par la bande vers  $913\text{ cm}^{-1}$  (comme sur le spectre de la roche totale). Cette bande est sûrement liée essentiellement à la kaolinite. Pour

résoudre ce problème, nous faisons appel à une décomposition des spectres d'IRM dans la zone 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Ce calcul permet, après soustraction du signal de la kaolinite, d'observer les vibrations liées aux autres argiles du mélange. Ces différentes vibrations sont indexées en fonction des liaisons chimiques identifiées. Les différentes composantes utilisées et leur indexation à des liaisons chimiques probables sont présentées (Tableau 7). Cependant, une déshydratation complète de l'échantillon aurait permis d'identifier ou non la présence chlorite dans le domaine de l'absorption de l'eau ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tableau 7 : coordonnées des composantes gaussiennes des minéraux utilisés pour la décomposition du spectre IR moyen de l'échantillon de Tournemire.

Nature de la phase		Nombre d'onde( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Kaolinite		3620,3	5,0	Paramètres contraints pendant les fits
		3652,8	20,6	
		3670,4	13,0	
		3698,5	19,9	
$\text{H}_2\text{O}$		3440	403	
		3304	233	
illite	Mg-Mg-OH	3559,9	32,3	Paramètres variables pendant les fits
	Al-Mg-OH	3608,3	29,9	
	Al-Al-OH	3620,2	11,2	
	Al-Al-OH	3628,4	21,7	
	Al-Al-OH	3640	129,52	

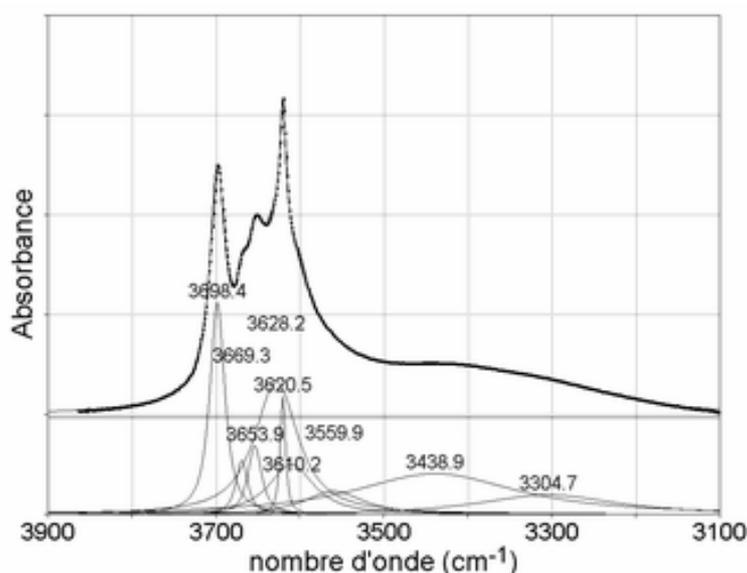


Figure 39 : Décomposition du spectre infrarouge moyen (transmission, pastille de KBr) dans la zone des OH octaédriques et indexation des environnements chimiques identifiés, sur le spectre les deux bandes principales de l'eau sont représentées.

Après soustraction du signal des vibrations des OH octaédriques de la kaolinite (pics à 3698, 3669, 3654 et  $3620 \text{ cm}^{-1}$ ) et de l'eau ( $3439$  et  $3304 \text{ cm}^{-1}$ ), il reste les vibrations des OH octaédriques des argiles restantes. D'après le résultat de la décomposition, les bandes qui

subsistent sont à 3608, 3620, 3628 et 3640  $\text{cm}^{-1}$ . D'après leur nombre d'onde ainsi que leur largeur, il est probable que ces bandes sont celles d'argiles TOT de types illites précédemment identifiées en DRX. D'après les données de la littérature, ces bandes sont associées à des vibrations de liaison Al-Mg-OH et Al-Al-OH principalement.

Les spectres IRM de l'échantillon échangé au tétraméthyl ammonium montre la présence d'un pic vers 1487  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci montre que la partie smectitique des matériaux argileux est de type montmorillonite ou beidellite et non de type vermiculite. Des essais sur des mélanges mécaniques montmorillonite-vermiculite (échangées au TMA) montrent que l'on peut observer une vermiculite dans une montmorillonite jusqu'à 20%.

La décomposition de la bande de l'eau vers 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 40) montre au moins trois composantes distinctes qui correspondent à des états distincts de vibration de l'eau. La distinction de ces vibrations est liée à l'environnement chimique des molécules d'eau. Celles-ci renseignent de plus sur leur niveau de fixation selon l'énergie nécessaire pour les faire vibrer. Nous avons comparé les spectres IRTF de la déshydratation de l'échantillon de Tournemire avec des composés purs de type illite-smectite et smectite. Nous avons identifié les bandes de vibrations de l'eau structurale des smectites-Ca vers 1633-1634 et 1533-1544  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux vibrations correspondent à deux états des molécules d'eau (respectivement eau libre et liée). Par extrapolation à l'échantillon de référence de Tournemire, des bandes de l'eau pour les illite-smectite sont identifiées vers 1653-1660 et 1574-1597  $\text{cm}^{-1}$  (respectivement eau libre et liée).

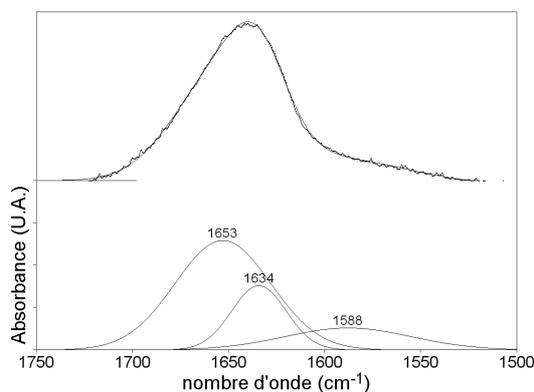


Figure 40 : Spectre infrarouge moyen (transmission sur dépôt sur fenêtre en ZnSe) dans la zone de vibration de l'eau, bandes des parties illitiques (eau libre 1653 et eau liée 1588  $\text{cm}^{-1}$ ) et smectitiques (eau libre 1630  $\text{cm}^{-1}$ , eau liée invisible) des I-S.

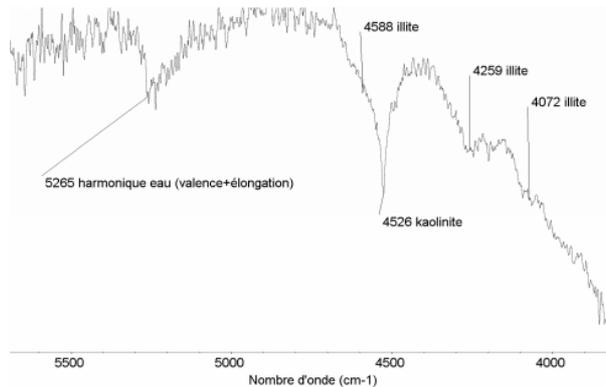


Figure 41 : Spectre IRTF en réflexion diffuse (feuille d'or pour le blanc) de l'échantillon de référence de Tournemire (EK02-051)

La spectrométrie en réflexion diffuse dans le domaine IR proche permet de valider la présence de TOT du type illite en plus de la kaolinite (Figure 41). Dans ce domaine IR, Les bandes observées sont des combinaisons des bandes identifiées sur les spectres IRM (valence+élongation). Nous observons les bandes à 4588, 4259 et 4072  $\text{cm}^{-1}$  des illites alumineuses. Le pic principal de la kaolinite dans cette zone est à 4526  $\text{cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, l'IRTF dans le domaine lointain (Figure 42) permet de mettre en évidence les vibrations intramoléculaires du potassium dans l'espace interfoliaire d'illites. Ces vibrations sont observées vers 88, 108 et 131  $\text{cm}^{-1}$ . Elles confirment la présence de phases interstratifiés très illitiques (le mode A noté  $\lambda_A$  est vers 90  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande à 195  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration du réseau cristallin qui est liée à la présence d'aluminium tétraédrique. L'absence de vermiculite est validée par l'absence de bande vers 75  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci confirme l'analyse IRTF moyen de l'échantillon échangé au TMA.

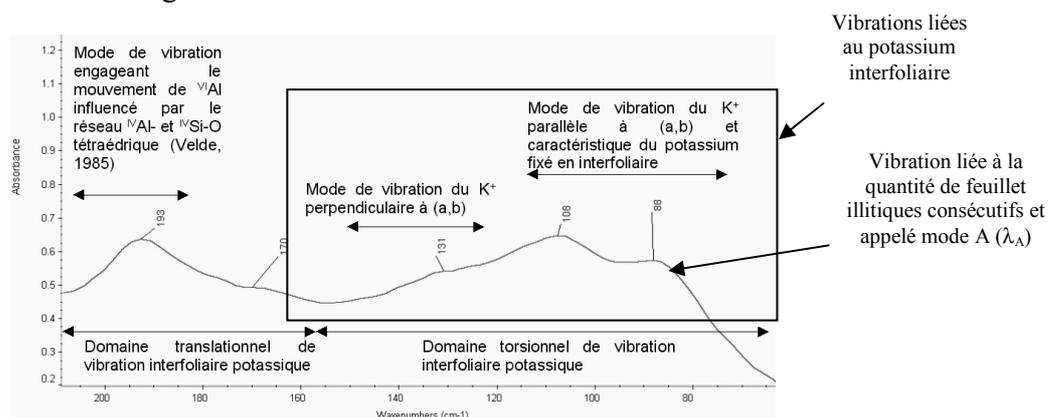


Figure 42 : Spectre infrarouge lointain de l'échantillon de référence de Tournemire et indexation des principaux modes de vibration du réseau

### Analyses en DRX

La diffraction des rayons X réalisée sur des échantillons orientés et séchés à l'air permet de préciser la nature des phases argileuses illitiques (Figure 43). Cette analyse montre la

présence d'interstratifiés riches en illite (pics vers  $8,76^\circ 2\theta$  Cu soit  $10,1 \text{ \AA}$ ) et d'interstratifiés contenant plus de smectite (épaulement vers les petits angles). Ces minéraux argileux sont mélangés avec une chlorite qui est visible vers  $6,17^\circ 2\theta$  Cu.

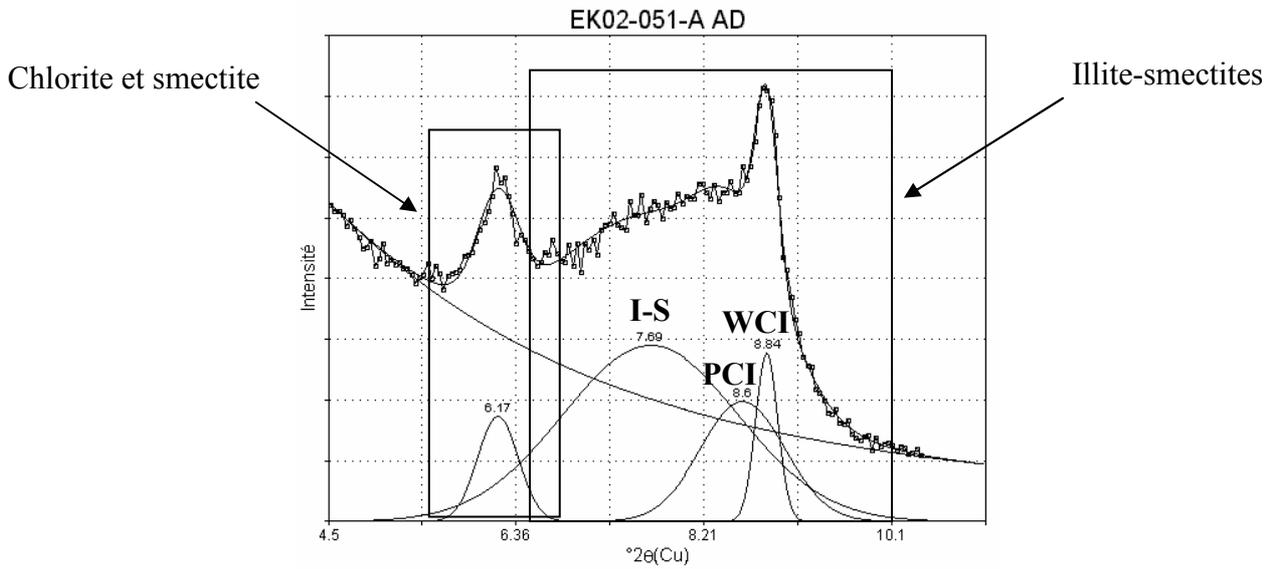


Figure 43 : Décomposition des diffractogrammes sur préparations orientées et séchées à l'air

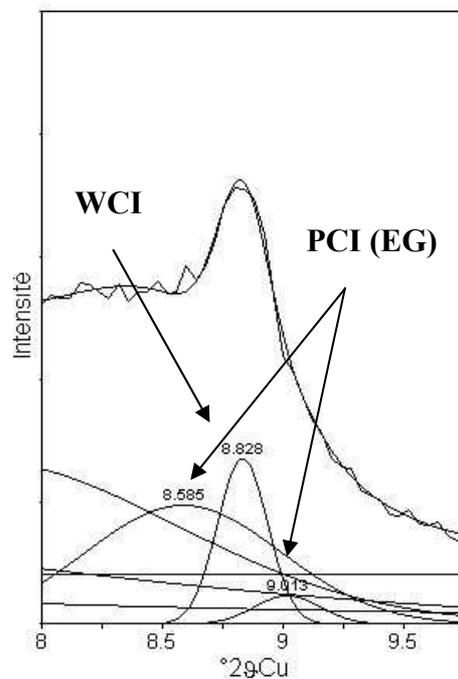


Figure 44 : Décomposition des diffractogrammes sur préparations orientées (séchée à l'air AD et saturée à l'éthylène glycol)

Le diffractogramme est décomposé après une soustraction d'un bruit de fond lorentzien à l'aide de composantes gaussiennes qui simulent les espèces argileuses. Les espèces illitiques identifiés et représentées sur la figure suivante (Figure 43) sont des interstratifiés illite-smectite (I-S), des illites faiblement cristallisées (PCI) et des illites bien cristallisées (WCI).

Le diffractogramme de l'échantillon saturé à l'éthylène glycol permet d'observer les déplacements de pics qui montrent la présence de phases smectitiques libres ou interstratifiées avec des illites (Figure 44). Ce diffractogramme est décomposé avec les espèces illitiques identifiées sur le précédent diffractogramme. Ce calcul et l'utilisation de l'abaque de Moore et Reynolds (1997) montrent que l'interstratifié riche en illite (PCI) en contient entre de 80 et 90% (Figure 44 : pic à  $9,013^\circ 2\theta$  Cu) et que celui qui est plus riche en smectite en contient environ 30 % (Figure 44).

Nous comparons le diffractogramme réalisé sur une kaolinite traitée au diméthyl sulfoxyde (DMSO) avec ceux réalisés sur l'échantillon de référence de Tournemire (Figure 45). Le premier diffractogramme montre que le traitement au DMSO fait gonfler la kaolinite (passage du pic (001) de la kaolinite de 7 à 11,1 Å). Ce traitement permet de faire gonfler la kaolinite de l'échantillon de Tournemire dans les mêmes conditions (dernier diffractogramme). La proportion de fer détectée en MEB pour la kaolinite (dans les zones suffisamment riches) ne semble pas affecter le traitement au DMSO. Nous observons la présence du pic de la chlorite (pic à  $12,3^\circ 2\theta$  Cu,  $7,05\text{Å}$ ) en comparaison du diffractogramme de l'échantillon brut (position centrale). Les différences d'intensité entre les pics 001 ( $14,15\text{Å}$ ) et 002 ( $7,05\text{Å}$ ) de la chlorite sur le dernier diffractogramme est un indice de sa nature ferrifère (Moore et Reynolds (1997)). Cette mesure montre que le fer de la chlorite est peut-être distribué majoritairement dans les octaèdres des TOT plutôt que dans le feuillet brucitique (001 et 005 plus intense que la 003, d'après Moore et Reynolds (1997)).

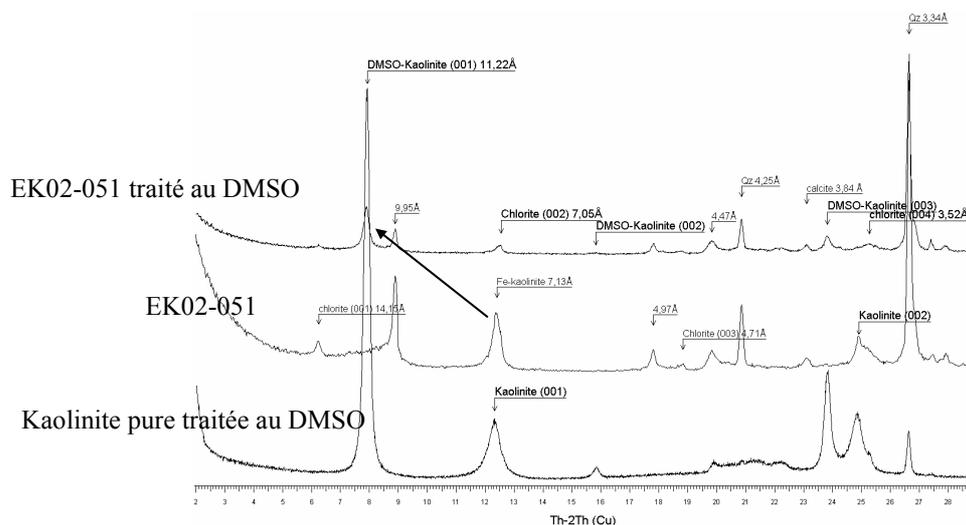


Figure 45 : analyse de la fraction fine de EK02-051 traitée au DMSO, comparaison du gonflement de la kaolinite supergene de la référence de Tournemire (Si-Al,Fe) avec celui d'une kaolinite de référence Si-Al.

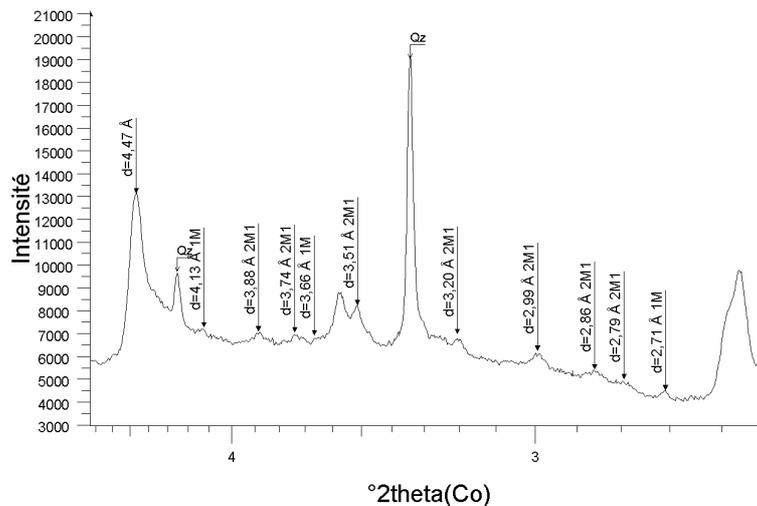


Figure 46 : DRX en transmission de l'échantillon EK02-051 et indexation proposée des illites avec identification des polytypes  $2M_1$  et  $1M$

La diffraction des rayons X en transmission (Figure 46) montre que le polytype des illites est majoritairement  $2M_1$

## 2.5 Microscopie électronique en transmission

### 2.5.1 Les familles de particules

La microscopie électronique en transmission de la fraction argileuse de l'échantillon de référence ( $<2\mu\text{m}$ , décarbonaté et saturé Ca) permet d'observer les différents phyllosilicates : illite-smectite, kaolinite et chlorite. La kaolinite se présente sous forme de cristaux hexagonaux fins. La chlorite est sous forme de particules allongées et rigides. Les analyses chimiques ponctuelles de la kaolinite montrent la présence de fer comme cela était déjà suspecté auparavant (MEB). Il est observé la même chose pour la chlorite. Pour les phases illite-smectite, il est observé trois faciès dont les analyses chimiques sont assez distinctes. Il est observé (Figure 47) des particules courtes et flexueuses, des particules allongées minces et épaisses. Sur la figure de droite, une particule d'illite bien cristallisée est observée sur la tranche. Les feuilletts sont visualisables par les franges de réseau le long de l'axe c et qui sont séparées de  $10\text{Å}$ . Nous observons des défauts dans les séquences d'empilement qui peuvent être des feuilletts smectitiques ou des joints entre deux micro-domaines dans une séquence qui n'est pas forcément ordonnée.

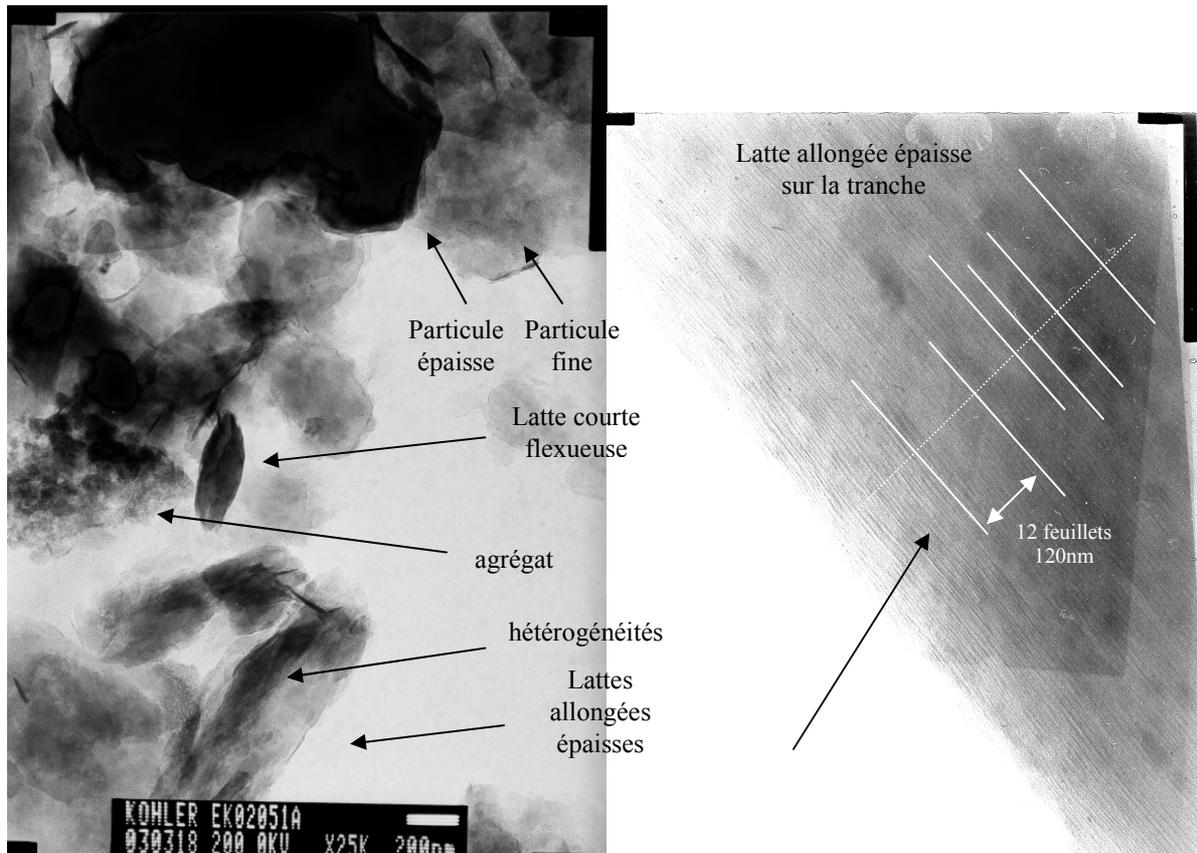


Figure 47 : Les différents faciès des matériaux argileux illitiques de l'échantillon EK02-051

### 2.5.2 Micro-analyses chimiques

Les analyses chimiques sont regroupées selon le faciès, c'est à dire la forme et l'épaisseur apparente (densité électronique) des particules. La chimie moyenne de chaque faciès identifié est calculée à partir d'une série de 30 à 50 analyses sur des particules différentes. Les analyses sont ensuite filtrées en enlevant celles qui montrent un biais lié à des impuretés ou des inhomogénéités. Les analyses sont représentées selon des rapports des pourcentages masse d'oxyde dans la figure suivante (Figure 48). Il apparaît que les petites particules et les particules fines ont une chimie équivalente. La chimie des particules plus épaisses se distingue par une plus forte concentration en aluminium et une plus faible en fer et magnésium.

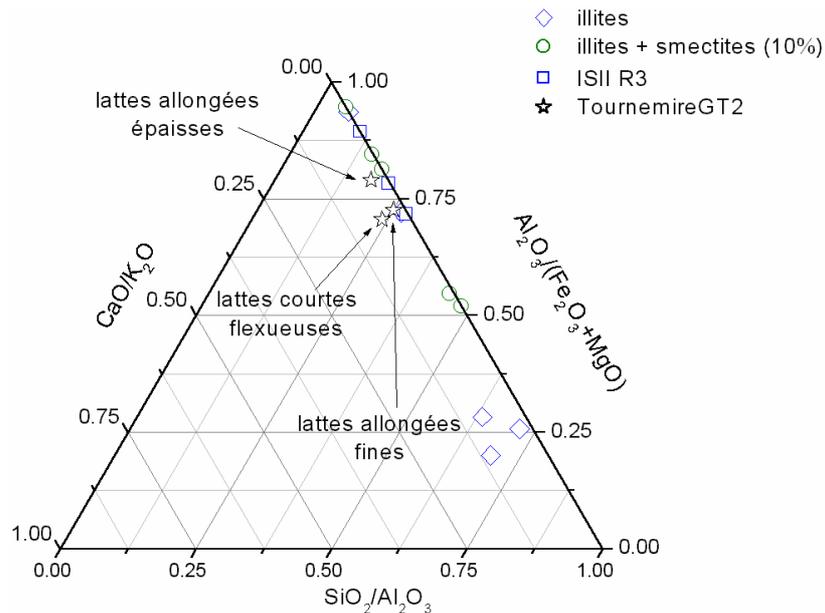


Figure 48 : diagramme ternaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}) - \text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$  des différents faciès illitiques de EK02-051 (■) et des références de la littérature identifiés comme des illites *sensu stricto* (◇), des illite-smectites riches en illite (○) et des I-S très ordonnés (ISII) (□) (Brindley et Brown (1980), Newman (1987))

On considère que le volume analysé est dans un domaine monophasé. Cette hypothèse nécessite que les interstratifiés soient composés de TOT, illitique ou smectitique, de même chimie (Ca et K mis à part). Cette considération sera discutée par la suite.

Les formules sont calculées de manière classique en réalisant des hypothèses simplificatrices suivantes :

- le silicium ne peut être substitué que par l'aluminium dans les tétraèdres,
- les cations interfoliaires ne peuvent être que Ca, Na et K (le magnésium est seulement considéré comme octaédrique),
- la valence du fer étant inconnue (pas d'analyse EELS), elle est supposée correspondre à  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , c'est l'hypothèse de Charpentier en 2001, elle s'appuie sur des données de la littérature. Le fer est alors seulement en substitution octaédrique par rapport à l'aluminium.

Les formules sont calculées à partir de la composition en % de masse d'oxyde qui est transformée en nombre de cations à l'aide d'une normalisation qui pose que la demi-maille cristalline déshydroxylée est composée de 11 oxygènes pour les phases argileuses TOT (7 pour les TO et 14 pour les TOTO).

L'approximation  $\text{Fe}_{\text{total}}=\text{Fe}^{3+}$  a plusieurs conséquences :

- Le résultat de l'analyse EDX donne des quantités en % de masse d'oxyde qui sont normalisés par rapport à un nombre fixe d'oxygène. La quantification en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou FeO pour Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> a une influence sur la quantité des autres oxydes.
- Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en quantités égales ne donnent pas la même charge et ceci a une grande importance pour la charge de l'octaèdre pour une occupation octaédrique constante.
- le caractère strictement di-octaédrique est motivé par la quantité d'aluminium qui est plus importante que celle du fer et du magnésium. Ce caractère devra être remis en question car les analyses montrent une proportion non négligeable de fer et de magnésium.

A partir de ces analyses et des hypothèses présentées dans la méthode, des formules structurales approchées peuvent être calculées (Tableau 8).

Tableau 8 : formules structurales approchées des phyllosilicates de Tournemire

Espèce identifiée	Faciès	Formule structurale approchée
illites	Lattes courtes flexueuses	(Si <sub>3,53</sub> Al <sub>0,47</sub> )(Al <sub>1,77</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,18</sub> Mg <sub>0,17</sub> )(OH) <sub>2</sub> K <sub>0,16</sub> Ca <sub>0,06</sub>
	Lattes allongées épaisses	(Si <sub>3,47</sub> Al <sub>0,53</sub> )(Al <sub>1,85</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,14</sub> Mg <sub>0,12</sub> )(OH) <sub>2</sub> K <sub>0,2</sub> Ca <sub>0,05</sub>
	Lattes allongées fines	(Si <sub>3,41</sub> Al <sub>0,59</sub> )(Al <sub>1,66</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,19</sub> Mg <sub>0,17</sub> Ti <sub>0,01</sub> )(OH) <sub>2</sub> K <sub>0,51</sub> Ca <sub>0,07</sub>
kaolinite	Hexagonales et fines	Si <sub>2</sub> Al <sub>1,92</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0,08</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

Les analyses sont réparties dans le même domaine du diagramme ternaire muscovite-celadonite-pyrophyllite que les analyses de Patriarche (2001) mais qui n'a pas évalué le lien chimie/faciès (Figure 49). En rapprochant ces formules de celles obtenus par ailleurs sur des matériaux de référence (Newman (1987), Brindley et Brown (1980)), on observe que les illites de Tournemire telle qu'elles sont calculées sont déficitaires en potassium du fait d'un déficit de charge trop faible pour des illites. Ces compositions chimiques se rapprochent plus des beidellites potassiques haute charge, en contradiction avec les textures observées au MET. L'étude d'échantillon préparé pour le MET à partir de dispersion d'argile et non sur des échantillons de roche peut être dangereuse car les textures sont soumises à des artefacts. Les trois populations d'illite identifiées correspondraient plutôt à des interstratifiés illite-smectite dont les compositions moyennées sont présentées (Tableau 8). Elles correspondent bien à des phyllosilicates dioctaédriques et le calcium observé dans tous les cas montre qu'il ne s'agit pas d'illite *sensu stricto*. Le caractère dioctaédrique n'est pas franc car les occupations octaédriques passent de 2,03 pour les particules fines à 2,11 et 2,12 pour les deux autres types de particules qui ont été observés.

En utilisant cette technique, il semble que les formules des petites particules et des particules épaisses soient comparables et distinctes de celle des particules fines. Cette constatation est incompatible avec la précédente comparaison basée uniquement sur les rapports de masse d'oxyde qui ne prend pas en compte l'influence du titane. Dans le calcul de la formule structurale, le titane et sa charge 4+ impacte fortement malgré une très faible concentration.

Dans les formules structurales, l'aluminium passe de 1,66 à 1,85 atome par demi-maille cristalline, le magnésium de 0,12 à 0,17 et le fer de 0,14 à 0,19. Les formules structurales

approchées déterminées lors de l'analyse MET confirment donc le caractère très alumineux observé par décomposition des spectres d'IRTF.

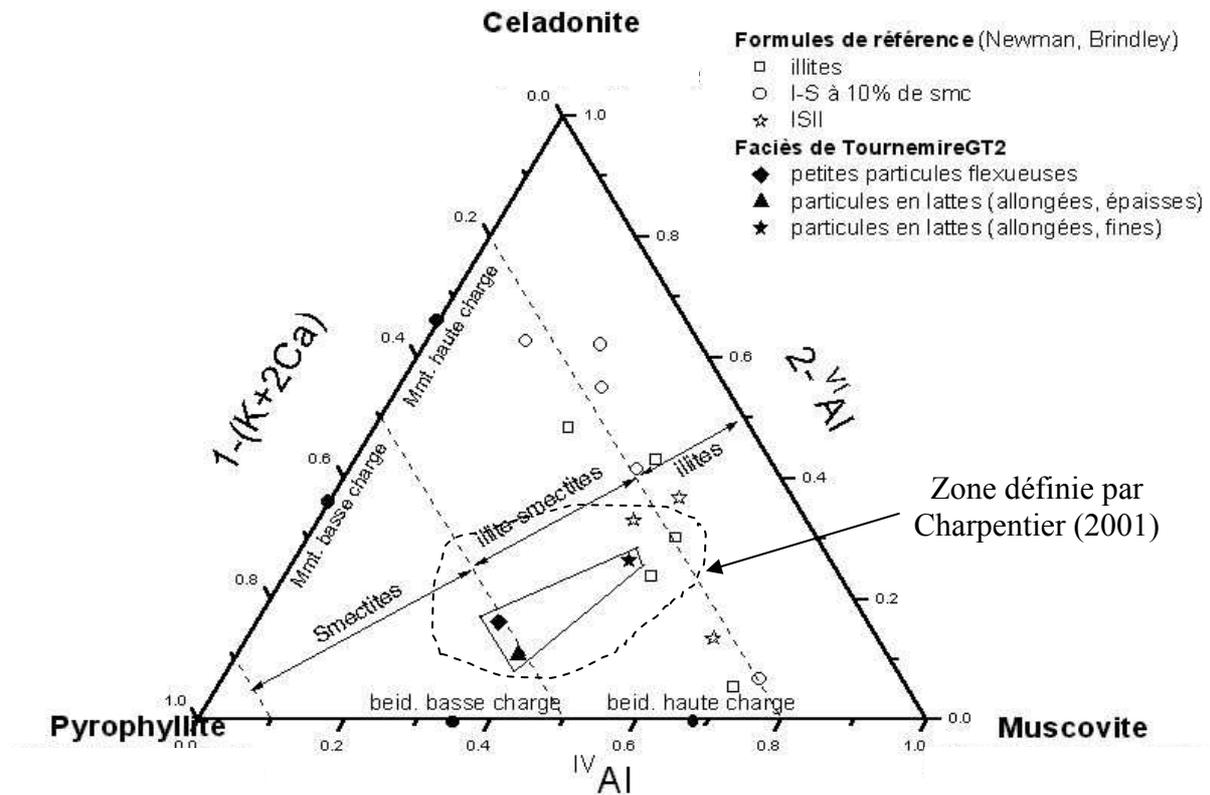


Figure 49 : projections dans le diagramme muscovite-celadonite-pyrophyllite des formules structurales calculées des trois faciès identifiés pour la référence de Tournemire

### 2.5.3 Diffraction électronique d'aires sélectionnées

Afin d'obtenir de bonnes conditions de diffraction électronique, cette analyse n'est pas réalisée sur les agrégats de particule. Pour les particules de Tournemire en latte allongée épaisse, nous avons identifié les distances suivantes : 4,220 ; 3,076 et 2,416 Å, qui peuvent correspondre au polytype 2M<sub>1</sub> d'un I-S riche en illite précédemment identifié et ceci pour les plans (-1,0,3) (-1,2,3) et (-2,0,4) respectivement (Ylagan et al. (2002), Bove et al. (2002), Grathoff et Moore (2002)). Cette analyse est conforme à la DRX en transmission qui montrait la présence majoritaire du polytype 2M<sub>1</sub>.

Une autre série de cliché de diffraction électronique a été obtenu sur des particules à plat ou des petites particules flexueuses. Les images suivantes présentent des configurations exemplaires de taches et de halos de diffraction. Les particules flexueuses sont le plus souvent turbostratiques (halos) alors que les particules plates ont un cliché de diffraction cohérent (photos suivantes).

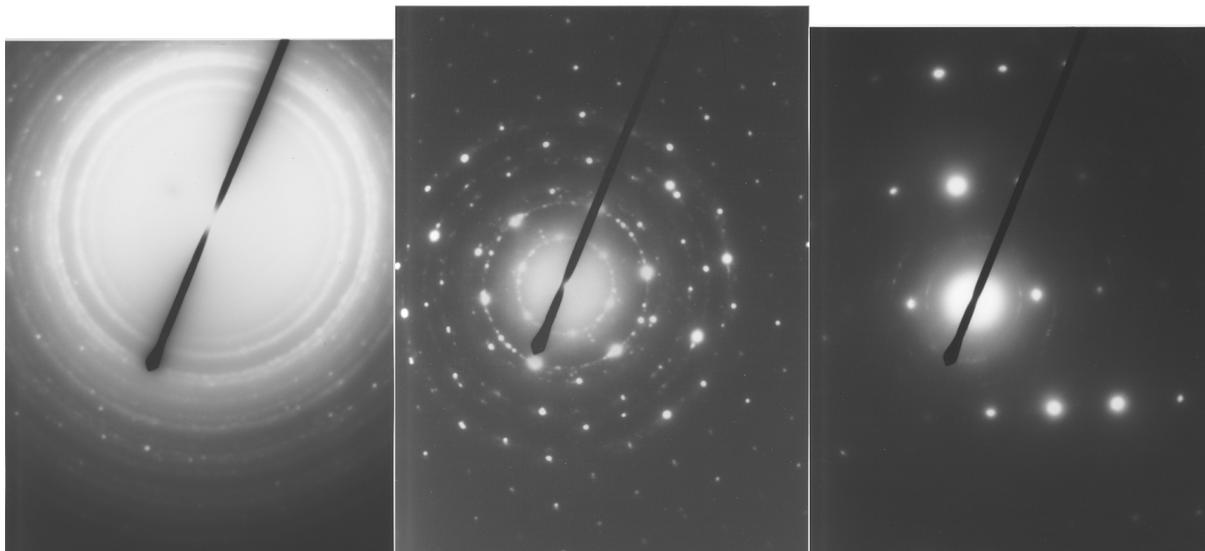


Figure 50 : Clichés de diffraction électronique, de gauche à droite, halos de diffraction d'une particule flexueuse turbostratique (temps de pose de 8s), taches de diffraction d'une particule plate (22s) et taches de diffraction après une inclinaison de  $18^\circ$  de la même particule plate (22s)

Il n'a pas été possible d'associer un polytype précis pour chaque faciès car cette analyse est particulièrement complexe. Elle est d'autant plus difficile sur les petites particules qui sont souvent détruites pendant leur observation. Dans un seul cas, il a été possible de réaliser un cliché de diffraction d'une structure cohérente sur une petite particule flexueuse (Figure 51 à droite).

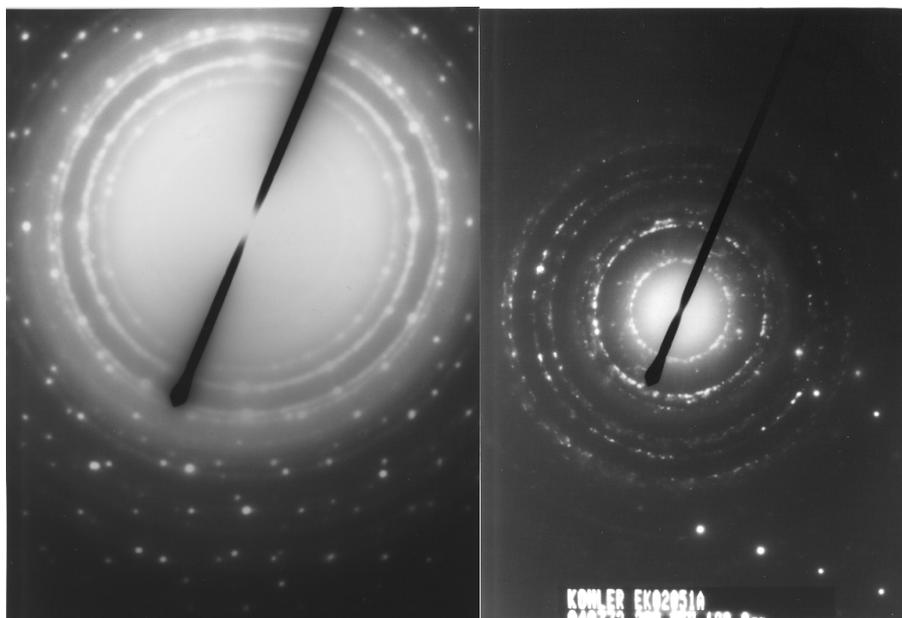


Figure 51 : Clichés de diffraction électronique, à gauche, une particule plate (8s), à droite une particule flexueuse (64s)

## 2.6 Bilan des caractérisations de l'échantillon de référence de Tournemire

La roche est composée d'argile et de minéraux secondaires (calcite et quartz), sa porosité est faible et réduite par une cimentation par de la calcite. Sa capacité d'échange cationique est assez faible,  $8,9 \text{ ceq.kg}^{-1}$ , ainsi que sa teneur en eau (2,2%).

Les argiles représentent 60% du matériau, les minéraux principaux sont les illites et les interstratifiés illite-smectite. En plus faible proportion, la kaolinite (environ 20%) et des chlorites sont présents. Les minéraux illitiques sont dioctaédriques et principalement alumineux. Le type « beidellite » est assuré par une substitution tétraédrique moyenne (0,47 à 0,59 atome d'aluminium).

Minéraux argileux	20%	Kaolinite (ferrifère supergène)
	<10%	Chlorite (ferrifère)
	30 à 40% illites alumineuses dioctaédriques	I-S à 30-35% de smectite
		PCI à 10% de smectite
	WCI (100% d'illite)	
Minéraux secondaires	20%	calcite
	Environ 20%	quartz
Minéraux accessoires	n.d.	pyrite, dolomite, feldspaths
Matière organique	COT = 1%	Type bitume

Les trois types de particules illitiques ont une chimie comparable mais ne correspondent pas pour autant aux trois familles cristallographiques d'I-S observées par décomposition des diffractogrammes. Les résultats DRX, MET et IRTF peuvent être comparés et corrélés en ce qui concerne le caractère dioctaédrique, le faible déficit de charge, la concentration importante de l'aluminium devant le fer et le magnésium, la richesse en illite des différentes populations illitiques.

## 3 Les échantillons profonds à Laumiere

### 3.1 Introduction

Les échantillons présentés dans le chapitre « matériel » sont caractérisés dans leur forme d'origine en microscopie optique et électronique à balayage. Puis, après broyage et homogénéisation, ils sont caractérisés sous deux formes : roche totale et fraction fine de granulométrie inférieure à 2µm décarbonatée (saturée au calcium pour l'IRTF, la DRX et le MET).

A partir de la première description macroscopique réalisée sur le terrain, nous avons établi un plan d'échantillonnage en vue d'une série d'analyse. Nos observations porteront sur les prélèvements de matrice selon différentes distances par rapport au dyke.

Par rapport au plan d'échantillonnage mentionné dans le chapitre « matériel », nous avons privilégié l'étude de deux échantillons représentatifs à 286 et 22 cm du contact basaltique. L'échantillon au contact est noirci et cassant, il présente de nombreuses fractures remplies d'un matériau ocre. Ces zones sont des chemins préférentiels de fluides qui ont fonctionné au cours de la mise en place du dyke ou qui sont postérieurs. Ils font partie d'un contexte d'altération hydrothermale qui sera étudié par ailleurs.

Il est présenté les résultats des caractérisations de la roche et de la fraction fine de la matrice argileuse. Un échantillon prélevé directement au contact du basalte n'est pas présenté dans la partie des caractérisations macroscopiques car sa masse était trop faible pour réaliser les mesures. La caractérisation de cet échantillon a fait principalement appel à la DRX, à l'IRTF et au MET.

### 3.2 Observations et analyses de la roche totale

#### 3.2.1 Microscopie optique

##### **Echantillon lointain (286 cm du contact)**

Cet échantillon présente les mêmes caractéristiques texturales que l'échantillon de référence de Tournemire. Il a été prélevé dans une zone visuellement saine. L'observation en microscopie optique montre l'absence de fissure ou de fracture. Seules des fractures liées à la préparation (découpe, mise sous vide pendant l'imprégnation à la résine) sont visibles (Figure 52-A). On peut observer une matrice argileuse noire homogène dans laquelle sont dispersées des petits nodules ( $\varnothing < 1\text{mm}$ ). Ces nodules sont composés de ce que l'on suppose a priori être de la calcite avec ou non de la pyrite (framboïdes). Ces framboïdes de pyrite peuvent être entourées d'un halo marron (Figure 52-B). Ce dernier évoque la matière organique décrite par Mondy et al. (2003 a et b).

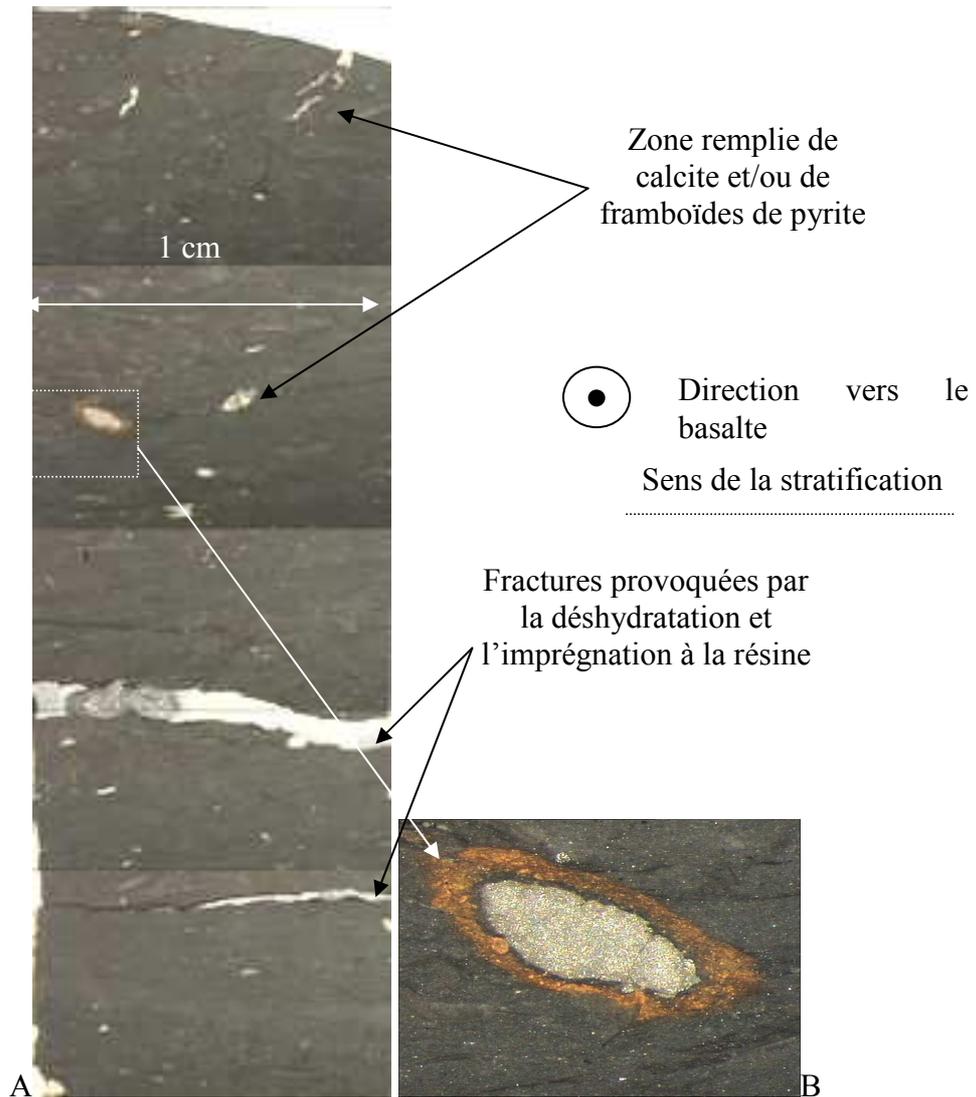


Figure 52 : Photographies en microscopie optique d'un échantillon profonds, imprégné de résine et poli (286cm horizontalement par rapport au contact argilite-basalte)

#### **Echantillon proche du contact (22 cm du contact)**

Les échantillons proches du contact perdent la couleur gris-noir des matériaux de Tournemire pour une couleur marron clair. Les fissures sont nombreuses et réparties selon deux directions : la stratification et perpendiculaire à la stratification comme le montre la figure suivante.

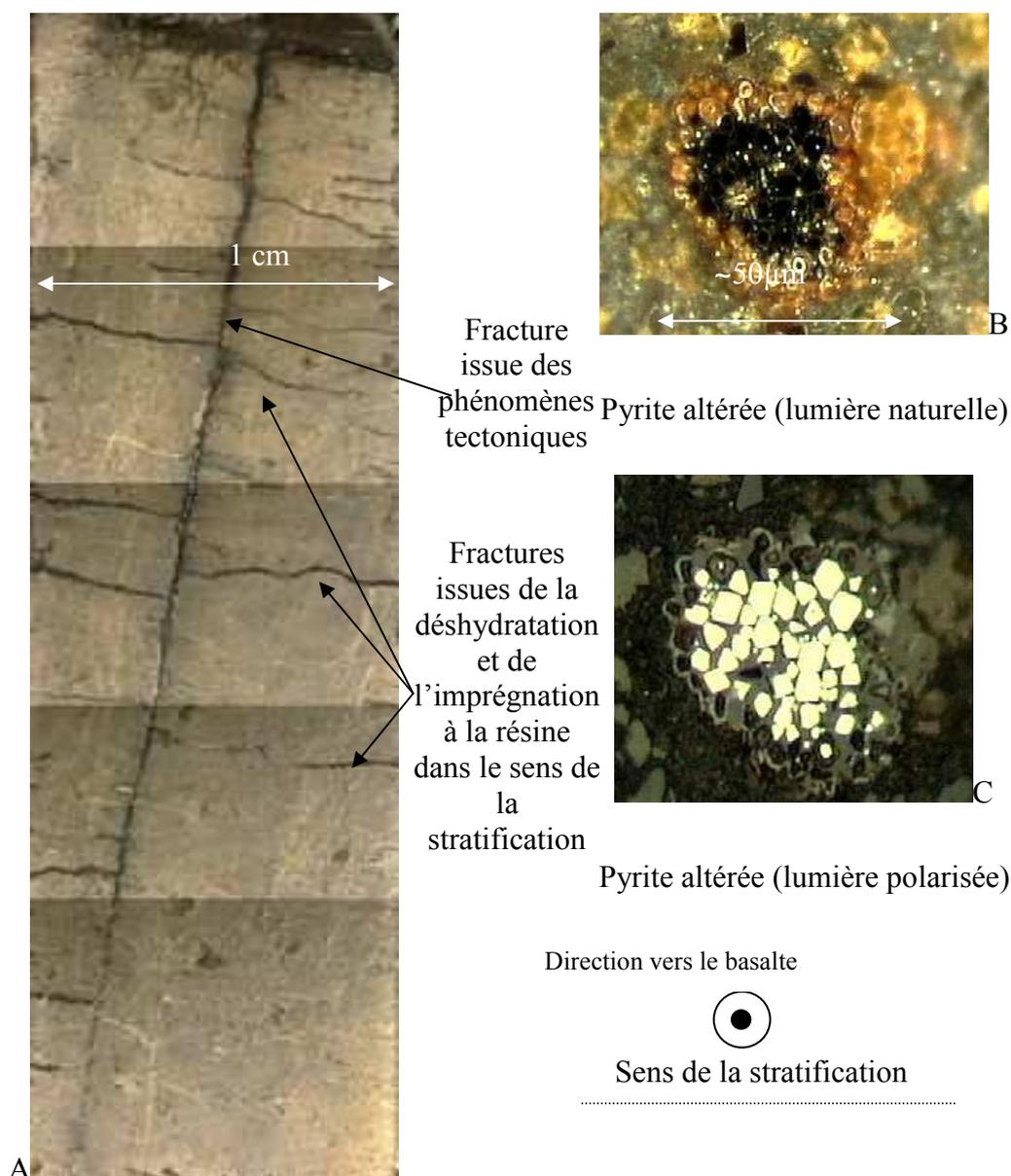


Figure 53 : Photographies optiques d'un échantillon de GT2 (22cm horizontalement par rapport au contact argilite-basalte)

La présence de fissure est indépendante de la préparation des échantillons car elles étaient déjà visibles sur le terrain. Les framboïdes sont entourées d'un halo marron identique à l'échantillon à 286 cm mais ceci de manière générale sur toutes les framboïdes observés. Certaines, les plus petites, sont totalement transformées mais gardent le même faciès.

### 3.2.2 Microscopie électronique à balayage de l'échantillon à 22 cm du basalte

L'étude en MEB de l'échantillon lointain n'est pas présentée car elle est comparable à celle de l'échantillon de référence de Tournemire.

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la texture de la roche, de caractériser des assemblages minéralogiques (Figure 54-A).

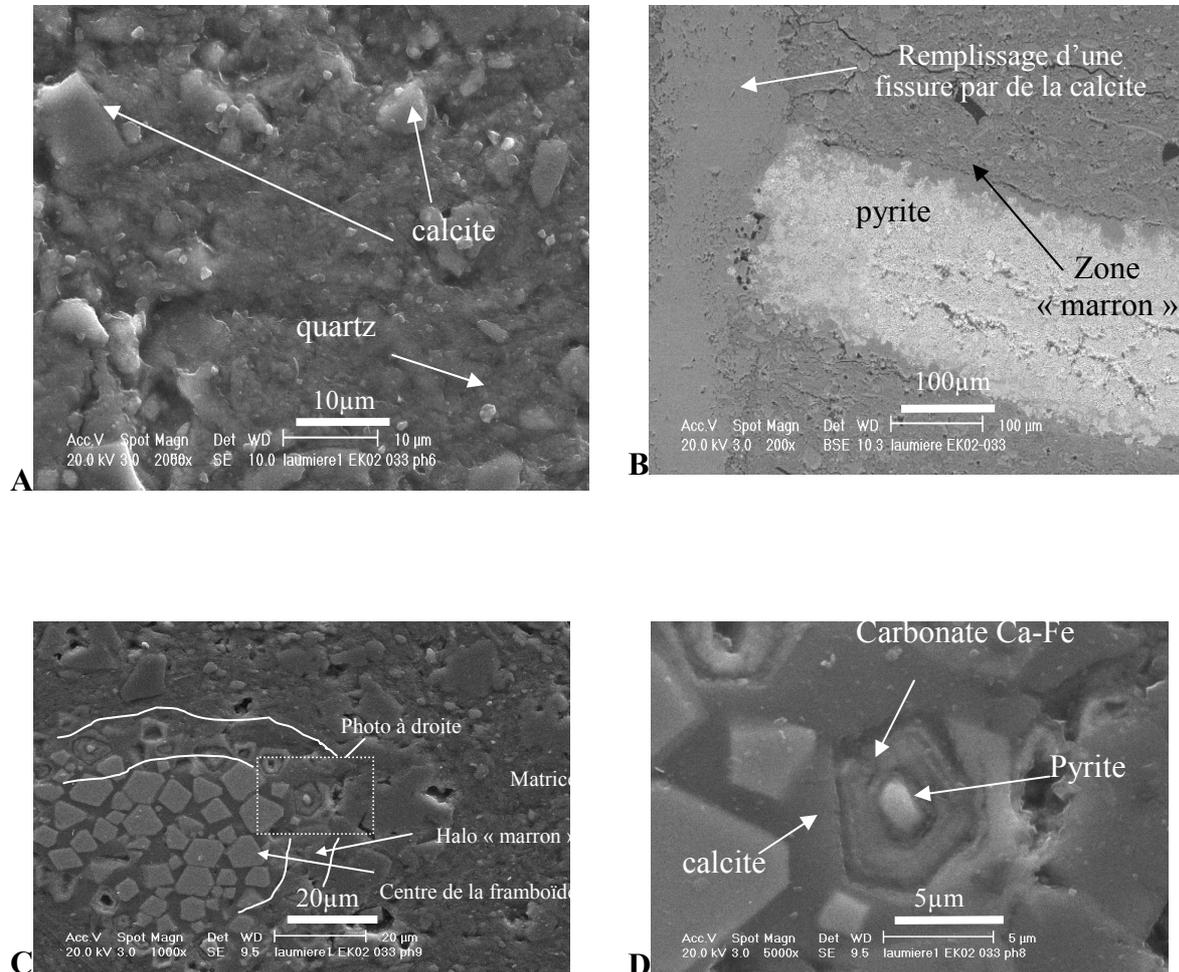


Figure 54 : Photographie MEB de l'échantillon à 22 cm du basalte.

Les fissures observées en microscopie optique sont remplies de calcite (Figure 54-B). Les zones à pyrite framboïdale (Figure 54-B et C) développent une couronne d'altération qui s'exprime par la présence de carbonate de calcium et de fer ainsi que par des marques de « dissolution » des grains de pyrite (Figure 54-D). Il n'a pas été observé par cette méthode d'autres phases que la pyrite comme porteuses de soufre. Ponctuellement, des îlots de matière organique contiennent du soufre. Ces îlots sont en plus faible nombre qu'à 286 cm ou dans la référence de Tournemire. Du gypse a été observé ponctuellement dans la matrice argileuse mais jamais en association aux minéraux de la pyrite altérée. On peut supposer que le gypse est préférentiellement lié à l'oxydation du matériau au cours de sa préparation. De ce fait, cette altération de la pyrite avec formation d'ankérite pourrait d'avantage résulter d'une déstabilisation thermique comme observée en analyse thermique (Paulik et al. (1981)). Néanmoins, nous verrons que sa présence n'est pas forcément liée à un épisode thermique.

### 3.2.3 Spectrométrie infrarouge (moyen)

Les analyses IRTF dans le domaine moyen représentées sur la Figure 55 montrent les mêmes tendances que pour l'échantillon de référence. Nous observons la calcite et le quartz comme minéraux secondaires principaux. La quantité de quartz évolue peu dans les échantillons (Figure 56-A). La calcite évolue de manière importante (Figure 56-B) comme la variation du pic à  $1430\text{ cm}^{-1}$  le laissait présager (Figure 55). La Figure 56 montre que la calcite est en quantité comparable à la référence de Tournemire pour les échantillons lointains (au-delà de 2 m), puis, à l'approche du basalte, après le banc calcaire, la quantité augmente.

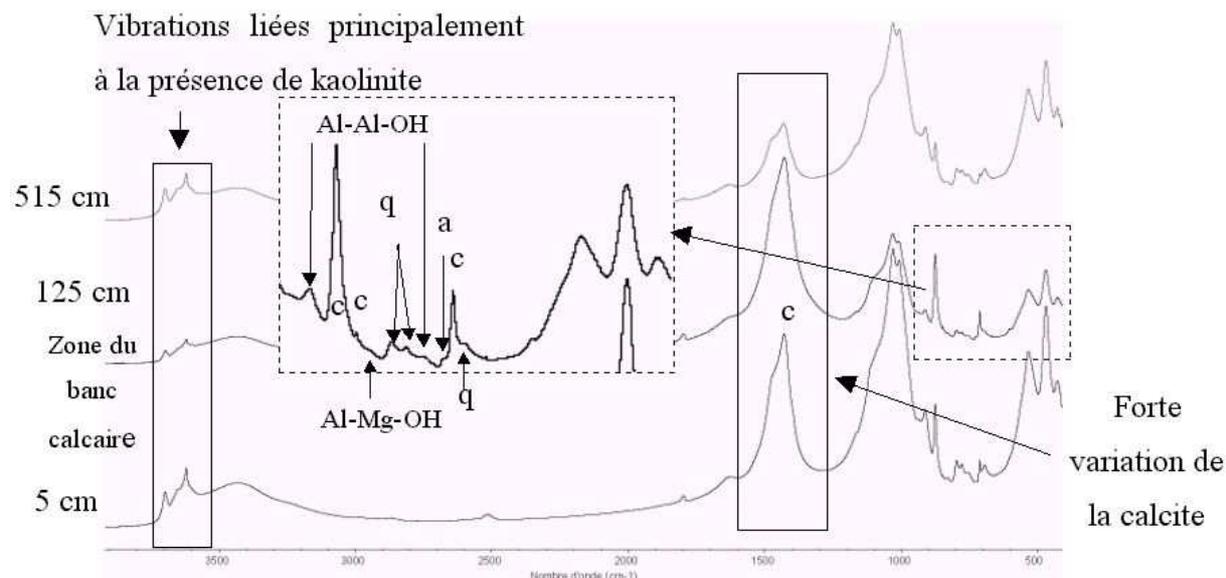


Figure 55 : Spectres IRM d'échantillons du forage GT2, calcite c, quartz q, ankérite a et les vibrations des liaisons Al-Al-OH et Al-Mg-OH des argiles.

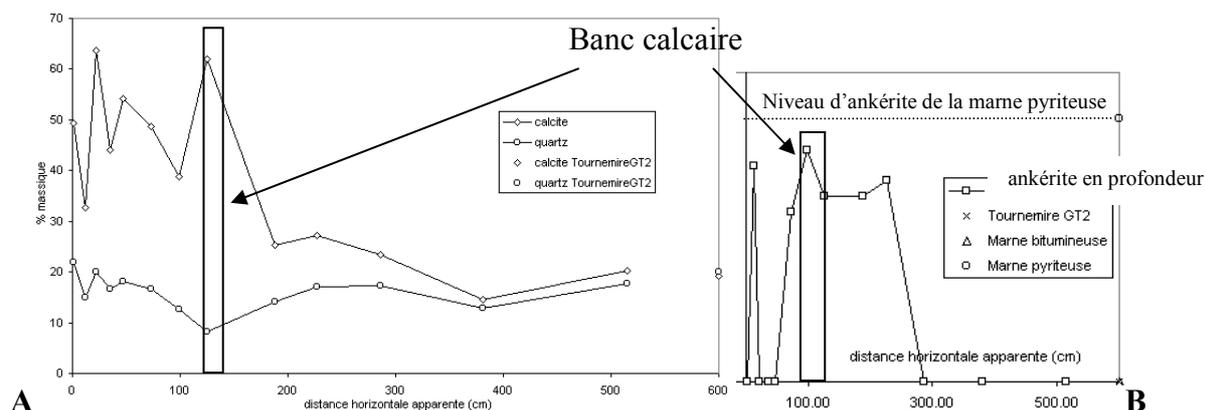


Figure 56 : (A) dosage du quartz et de la calcite, (B) dosage de l'ankérite (les absorbances à  $726\text{ cm}^{-1}$  des échantillons profonds sont normalisées à celle de la marne pyriteuse, référence secondaire de la formation de Tournemire)

Cette analyse montre aussi la formation d'un carbonate de type ankérite ( $\text{Ca, Fe, Mg}-\text{CO}_3$ ) dans la zone où la calcite augmente entre le contact et le banc calcaire. Ce carbonate est

identifié par un épaulement peu intense vers  $726\text{ cm}^{-1}$  et visible dans l'encart de la figure précédente (Figure 55) et noté a. La composition chimique de ce carbonate ne peut pas être définie précisément car les analyses MEB, tout en montrant la prédominance du Ca et du Fe devant le Mg, sont très dispersées. Le dosage de ce carbonate n'a donc pas été réalisé en IRTF faute d'une référence adaptée. Pour estimer sa quantité, nous utilisons la base de données disponible avec le logiciel d'acquisition de l'IRTF (OMNIC de Thermo Nicolet®). La quantité d'ankérite est inférieure à 5 % pour l'échantillon le plus riche en ankérite qui est au niveau du banc calcaire. La présence d'ankérite dans l'une des références de Tournemire (la marne pyriteuse) montre que sa présence à Laumière n'est pas nécessairement d'origine thermique.

Les minéraux argileux sont observés dans des conditions comparables à l'échantillon de référence de Tournemire. La kaolinite est observée très facilement du fait de sa forte absorbance devant les autres phyllosilicates. Sa concentration n'évolue pas de manière significative par rapport aux autres phases hors calcite car les bandes vers  $3620\text{-}3698\text{ cm}^{-1}$  n'évoluent pas en considérant la dilution par la calcite (Figure 55). Il n'y a qu'au contact avec le basalte que la kaolinite disparaît, l'analyse de cet échantillon sera présentée dans le chapitre traitant de la fraction fine. Il contient de la calcite mais Mondy et al. (2003a) ont montré sur un échantillon comparable que cette phase était néoformée. Le faciès des cristaux de calcite ne correspond pas à la cimentation observée pour les échantillons de Laumière ou de Tournemire. Il est observé un pic vers  $830\text{-}832\text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait être un indice de la présence de phases illitiques. Il est difficile de valider cette description sur les échantillons de roche totale du fait des interférences avec les minéraux comme les carbonates (le pic intense à  $876\text{ cm}^{-1}$ ) et le quartz (le doublet à  $797$  et  $778\text{ cm}^{-1}$ ) en plus de la kaolinite.

#### 3.2.4 Diffraction des rayons X

La DRX confirme la présence de la calcite et du quartz (Figure 57) dans les échantillons profonds. Les diffractogrammes sont comparables à celui de la référence de Tournemire (Figure 38) tout le long du forage en dehors du contact adhérent au basalte. Dans cette zone, l'argilite est noire et cassante (la description diffractométrique est présentée plus loin). La confirmation de la présence d'ankérite n'est pas directe puisque le pic de diffraction vers  $2,90\text{ \AA}$  (Figure 58) est très large et suggère plusieurs pics qui interfèrent et qui pourraient être ceux de plusieurs ankérite, d'une dolomite ferrifère ou d'une kutnohorite  $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2$ . La présence de cette dernière espèce, peut être facilement rejetée en vérifiant l'absence de manganèse dans une solution d'attaque acide qui a dissout le carbonate. Cette solution après l'attaque contient du calcium et du fer principalement (la concentration de magnésium est très inférieure d'un facteur 10). On peut donc considérer que ces carbonates se distribuent selon des stoechiométries proches d'une ankérite ferrifère (en faisant l'hypothèse que la dolomite n'est pas dissoute par la solution d'attaque : acide faible à froid).

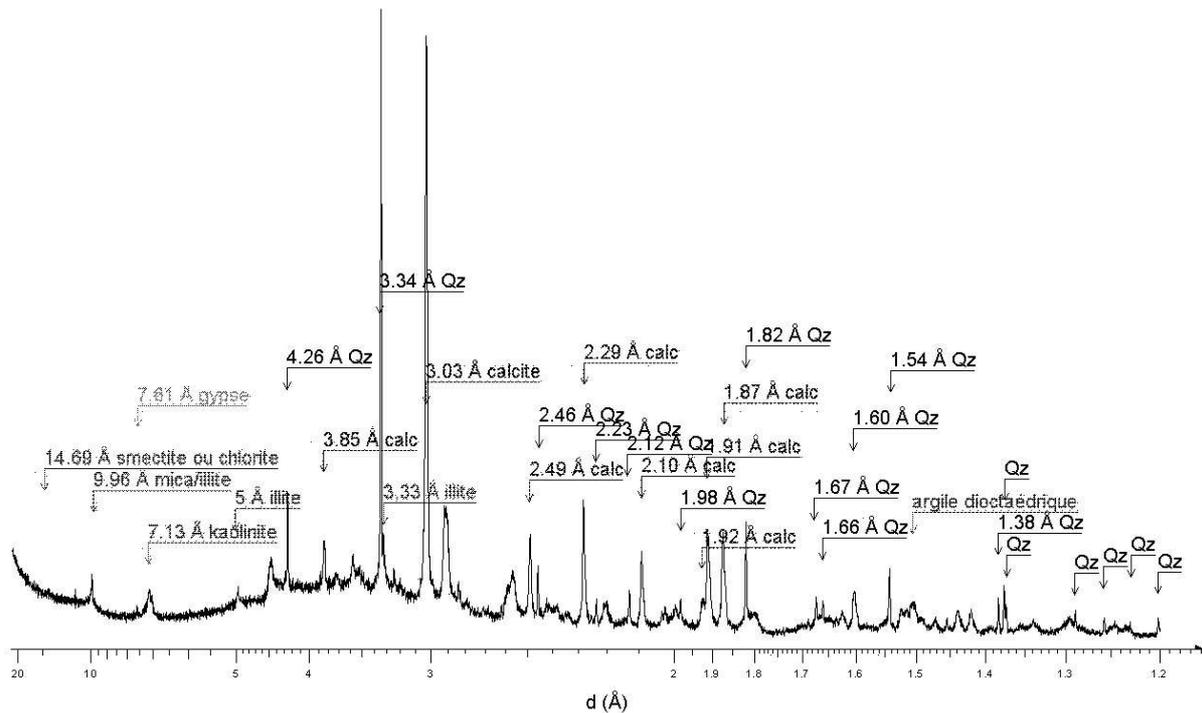


Figure 57 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon à 12 cm du contact en profondeur

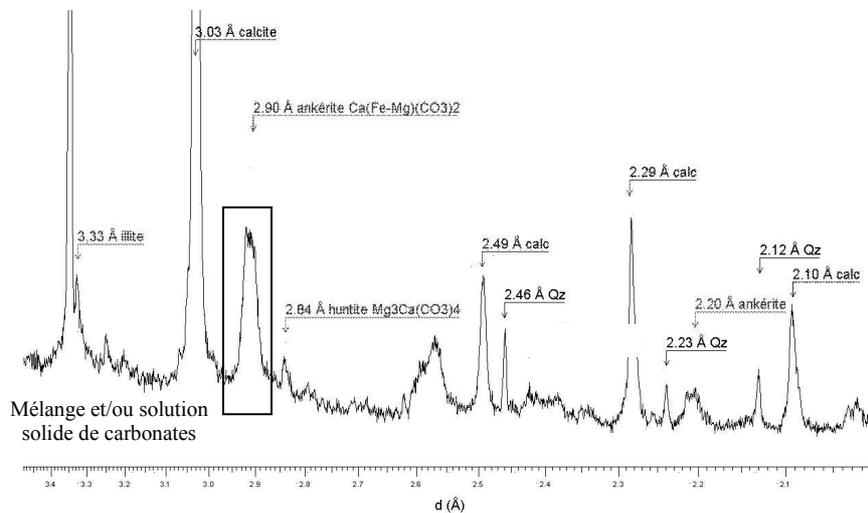


Figure 58 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon à 22 cm du contact

Le diffractogramme de l'échantillon au contact du basalte est présenté seul du fait de sa grande différence avec les autres échantillons profonds (Figure 59). Au contact du basalte, nous observons que l'argilite a subi une profonde transformation. Cette transformation s'accompagne de la disparition de la kaolinite (disparition du pic à 7Å sur la Figure 59). Les minéraux secondaires comme la calcite et le quartz sont toujours présents (ceci est validé en IRTF). L'analyse du diffractogramme montre la présence d'une phase smectitique par le pic large à 14,96 Å. Les I-S présents sont beaucoup plus illitiques que ceux de la matrice des échantillons voisins car le pic à 9,98 Å est beaucoup plus fin. Les analyses en DRX sur la

fraction fine devront fournir des informations plus précises. Une dernière phase apparaît sur le diffractogramme : une zéolite dont les pics de diffraction s'approchent de ceux d'une phillipsite.

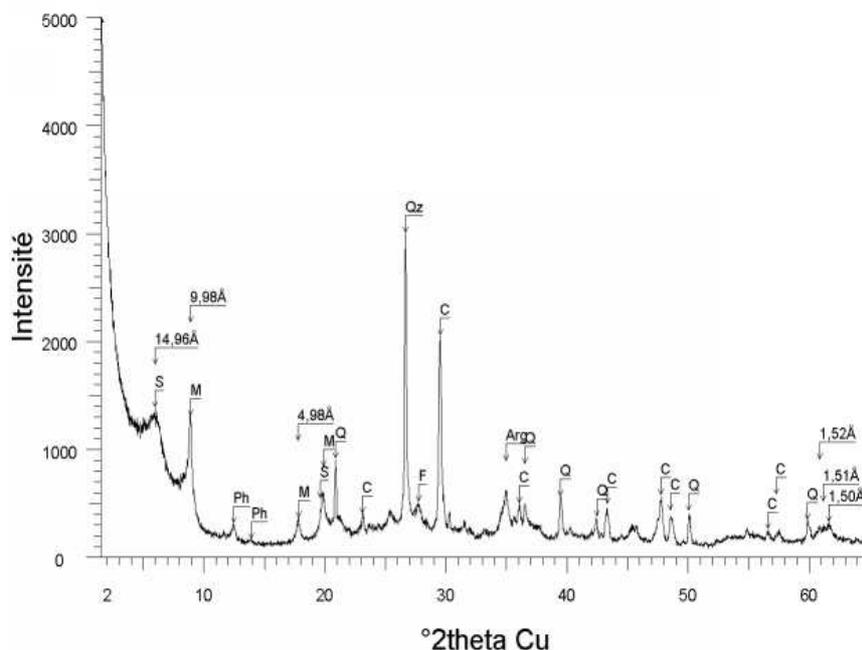
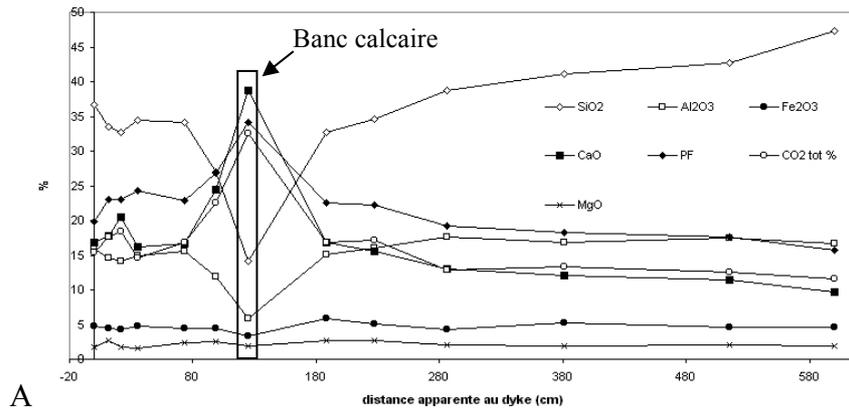


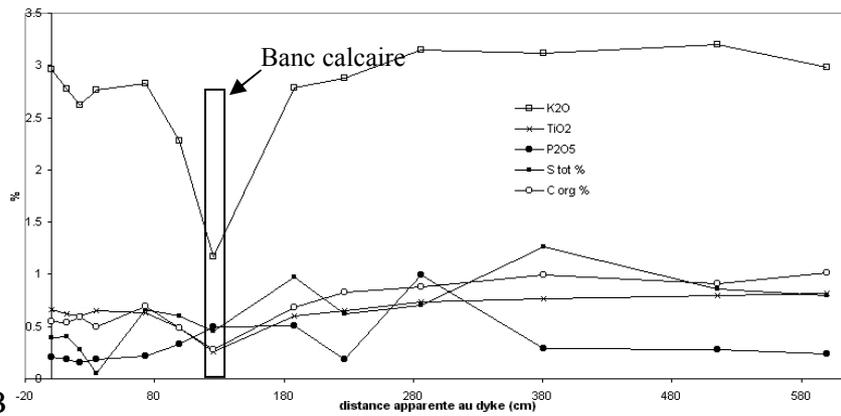
Figure 59 : Diffractogramme de la roche totale désorientée de l'échantillon profond au contact du basalte, smectite S, illite ou mica M, zéolite de type phillipsite Ph, quartz Q, calcite C

### 3.2.5 Analyse chimique (majeurs, traces, REE)

Les analyses chimiques de la roche totale le long du forage montrent principalement une variation du calcium et de la perte au feu (Figure 60-A). Nous verrons que ces variations sont reliées principalement à la variation de la quantité de calcite ou à la présence du banc calcaire. Cette série d'analyse ne concerne pas l'échantillon au contact direct du basalte. Elle correspond à la matrice prélevée dans des zones non structurées et dont la distance au dyke peut être déterminée avec précision. En considérant que la quantité de quartz reste constante (donnée issue de l'IRTF), on peut visualiser les corrélations du silicium avec d'autres éléments majeurs. On observe bien l'anticorrélation du silicium avec le calcium et la perte au feu. Cette observation montre l'effet de la dilution d'une roche homogène par de la calcite. Le silicium est corrélé avec l'aluminium et le potassium, ce qui permet de faire l'hypothèse que les minéraux argileux contiennent principalement des illites et des interstratifiés (Figure 60-B et 61). L'évolution de la chimie globale de la roche n'est donc due qu'à l'effet de dilution par la calcite ou à la présence du banc calcaire. Il n'y a pas, dans la matrice, de transfert de matière visible par un appauvrissement ou un enrichissement par rapport à la référence de Tournemire. On remarque la corrélation du titane avec le silicium qui peut être le reflet de la présence systématique d'anatase associées aux argilites ou du titane dans les illites même, comme c'est le cas pour l'une des phases illitiques de l'échantillon de référence de Tournemire (Figure 60-B et Figure 61).



A



B

Figure 60 : Analyse chimique de la roche brute des échantillons profonds

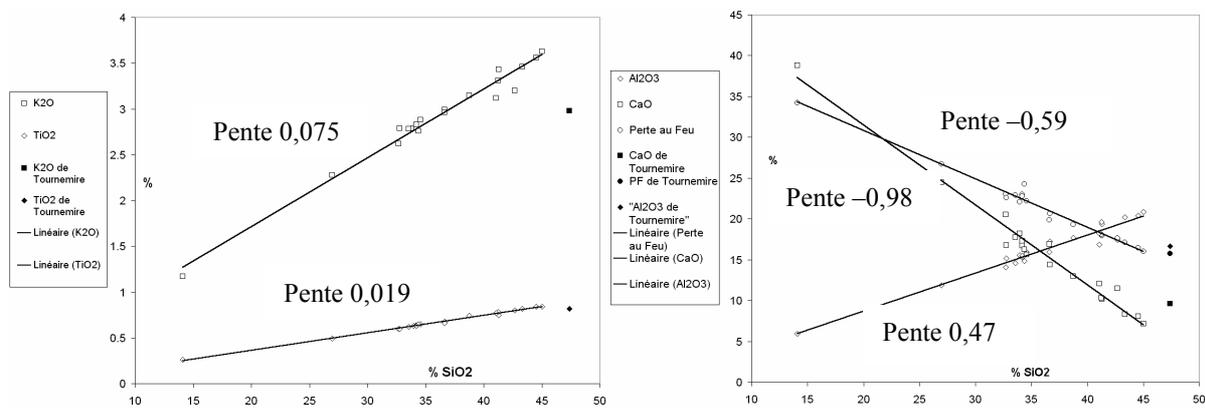


Figure 61 : Concentration en potassium, titane, aluminium, calcium et perte au feu en fonction du silicium

Si on considère que le titane est préférentiellement portée par l'anatase et que celle-ci est une impureté dispersée aléatoirement, on peut normaliser les analyses chimiques par rapport à la quantité de titane (Figure 62).

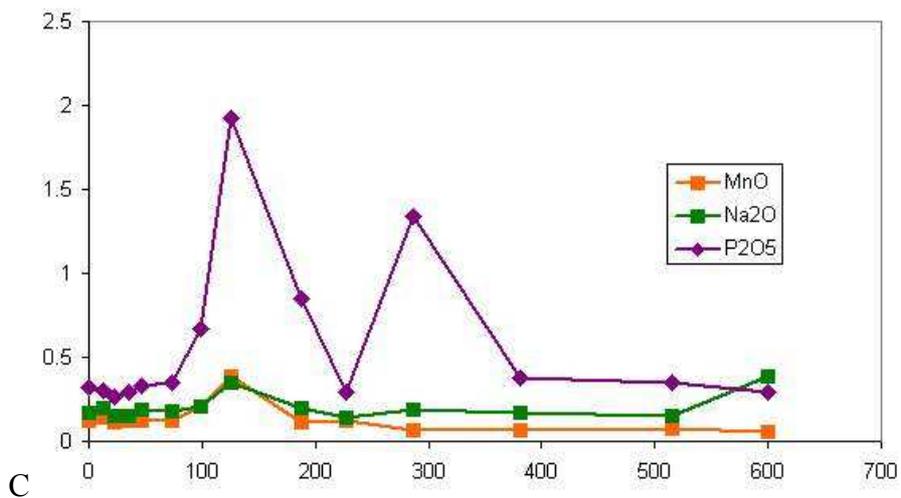
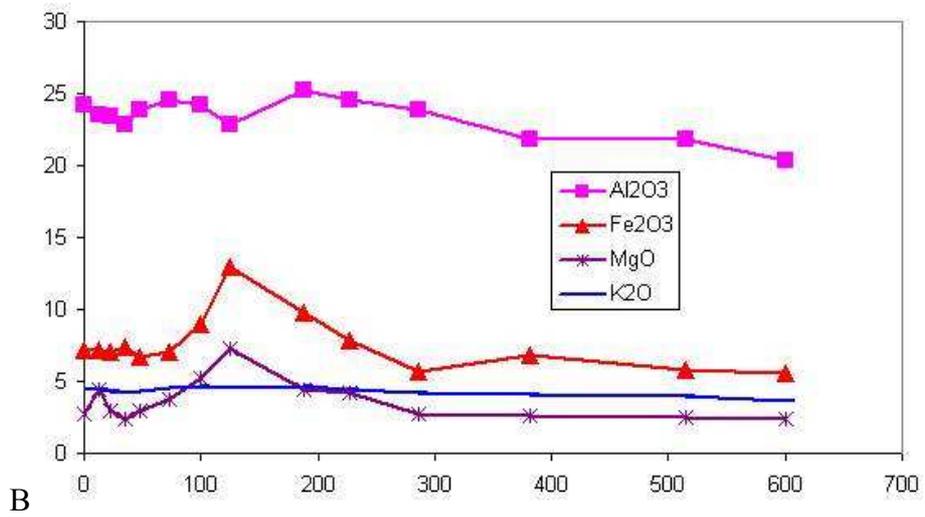
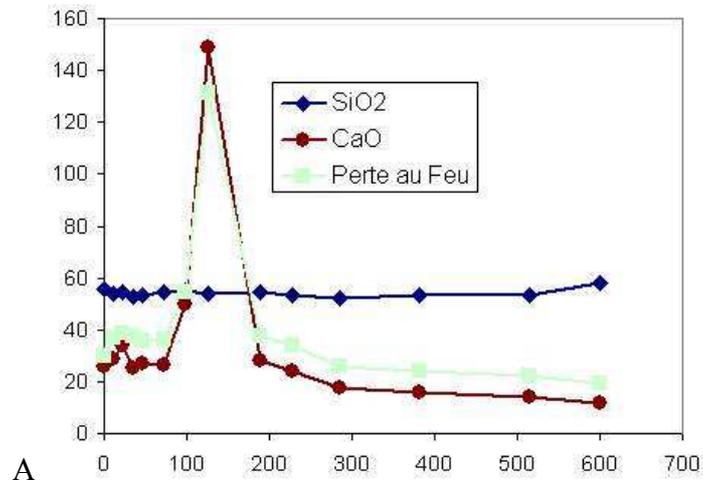


Figure 62 : Analyses chimiques normalisées par rapport au titane de la roche brute des échantillons profonds

Le calcul montre que la quantité de silicium et d'aluminium évoluent peu devant le calcium et la perte au feu qui atteste de la dilution par les carbonates de la matrice argileuse dont l'analyse chimique globale évolue peu.

Les analyses des terres rares montrent de faibles variations selon la distance au dyke. Deux échantillons sont distingués, ceux à 125 et 286 cm. L'échantillon à 125 cm, appauvri en terres rares, correspond à la zone concentrée en calcite (proche du banc calcaire). Cette analyse montre que la calcite et le banc calcaire contiennent moins de terres rares que les autres constituants de l'argilite (argiles, quartz, minéraux secondaires). Pour l'échantillon à 286 cm, le profil des terres rares est en forme de cloche. Cet échantillon correspond à une zone saine d'argilite non fracturée mais contenant beaucoup de fossiles. Cette analyse permet de faire l'hypothèse que les terres rares de masse moyenne sont principalement portées par les phases minérales qui constituent les fossiles.

En réalisant un calcul de corrélation, on observe le lien étroit qu'il existe entre les terres rares, le calcium et le phosphore (Figure 63-A). Il semble que d'un point de vue global, les terres rares de masse moyenne ne sont pas associées aux carbonates mais aux phosphates. Il se peut que le phosphore analysé ici puisse correspondre aux « lentilles phosphatées » décrites par Sibai et al. (1993) durant l'étude pétrographique du bassin sédimentaire de Tournemire.

Ces observations peuvent être faites directement en calculant la somme des terres rares. La figure suivante (Figure 63-B) montre que le point à 125 cm qui correspond à une zone riche en carbonate, contient le moins de terres rares et que le point à 286 cm qui correspond à la zone la plus riche en phosphore, contient le plus de terres rares.

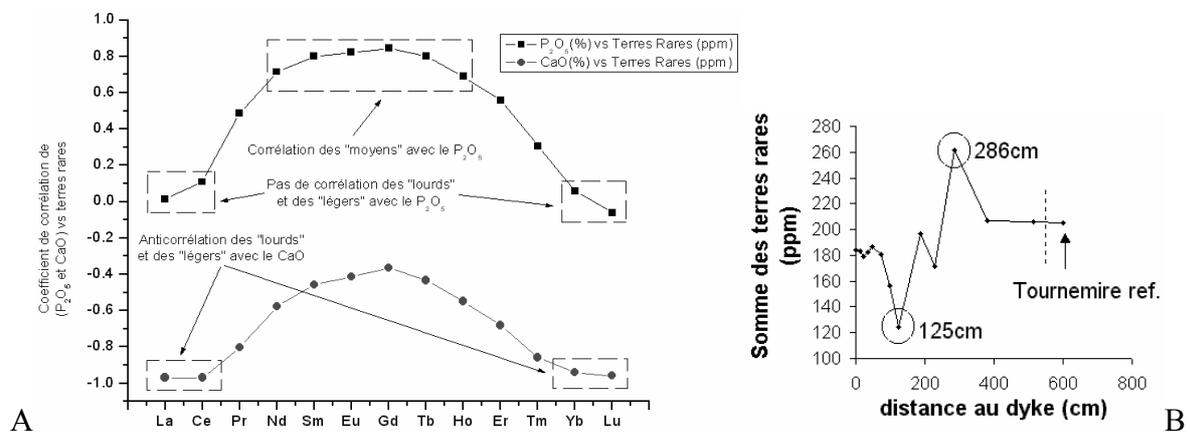


Figure 63 : Calcul des coefficients de corrélation entre la variation des terres rares et le calcium et phosphore

Il semble que les variations dans les profils de terres rares soient liées à la présence de phases phosphatées. Ces phases phosphatées ont une répartition hétérogène d'origine détritique. Ceci explique que les variations ne sont pas reliées à la distance au basalte. Le profil particulier qu'adopte le profil des terres rares de l'échantillon à 286 cm pourrait être relié à plusieurs phénomènes. Ceux-ci seront présentés pour les échantillons de surface dont les profils sont exemplaires.

### 3.3 La roche fine décarbonatée

#### 3.3.1 Analyse chimique (majeurs, traces, REE)

On n'observe pas de variation significative des espèces chimiques majeurs. Les valeurs correspondent à celles de la matrice argileuse de Tournemire. Il n'y a pas de transfert de matière visible entre les granulométries. En d'autre terme, il n'y a pas de néoformation à partir des éléments des minéraux de la fraction fine (argiles) qui se retrouverait dans la fraction grossière. Cet effet serait visible si, par exemple, des micas s'étaient formés à partir des argiles. Réciproquement, Il n'y a pas de formation de minéraux « fins » à partir des éléments de la fraction grossière.

La représentation des valeurs de terres rares est réalisée après une normalisation par rapport aux valeurs mesurées pour l'échantillon de référence de Tournemire. Les profils des éléments en trace sont stationnaires et correspondent aux valeurs de l'échantillon de référence de Tournemire. Néanmoins, les profils sont assez dispersés en fonction de la proximité du basalte. On remarque que l'échantillon de la zone riche en calcite est le plus enrichi en terres rares légères, ce qui n'est pas le cas pour la roche totale.

#### 3.3.2 Analyses DRX de lames orientées

##### **Saturation à l'éthylène glycol et décomposition des diffractogrammes**

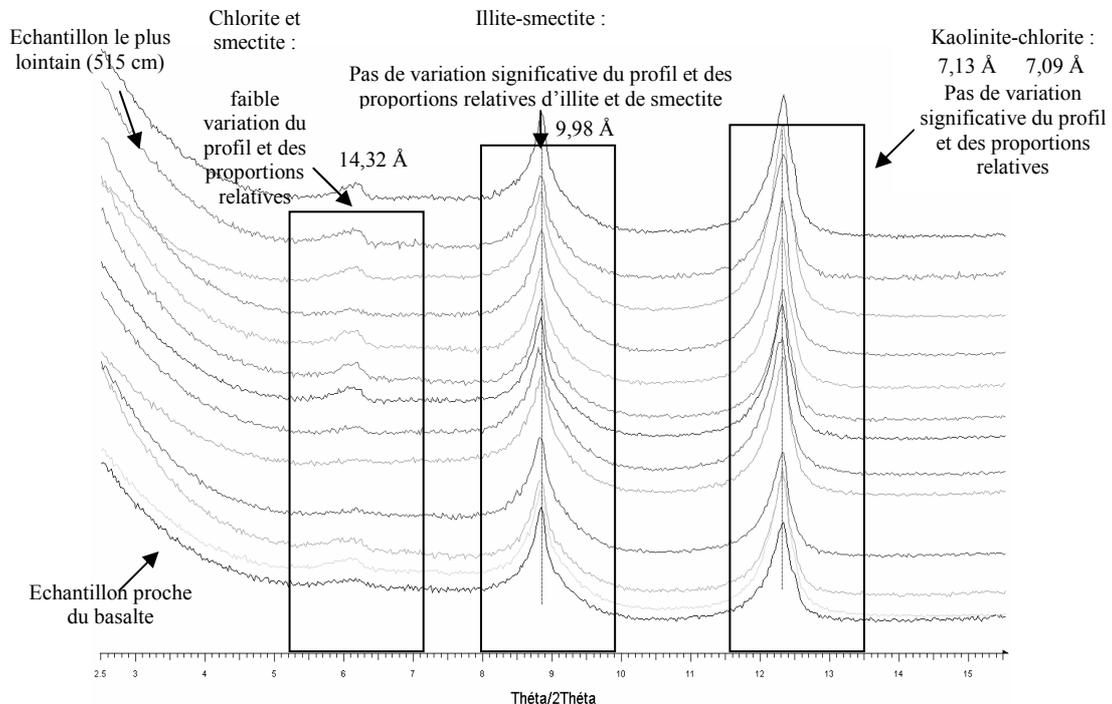


Figure 64 : Diffractogrammes des échantillons orientés et saturés à l'éthylène glycol (fraction fine décarbonatée échangée Ca)

Les analyses en DRX sur les échantillons orientés après leur saturation à l'éthylène glycol sont présentées dans la figure suivante (Figure 64).

Cette figure reprend les résultats pour tous les échantillons profonds à l'exception de l'échantillon du contact dont le degré de transformation demande une représentation et une analyse distincte. Nous observons que les distances cristallographiques et les profils ne varient pas. Les diffractogrammes ne montrent pas d'évolution par rapport à la référence de Tournemire. Ce résultat montre que les échantillons traités à l'éthylène glycol sont comparables entre eux et correspondent à des matériaux riches en illite.

La décomposition des diffractogrammes est réalisée suivant la composition minéralogique définie pour l'échantillon de référence de Tournemire.

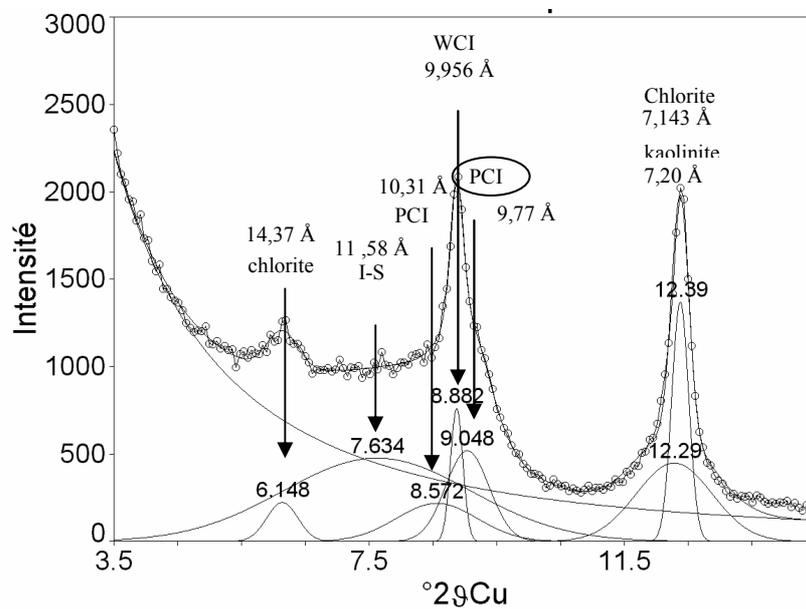


Figure 65 : décomposition du diffractogramme de l'échantillon orienté (fraction fine, EG) de l'échantillon à 12 cm du basalte pour le calcul des distances 001/002 des PCI

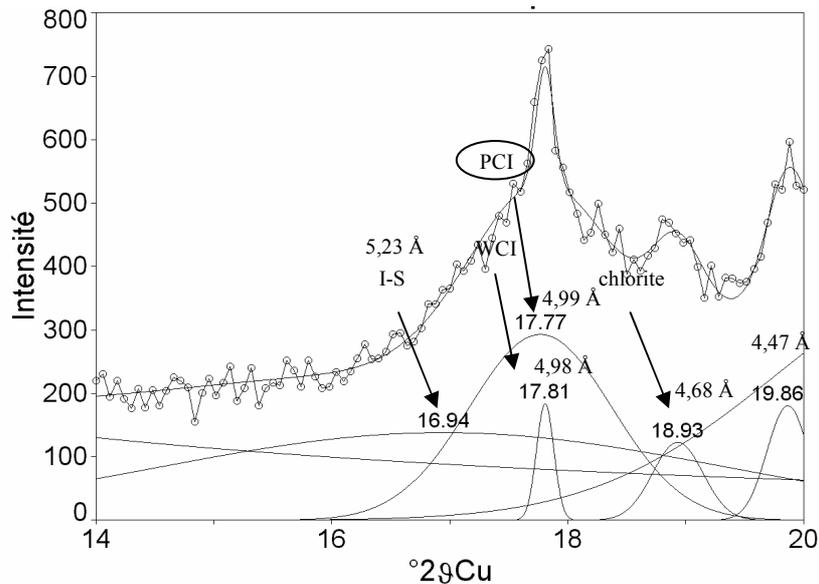


Figure 66 : décomposition du diffractogramme de l'échantillon orienté (fraction fine, EG) de l'échantillon à 12 cm du basalte pour le calcul de la distance 002/003 des PCI

La décomposition permet d'estimer les proportions d'illite et de smectite dans les matériaux illitiques. Un exemple est présenté pour l'échantillon à 12cm du basalte. La première figure (Figure 65) présente le calcul de la bande (001)/(002) qui est placée à 9,048 °2θCu. La seconde figure (Figure 66) présente le calcul de la bande (002)/(003) qui est placée à 17,77 °2θCu. La différence entre ces deux valeurs calculée est proportionnelle à la proportion d'illite et de smectite dans les interstratifiés selon l'abaque de Moore et Reynolds (1997).

Les résultats du calcul sur les échantillons de la série montrent une faible transformation du matériau argileux à l'approche du basalte. Les valeurs varient sur un intervalle de 5 % autour de 80-90 % d'illite. Cette variation est très faible et ne surpasse pas l'incertitude associée à la mesure (5% environ).

L'échantillon au contact du basalte est très différent des autres échantillons profonds puisqu'il ne contient plus de kaolinite. Les analyses en DRX sur des lames orientées (Figure 67) montrent un pic large vers 17,3Å. Ce résultat montre la présence de smectite qui ne semble pas interstratifiée à une autre phase comme une illite. Il n'y a pas de déplacement ni de variation du profil du pic à 9,98 Å entre les deux analyses (AD et EG). Ce résultat permet d'estimer que l'illite est proche du pôle contenant 100% de feuillet illitique.

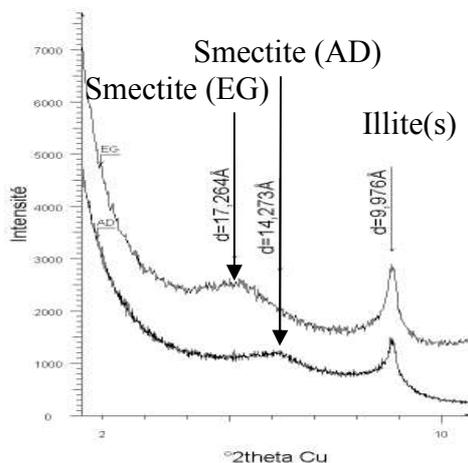


Figure 67 : Diffractogrammes de l'échantillon profond au contact du basalte, lames orientées (fraction fine décarbonatée et saturée au calcium), séchage à l'air (bas) et saturation à l'éthylène glycol (haut)

### Séchage à l'air et décomposition des diffractogrammes

La décomposition des diffractogrammes EG n'a pas montré de variations significatives des échantillons en dehors de celui qui est au contact du basalte. L'incertitude sur la mesure s'ajoute à la complexité de la décomposition. Il est raisonnable de valider cette description par une autre série de décompositions qui utilisera cette fois des diffractogrammes d'échantillons séchés à l'air. Cette analyse a l'avantage d'être plus robuste car la décomposition demande moins de composantes que pour les diffractogrammes des échantillons EG. Les diffractogrammes sont décomposés selon une méthode comparable à celle de Lanson (1998) et décrite dans le chapitre « Méthodes ». Il est présenté dans la figure suivante (Figure 68), un exemple de décomposition pour l'échantillon à 515 cm du basalte. Le calcul se base sur la composition minéralogique définie précédemment : une chlorite, un I-S, une illite faiblement cristallisée (PCI) et une illite bien cristallisée (WCI).

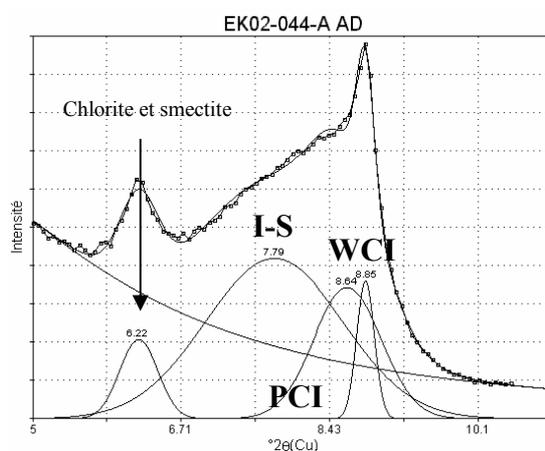


Figure 68 : Décomposition du diffractogramme de l'échantillon prélevé à 515 cm du basalte en profondeur, lame orientée séchée à l'air de la fraction fine décarbonatée et échangée au calcium

Les résultats des décompositions des échantillons de la profondeur sont placés dans un diagramme FWHM vs d (Figure 69). Pour chacune des familles I-S, PCI et WCI, la variabilité des paramètres cristallins est faible, les résultats sont définis dans des zones très restreintes. Ce résultat conforte celui obtenu à l'aide des échantillons EG. Nous pouvons en conclure qu'il y a peu de différence entre les échantillons et qu'une transformation par rapport à l'échantillon de référence de Tournemire est difficile à visualiser si elle existe réellement. Il est complexe d'observer une variation de cristallinité des minéraux argileux illitiques en fonction de la position de l'échantillon par rapport à l'interface avec le dyke du fait de l'incertitude de la méthode. Cependant, nous considérons que la décomposition est plus robuste et que des variations faibles peuvent avoir une signification. Cette considération se base sur le plus faible nombre de composantes entrant dans le calcul de décomposition et du fait que l'état AD est stable durant l'acquisition en DRX, à l'inverse de l'état EG, même si la cinétique de cette dernière est lente.

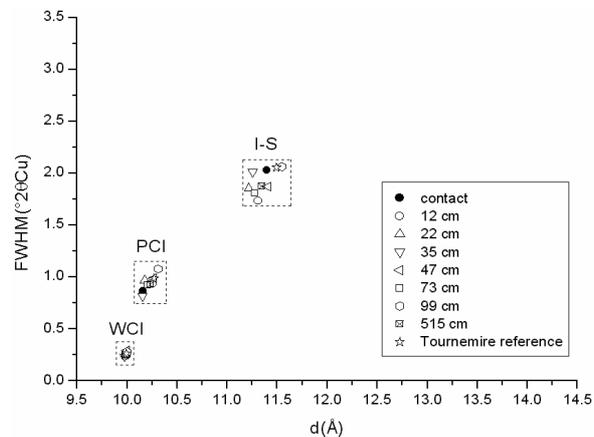


Figure 69 : Résultat des décompositions des diffractogrammes AD des échantillons profonds

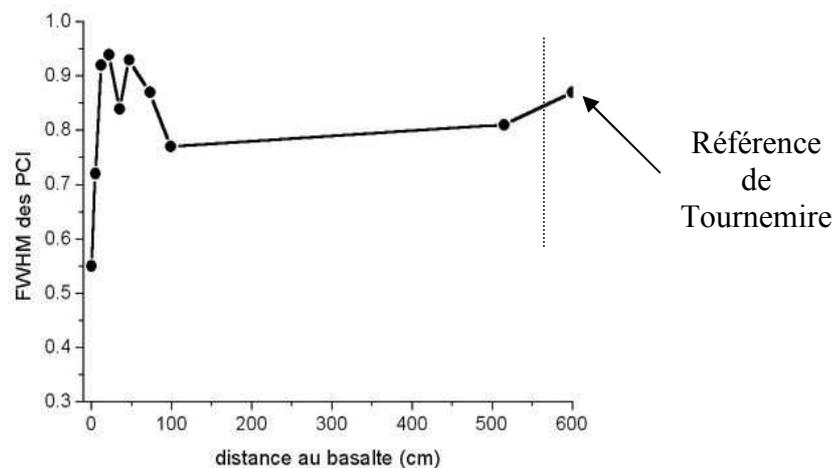


Figure 70 : Résultat de la décomposition des diffractogrammes des échantillons profonds (lames orientées AD)

Les résultats sont filtrés avec la méthode décrite dans le chapitre « méthodes ». Seuls les FWHM des PCI sont représentés en fonction de la distance au basalte dans la figure

précédente (Figure 70). La figure montre que le FWHM des PCI varie significativement entre l'échantillon de référence de Tournemire et l'échantillon au contact du basalte.

### 3.3.3 Analyses en spectrométrie infrarouge

#### Décomposition des spectres IRTF moyen

Les spectres d'IRTF sont décomposés de la même manière que l'échantillon de référence de Tournemire. Les spectres des échantillons profonds sont distingués de l'échantillon au contact du basalte qui est présenté à part. On considère que les cations ont le même environnement chimique. Plus précisément, l'espèce chimique « A » est observée seuel dans des liaisons A-A-OH ou associé à « B » dans des liaisons A-B-OH. Nous ne connaissons pas les coefficients d'absorption moléculaire associés à ces vibrations, nous ne pouvons donc pas décrire quantitativement le système. Cependant, il est admis que l'on peut observer les variations des aires des pics et faire l'hypothèse que les coefficients d'absorption moléculaire sont constants pour une même liaison chimique quelle que soit la phase minérale illitique. Nous pouvons en déduire que les rapports des aires des pics sont proportionnels aux rapports de concentration des différentes liaisons chimiques.

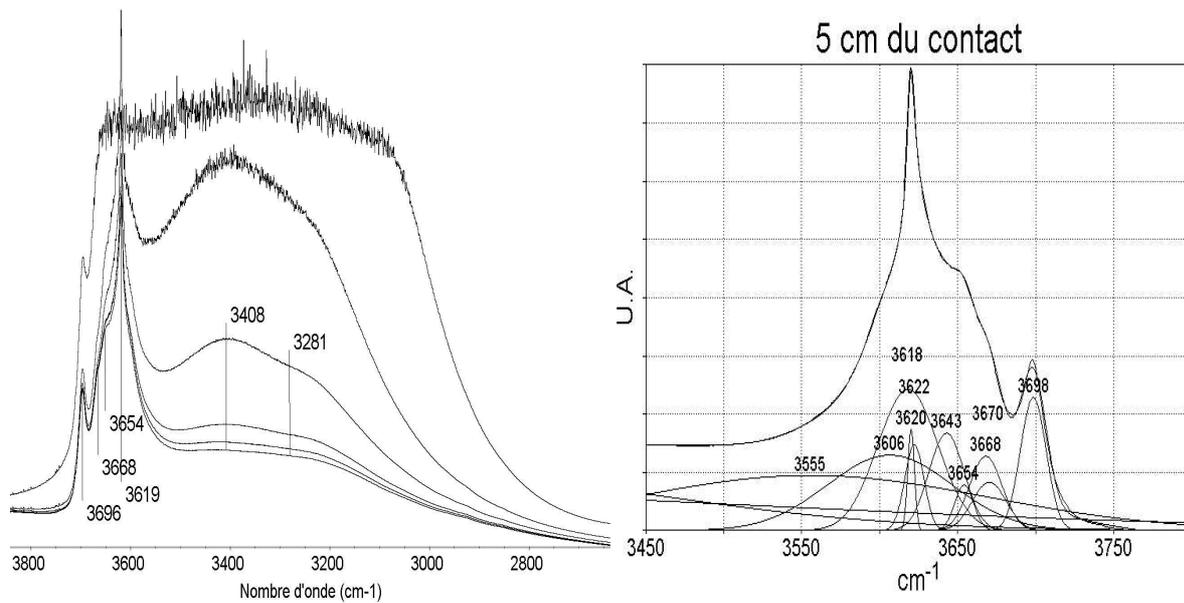


Figure 71 : L'échantillon à 5 cm du basalte en profondeur, à gauche, les spectres ont été acquis sur un échantillon préparé sur une fenêtre de ZnSe, l'acquisition est réalisée pendant le séchage, la succession des spectres permet d'indexer les pics, le spectre de droite (pastille KBr) représente le résultat de la décomposition

On représente dans la figure précédente la décomposition du spectre de l'échantillon à 5 cm du contact (Figure 71). Nous observons toujours les pics caractéristiques de la kaolinite et d'illites contenant principalement de l'aluminium (3622, 3643  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces illites contiennent du magnésium et du fer (3555, 3606  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce dernier résultat n'est pas précis en terme d'identification car il n'est pas associé à une identification précise des bandes. Ces bandes ne

sont pas résolues du fait de la présence des bandes de l'eau qui n'est pas exprimée complètement à 105°C. Des essais de chauffage à 150°C ont montré que de l'eau était toujours présente. Celle-ci peut provenir des smectites (cas du contact et du banc calcaire), des zéolithes (au contact) ou de la chlorite.

L'évolution des aires des pics est représentée en fonction de la distance au basalte (Figure 72). Le renforcement du caractère alumineux est visible par une augmentation de l'aire des pics liés à ce cation. La concentration en liaison Mg/Fe-Al-OH dans les octaèdres est constante et faible en regard des autres liaisons.

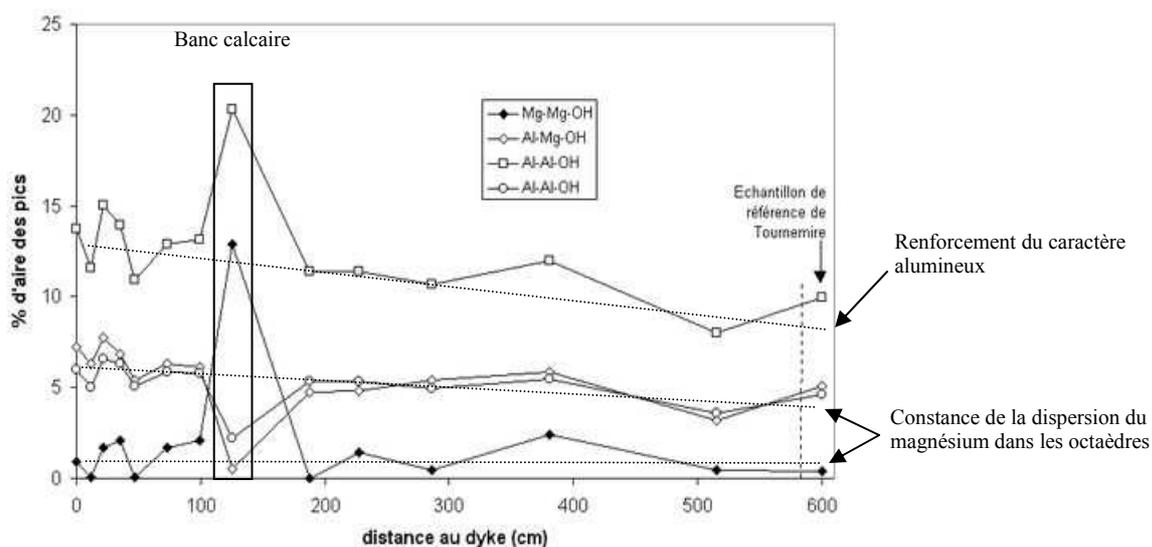


Figure 72 : Variation du % d'aire des pics décomposés pour les échantillons profonds

Un seul point montre un comportement différent : l'échantillon à 125 cm, au niveau du banc calcaire, où la proportion de bandes vers 3600-3550 augmentent par rapport à celles des liaisons à l'aluminium. Ce résultat exprime une forte concentration locale en magnésium et en fer. Cette augmentation du fer et du magnésium est en désaccord avec le caractère dioctaédrique des illites observées par ailleurs. Ce biais pourrait provenir d'une phase magnésienne et trioctaédrique analysée en même temps que les illites qui restent alumineuses et dioctaédriques.

La décomposition du spectre IRTF moyen de l'échantillon au contact du basalte montre une profonde modification. La figure suivante (Figure 73 à gauche) montre la déshydratation de l'échantillon pendant l'analyse IRTF.

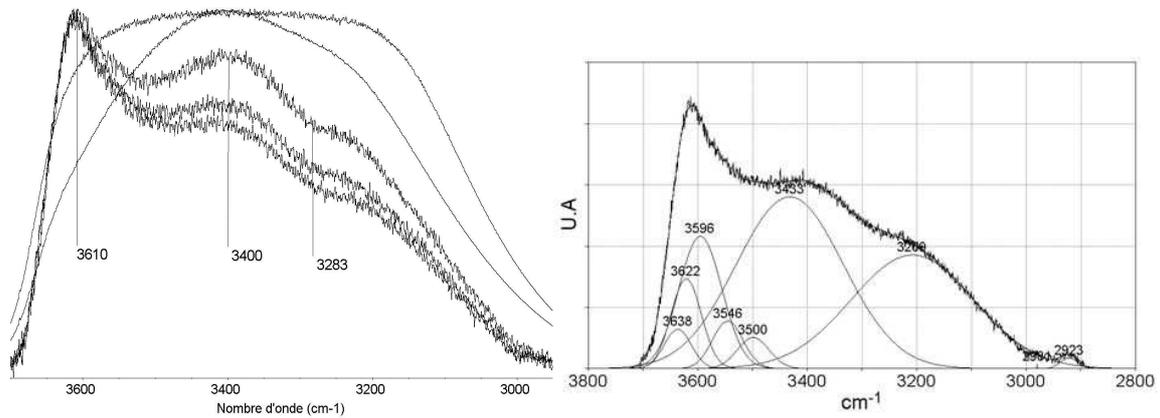


Figure 73 : Spectre IRTF moyen de l'échantillon profond au contact du basalte, à gauche acquisition durant séchage en dynamique (pas de temps de 25 s en transmission sur fenêtre de ZnSe), à droite, décomposition de la zone d'élongation des OH octaédriques

Nous remarquons l'absence des bandes caractéristiques de la kaolinite (3698, 3660, 3654 et 3620  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande la plus intense est à 3610  $\text{cm}^{-1}$ , elle peut correspondre à l'illite ou à la smectite observées précédemment en DRX. Cette bande à 3610  $\text{cm}^{-1}$  est le résultat de la composition des bandes liées aux liaisons aluminium d'une illite (3638, 3622  $\text{cm}^{-1}$ ) et des bandes liées à des liaisons Fe/Mg d'une smectite. La décomposition laisse apparaître des bandes d'absorbance à 3596, 3546 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à des environnements chimiques magnésiens et ferrifères (Figure 73 à droite). Ces bandes s'ajoutent à celles précédemment décrites pour les I-S de la matrice argileuse plus éloignée du basalte et qui représente une majorité de bandes liées à l'aluminium (3638, 3622  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ce résultat montre que l'illite visualisée en DRX est vraisemblablement alumineuse comme la matrice plus éloignée du basalte alors que la smectite est vraisemblablement ferromagnésienne.

### Spectrométrie infrarouge lointain

Les spectres d'infrarouge lointain sont comparables à celui de l'échantillon de référence de Tournemire (Figure 74). Les bandes associées aux vibrations intramoléculaires du potassium interfoliaire sont situées entre 80 et 140  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent à des interstratifiés illite-smectite contenant une proportion importante d'illite. On remarque que les bandes du mode A (vers 85-90  $\text{cm}^{-1}$ ) interfèrent avec la bande du mode B (vers 108  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci peut vouloir dire que le signal est le résultat d'une composition de plusieurs bandes correspondant à plusieurs modes A de différentes sous-familles d'interstratifiés comme les I-S et les PCI identifiés en DRX. Dans tous les cas, le pic à 108  $\text{cm}^{-1}$  est constant dans la série et correspond, selon Schroeder (1992) à une constance de la chimie des phases illitiques au niveau du plan octaédrique. Ce point de vue confirme la décomposition des spectres IRTF qui montre l'invariance du caractère fortement alumineux des illites.

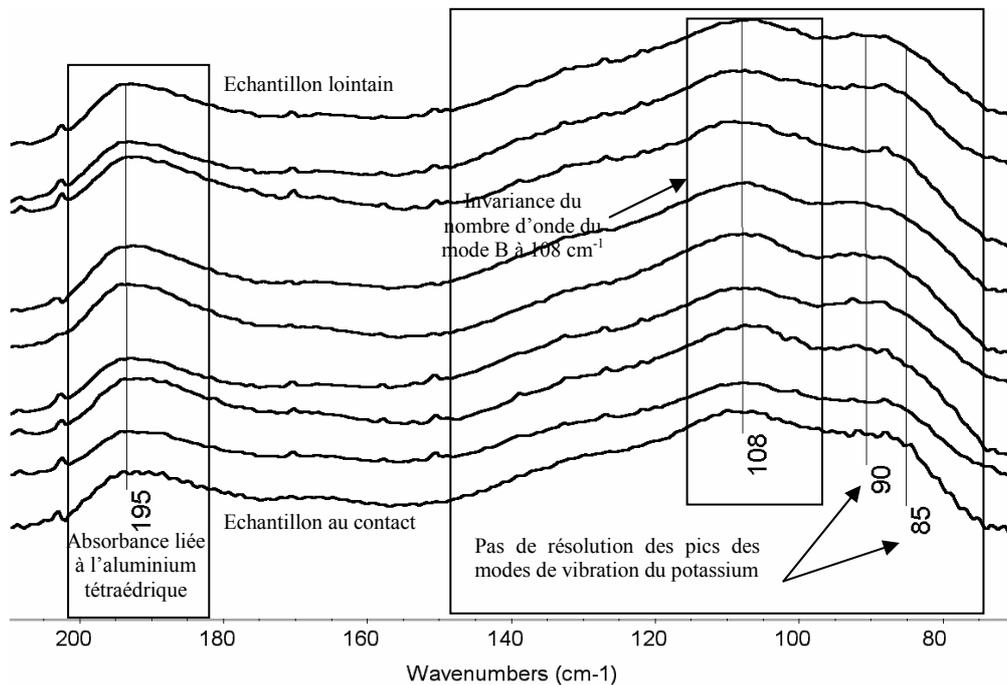


Figure 74 : spectres d'IRL des échantillons profonds

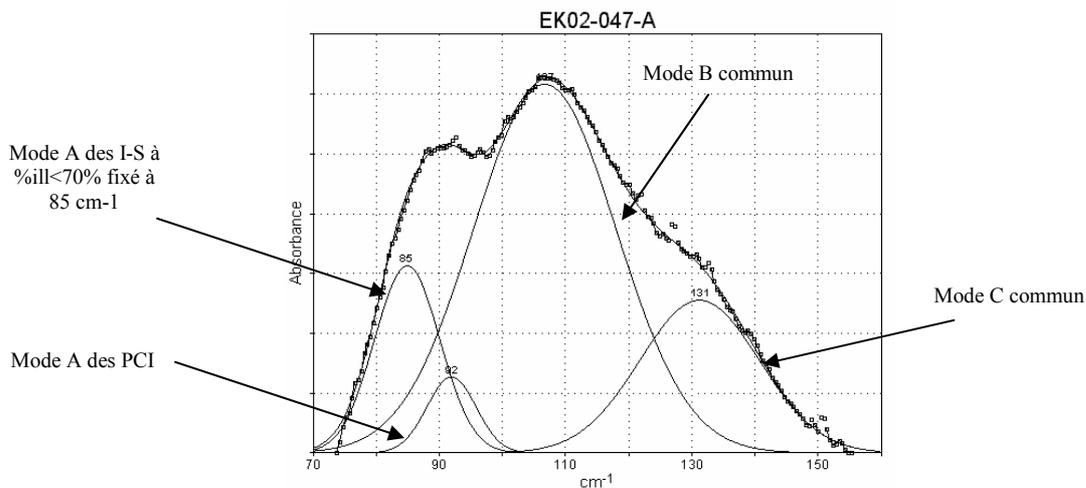


Figure 75 : Décomposition du spectre d'infrarouge lointain de l'échantillon EK02-022-A (matrice à 47 cm du contact au basalte) et indexation des modes de vibration (A, B et C) correspondants aux modes de vibration intramoléculaire du potassium interfoliaire.

L'absence de variation du mode B le long du forage exprime qu'il n'y a pas de variation brutale de la chimie des phases illitiques. Pour l'échantillon à 125 cm, l'invariance du profil montre que la phase ferromagnésienne suspectée en IRM n'est pas illitique. Cette phase pourrait être similaire à la smectite observée au contact et invisible en IRL ou pourrait correspondre en partie à la chlorite observée régulièrement en DRX.

Deux bandes correspondantes aux modes A de deux types d'interstratifié sont présentes et sont confondues entre 82 et 95  $\text{cm}^{-1}$ . Il est nécessaire de décomposer les spectres pour faire

apparaître ces espèces qui ont été identifiés en DRX. La décomposition est réalisée selon la méthode définie dans le chapitre « méthodes ».

Les résultats des décompositions pour tous les échantillons profonds sont présentés sur la figure suivante (Figure 76). Le mode A calculé subit une variation sensible entre l'échantillon de référence de Tournemire (vers  $91,5 \text{ cm}^{-1}$ ) à l'échantillon au contact du basalte (vers  $96,5 \text{ cm}^{-1}$ ). La représentation en fonction de la distance au basalte montre une variation qui sera discutée dans le chapitre suivant de ce rapport.

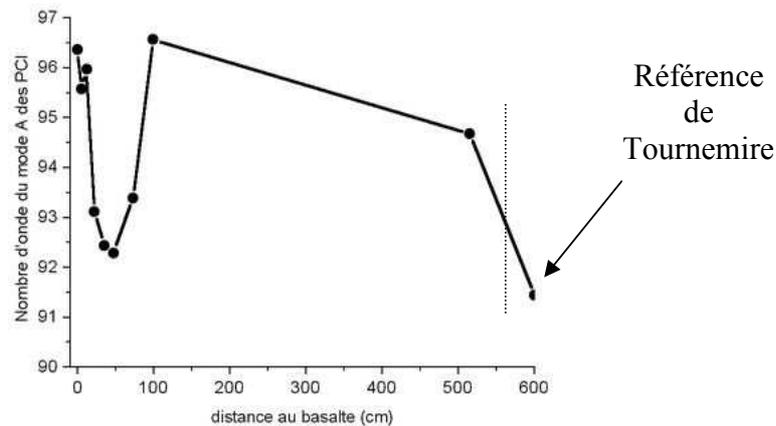


Figure 76 : Résultats des décompositions des spectres IRL des échantillons profonds

### Saturation au tétraméthyl ammonium

Les mesures de la teneur en eau et de la CEC (éthylène diamine de cuivre) sont constantes (Figure 77). Les valeurs mesurées correspondent à celle de l'échantillon de référence de Tournemire et ne montrent donc pas de transformation importante des phyllosilicates. Pour valider ou non ce comportement de manière plus précise, il a été décidé de doser la capacité d'échange cationique associée seulement au smectite car une mesure à l'éthylène diamine de cuivre est sensible non seulement aux smectites mais aussi à d'autres échangeurs cationiques (surfaces minérales chargées, zéolites, matières organiques, gels ...).

La variation de la capacité d'échange cationique smectitique est représentée en fonction de la distance au basalte dans la figure suivante (Figure 77) à partir des mesures de l'absorbance du pic du TMA interfoliaire. Il n'a pas été possible de quantifier cette variation dans l'absolu, il a donc été décidé de normaliser les valeurs par rapport à l'absorbance de la bande du TMA interfoliaire de la référence de Tournemire. Ceci permet d'observer directement sur la courbe, la variation de la quantité de smectite par rapport à la référence (capacité d'échange cationique smectitique CECS). Nous observons une diminution très importante de la CECS au contact du basalte. La diminution normalisée à l'échantillon de référence de Tournemire est d'environ 60%. Il y a une différence très importante entre les mesures de CEC et de CECS. Il se pourrait qu'il existe une phase dans la matrice qui a une CEC mais qui n'est pas une smectite. Il se peut aussi que la différence provienne d'une modification d'ordre textural ou granulométrique (augmentation de la surface spécifique) ou chimique (modification de la densité de charge surfacique). Cette dernière proposition correspond aux résultats des mesures par échange à l'ammonium qui ont montré que la charge de surface des I-S était forte. D'un

point de vue purement expérimental, il faut aussi penser à la micellisation de l'éthylène diamine de cuivre sur les surfaces minérales qui est un biais classique de cette mesure. En reliant ce résultat sur la CECS avec les résultats de DRX sur l'échantillon au contact du basalte, il se pourrait que l'échangeur cationique supplémentaire soit une zéolite.

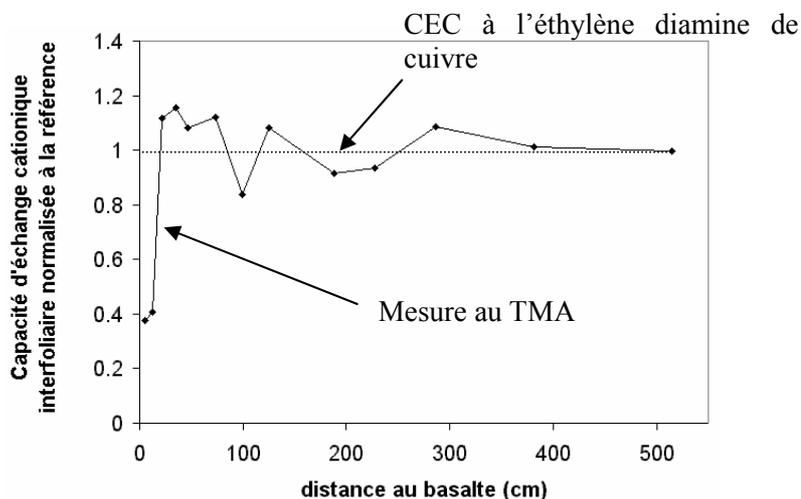


Figure 77 : Evolution suivant la distance au basalte de la capacité d'échange cationique strictement interfoliaire déterminée au TMA (normalisation par rapport au résultat de la référence de Tournemire)

Le nombre d'onde du TMA interfoliaire est constant à  $1487\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des smectites de type beidellite ou montmorillonite mais pas à une vermiculite dont le nombre d'onde est de  $1484\text{ cm}^{-1}$ . Nous n'observons donc pas directement de variation de la charge structurale avec cette technique selon la distance au dyke. Des essais ont été réalisés de manière exploratoire au triméthylphényl ammonium. Cette molécule est comparable au TMA mais dans ce cas, un radical méthyl est remplacé par un phényl. Cette transformation implique une augmentation du nombre de vibrations dans le domaine infrarouge<sup>9</sup>. Les mesures ont bien montré des variations mais elles restent faibles et peu significatives. La variation de charge structurale des I-S des échantillons profonds n'a donc pu être confirmée directement à l'aide de cette méthode.

### 3.3.4 Microscopie électronique en transmission de l'échantillon au contact du basalte

#### Le faciès des particules

Les observations en MET des particules illitiques montrent des faciès assez différents de ceux de l'échantillon de référence de Tournemire. Le nombre de petites particules flexueuses est

<sup>9</sup> Ceci est lié (i) à la perte de symétrie du TMPA par rapport au TMA (le spectre IR du TMA en interfoliaire d'une smectite est simple du fait de la symétrie de la molécule qui diminue le nombre de niveaux d'énergie et donc de pics) et (ii) au radical phényl dont l'orientation dans l'interfoliaire, liée à la charge structurale, fait évoluer la position et l'intensité de pics secondaires.

très réduit, on considère que ce faciès a disparu par rapport à l'argilite de référence de Tournemire. Le nombre de faciès est donc réduit à deux : des lattes épaisses ou des particules hexagonales aux arrêtes arrondies (Figure 78-A, B et C). Le premier correspond à l'un des trois faciès observés précédemment pour la référence de Tournemire. Les photographies montrent que les particules ne sont pas homogènes.

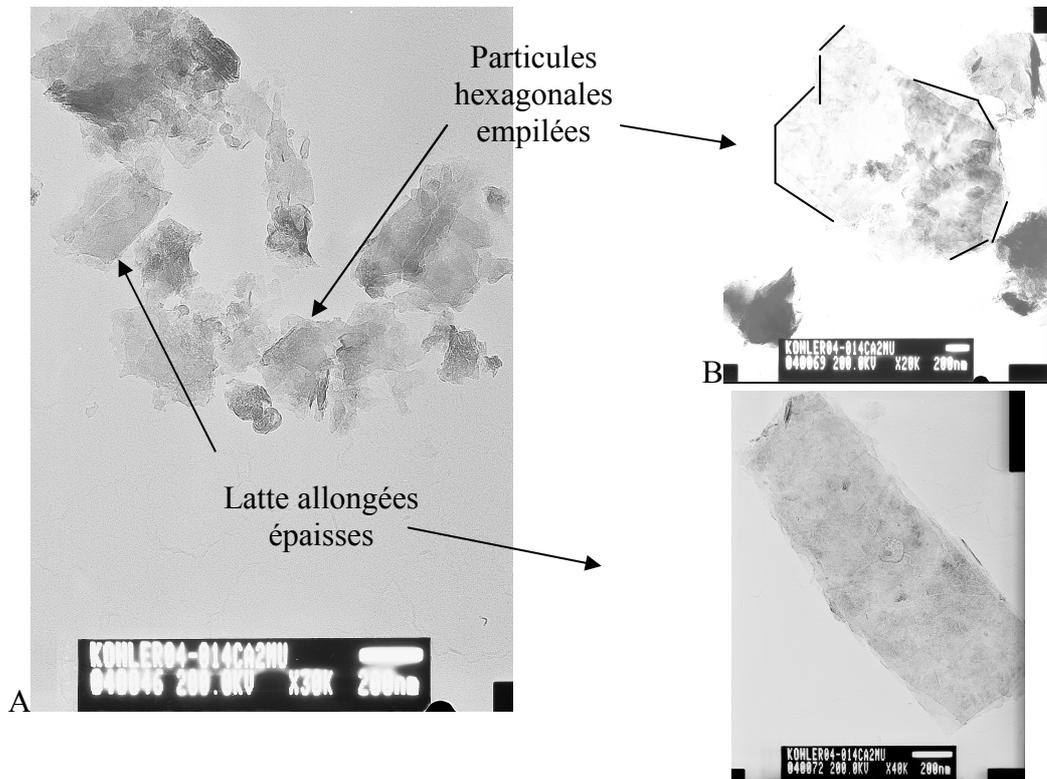


Figure 78 : les faciès des particules d'illite de l'échantillon profond au contact du basalte

### Analyses chimiques

Les analyses chimiques montrent un caractère alumineux des espèces illitiques comme c'était le cas pour la référence de Tournemire. Ici, il n'est pas dosé de calcium de manière significative mais la quantité de potassium reste faible pour des illites. Les quantités de potassium mesurées sont d'environ 4% alors qu'une illite telle que l'on peut en avoir la description dans la littérature en contient plutôt 7%. De plus, pour les deux faciès, la quantité de silicium est sensiblement plus faible que les mesures effectuées sur la référence de Tournemire.

La quantité d'aluminium du faciès hexagonal se rapproche de celle du faciès en latte fine de la référence. Dans le même temps, les quantités de magnésium et de fer sont plus importantes que dans tous les faciès identifiés dans l'échantillon de référence. Pour le faciès en latte allongées épaisses, la concentration en aluminium semble augmenter. La concentration en fer est comparable à celle des particules les plus ferrifères de la référence de Tournemire, contrairement au magnésium.

Les particules illitiques dans la matrice au contact du basalte ont donc une chimie significativement différente de celle des particules de Tournemire (Figure 79). Nous calculons des formules structurales pour les deux faciès identifiés, elles sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 9 : formules structurales calculées pour les particules illitiques de la profondeur au contact

	Faciès	Formule approchée
Contact profond	Lattes épaisses	$(\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62})(\text{Al}_{1,89}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Mg}_{0,07})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,25}$
	Hexagonales arrondies	$(\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62})(\text{Al}_{1,52}\text{Fe}^{3+}_{0,37}\text{Mg}_{0,24})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,34}$

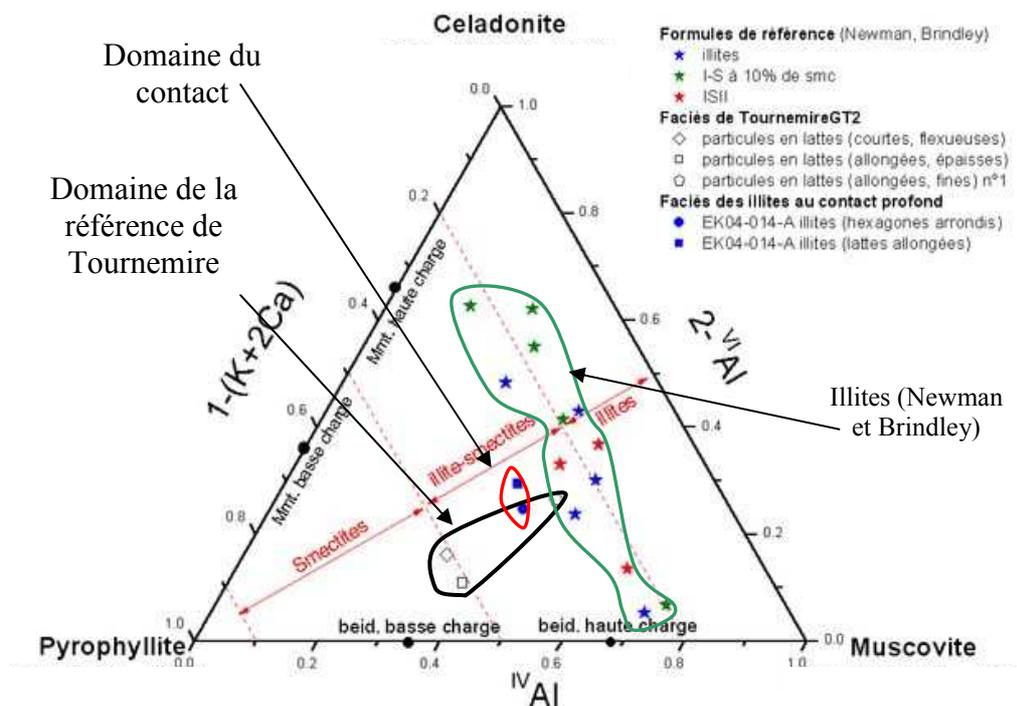


Figure 79 : Les formules structurales des illite-smectites de l'échantillon au contact du basalte en profondeur dans le diagramme muscovite-céladonite-pyrophyllite, comparaison avec la référence de Tournemire et des illites de la littérature

Les variations de Si, Al, Fe et Mg impliquent une augmentation de la substitution Al->Si dans les tétraèdres et une augmentation de la concentration en fer et magnésium dans les octaèdres. Ceci correspond à une illitisation puisque dans ce cas la substitution tétraédrique implique un déficit de charge plus important. Dans notre cas, la trop faible concentration de potassium mesurée est contradictoire et peut provenir d'un biais analytique. On peut voir sur la figure

suivante que le champ défini pour le contact est plus restreint que celui de la référence de Tournemire.

Nous observons généralement des variations de la densité électronique à l'échelle d'une même particule. Ceci pourrait être un indice d'un recouvrement des particules par des espèces chimiques différentes du cœur. Les analyses chimiques réalisées moyennent donc peut-être l'effet du cœur des particules et de leur recouvrement. Cet effet est d'autant plus fort que les particules sont petites. Néanmoins, une validation correcte de cette analyse nécessiterait des investigations beaucoup plus fine en MET.

Le traitement des analyses MET sera discuté à la fin du document mais il semble qu'il faut considérer les variations des analyses chimiques comme des indices d'une variation de la chimie à l'échelle des particules sans trop présager de la chimie réelle des phases.

### 3.4 Bilan des caractérisations des échantillons profonds

#### 3.4.1 La roche totale

Les analyses macroscopiques et microscopiques montrent que la roche n'a pas subi de transformation importante. L'assemblage minéralogique est comparable à celui de la référence de Tournemire et évolue assez peu. La texture de la roche semble avoir été transformée avec l'apparition de fracture ou de fissure remplies ou non de calcite. Il a été observé l'apparition d'une nouvelle phase secondaire : l'ankérite. La présence de ce carbonate semble liée à la déstabilisation de la pyrite sans qu'il puisse être identifié un lien direct avec l'impact thermique. Le transfert du soufre vers une nouvelle phase reste en question puisque le gypse n'est observé que ponctuellement. Cette partie de l'étude a permis de visualiser l'implication des hétérogénéités sédimentaires, qu'elles soient localisées comme les fossiles ou étendues comme le banc calcaire.

#### 3.4.2 La matrice argileuse

Pour les échantillons éloignés, les transformations sont ténues. Les analyses en DRX montrent une illitisation des matériaux illitiques au contact du basalte par une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic des illites faiblement cristallisées (Figure 80).

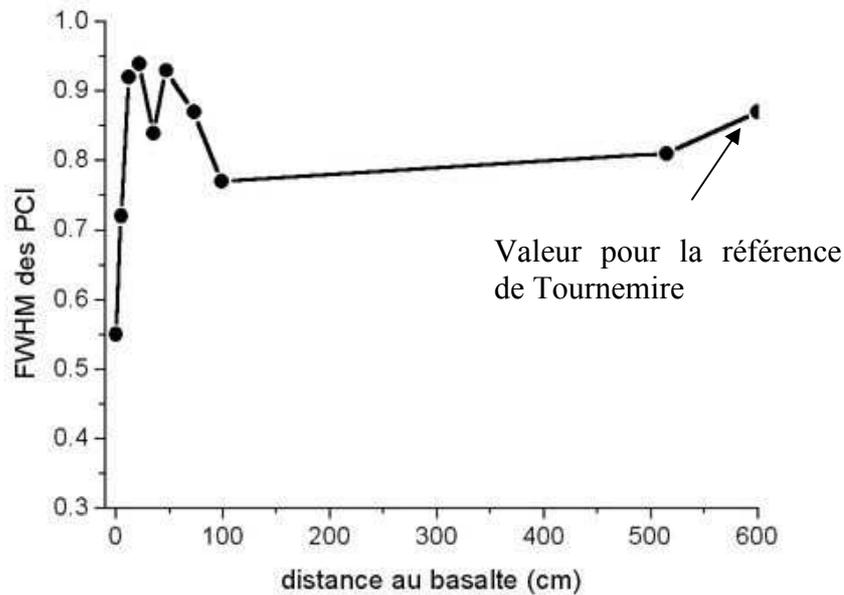


Figure 80 : Variation de l'indice DRX en fonction de la distance au basalte en profondeur

Dans le même temps, les analyses en IRL montre une illitisation par l'augmentation du nombre d'onde du mode A (Figure 81).

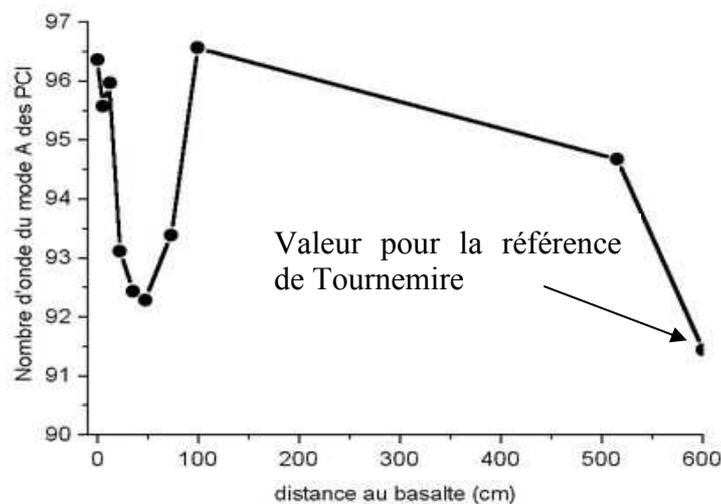


Figure 81 : Variation de l'indice IRL en fonction de la distance au basalte en profondeur

Dans les deux cas, la variation n'est pas monotone en fonction de la distance. Il semble pourtant qu'il y ait une relation entre les deux profils en dessous du premier mètre. La discussion de ces variations en fonction des observations réalisées macroscopiquement sera faite dans la dernière partie du manuscrit. L'illitisation conserve le caractère principalement alumineux des espèces illite-smectite initiales qui sont présentes dans l'échantillon de référence de Tournemire. Seules les argiles de la zone du banc calcaire semblent adopter un comportement différent avec l'apparition d'une plus importante coordination Mg-Mg dans les

octaèdres. Il n'est pas observé de variation significative des quantités de kaolinite ni de chlorite. Le résultat de l'illitisation de la matrice est une diminution de 60% des capacités d'échange smectitique.

Pour l'échantillon qui adhère au basalte, la transformation est plus intense. Les analyses DRX et IRTF montrent la disparition de la kaolinite, l'illitisation des matériaux illitiques initiaux qui restent alumineux et la formation d'une smectite magnésienne. Les analyses réalisées au MET montrent une modification de la chimie des I-S avec une augmentation de la concentration en fer et en magnésium. Les analyses IRTF confirment l'enrichissement en Fe et Mg tout en montrant que les I-S restent très alumineuses lorsque l'on s'approche du basalte.

## 4 Les échantillons prélevés en surface

### 4.1 Description pétrographique

Les échantillons sont prélevés à 1 m de profondeur et sur un mètre, horizontalement, du contact vers l'encaissant. La couleur des matériaux est grise et assez homogène (Figure 82-A et B 1). La texture est assez accidentée avec des fissures horizontales et parallèles au dyke (Figure 82-C 2). Une légère auréole de couleur brune est visible entre 15 à 20 cm à partir du basalte (Figure 82-A 3). Cette zone pourrait correspondre à la zone oxydée et fracturée visible en profondeur, en surface les fractures sont invisibles. Le basalte a une couleur ocre et sa forme de mur est assez bien conservée (Figure 82-A 4). En surface, le dyke s'est effondré sur 20 cm vers l'est (Figure 82-C 5). En surface, le basalte est fracturé et forme des morceaux décimétriques. Une pellicule ocre est développée sur la totalité des morceaux et sur moins d'un millimètre d'épaisseur (Figure 82-A 4).

#### 4.1.1 L'échantillon à 90cm

En microscopie optique, les échantillons ont une texture hétérogène avec des zones claires et foncées. Les zones claires sont nombreuses dans les échantillons à 90 cm (Figure 82-D) du basalte. Des cristaux de quartz et de calcite sont visibles.

#### 4.1.2 L'échantillon de matrice au contact du basalte

Les zones claires, observées à 90 cm du basalte, ont disparu. Le quartz est encore visible mais la calcite semble avoir disparu. Les pyrites framboïdales (Figure 82-E, -F et -G) montrent des signes d'oxydation avec un passage au rouge tout en gardant leur morphologie framboïdale (Figure 82-F).

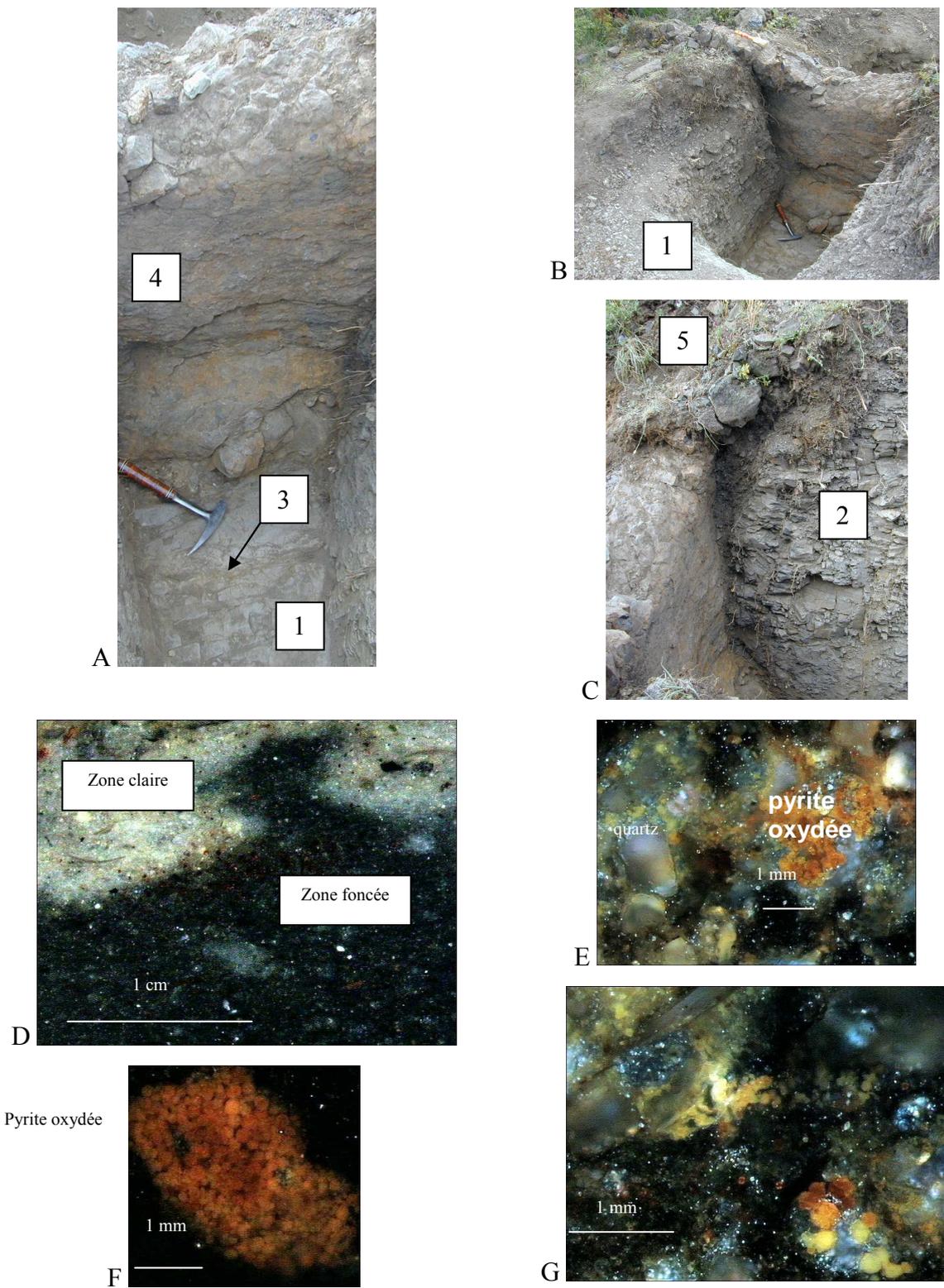


Figure 82 : Photographies du site de Laumiere en surface (A, B et C), observations en microscopie optique de l'échantillon à 90 cm (D) et dans la matrice au contact du basalte (E, F et G)

## 4.2 Microscopie électronique à balayage

### 4.2.1 L'échantillon à 90 cm du contact

Les observations montrent la présence de quartz et de calcite dans une matrice argileuse homogène qui contient de la pyrite (Figure 83-A). La calcite est présente dans les fissures et associée à la pyrite. La kaolinite est observée dans des zones assez étendues (Figure 83-B), elle contient du fer. Il se pourrait que la kaolinite soit dite « supergène », c'est à dire, contenant des impuretés (fer) et de nombreux défauts cristallins. Les argiles potassiques forment une matrice dont les briques élémentaires sont invisibles à cette échelle. Les analyses chimiques sont donc dispersées mais elles sont équivalentes à celles de la référence de Tournemire en considérant l'incertitude et la dispersion des mesures.

### 4.2.2 L'échantillon de matrice au contact du basalte

La tendance générale directement observable par analyse EDX est une décarbonatation (Figure 83-C) et une oxydation de la pyrite. Celle-ci forme autour des framboïdes de pyrite une couronne qui est constituée des calcite et pyrite résiduelles et d'un carbonate de fer (ankérite) (Figure 83-F et -G). La matrice argileuse ne contient pas de calcium. Des particules d'argiles de grande dimension sont observées, celles-ci ne contiennent pas de calcium (Figure 83-D), ce pourrait être des micas. Ponctuellement des matériaux phosphatés (fluoroapatite) sont observés, ils sont très poreux et les cavités sphériques sont remplies par des cristaux de chimie équivalente (Figure 83-E). Il s'agit vraisemblablement de fossiles.

A certains endroits proches du contact avec le basalte, le matériau est très fracturé. L'observation de ce type d'échantillon permet de visualiser la zone de contact entre la matrice transformée et le milieu extérieur. Chimiquement, la présence de chlore est observée à la surface (Figure 83-F). Il n'y a pas d'autre différence dans la chimie de la matrice ou des phases secondaires. La présence de chlore dans cette zone pourrait être reliée à la présence plus importante de résine qui en contient à l'état d'impureté. Ceci peut être un indice d'une porosité plus grande de ces zones superficielles par rapport à la matrice à l'intérieur du morceau.

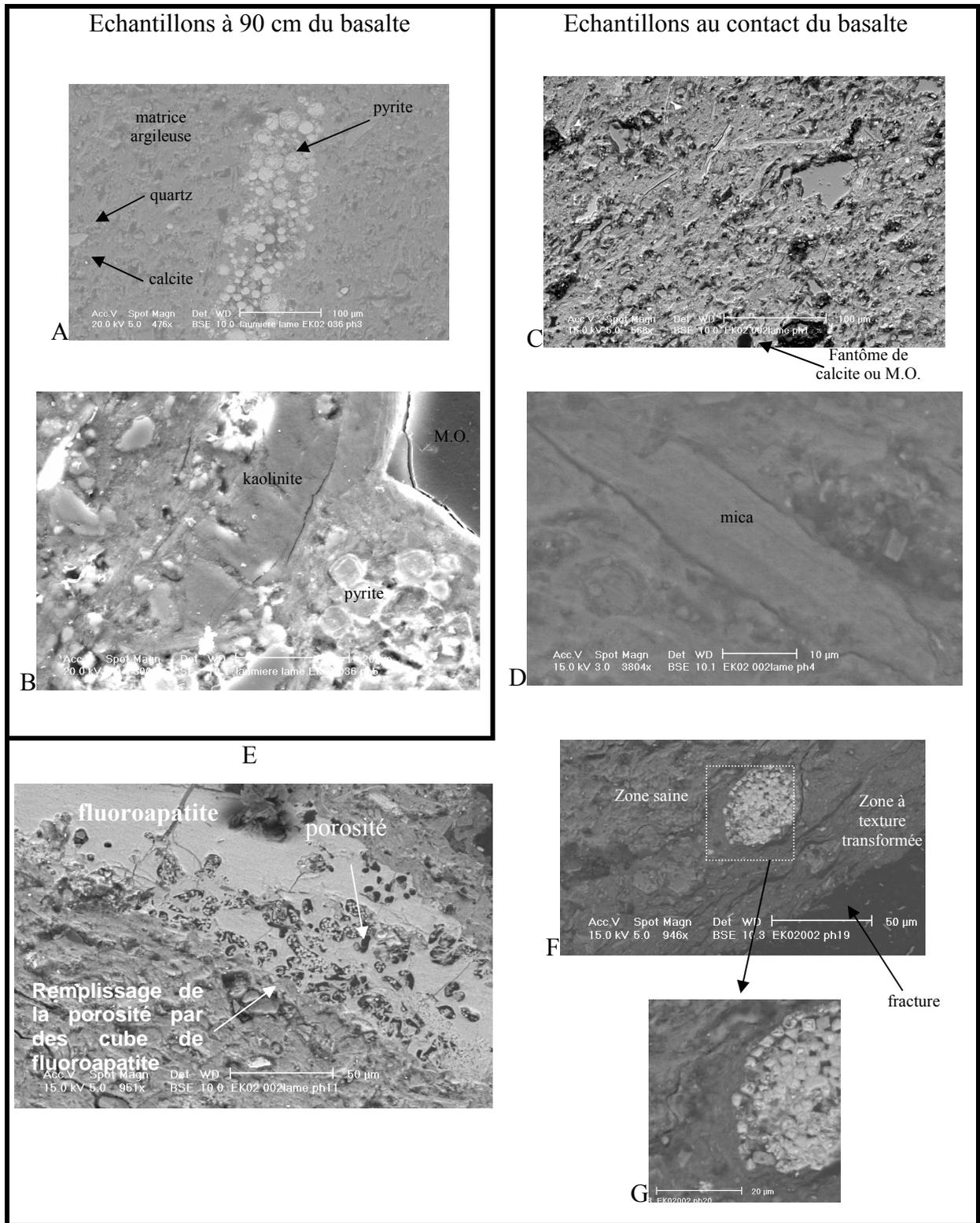


Figure 83 : Photographies MEB des échantillons de surface

### 4.3 La roche totale

#### 4.3.1 CEC et teneur en eau

Les mesures de la teneur en eau et de la CEC montrent une augmentation de ces quantités à l'approche du basalte (Figure 84). Cette augmentation peut être liée soit à la formation d'une smectite, soit à l'évolution de la composition minéralogique avec, par exemple, une diminution de la concentration en quartz ou en calcite sans transformation de la matrice argileuse. Cette évolution traduit une augmentation relative de matériaux argileux.

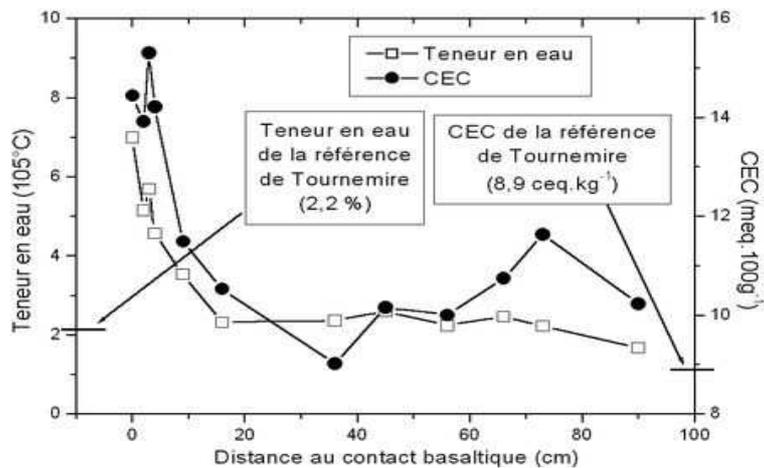


Figure 84 : mesure de la teneur en eau et de la CEC (éthylène diamine de cuivre) des échantillons de Laumiere en surface

#### 4.3.2 Diffraction des rayons X

Des mesures sont réalisées en DRX sur la roche totale désorientée. La présence de phyllosilicates à 7, 10 et 14 Å est visible ainsi que la calcite et le quartz. L'échantillon le plus éloigné, à 90 cm du basalte, est comparable à celui de la référence de Tournemire. Pour les échantillons plus proches du basalte, la disparition de la calcite est observée ainsi que l'apparition d'un pic vers 14Å. Cette observation peut être reliée à la précédente et correspond à une décarbonatation. Cette dernière peut expliquer l'apparition du pic à 14Å qui peut être une smectite ou une chlorite (Figure 85).

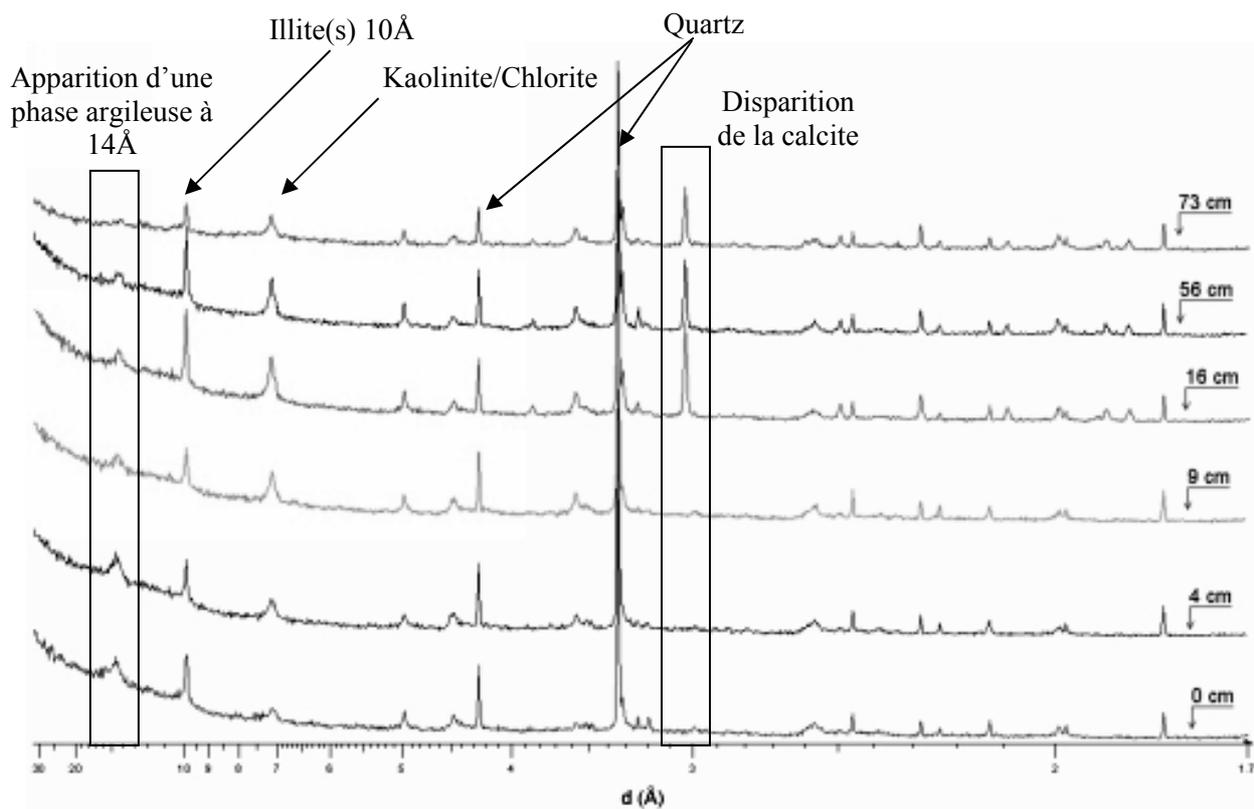


Figure 85 : Diffractogrammes des échantillons de surface à Laumiere (roche totale), disparition de la calcite et formation d'une phase à 14Å

#### 4.3.3 Spectrométrie infrarouge

Cette mesure confirme les analyses précédentes. On visualise bien la disparition de la calcite à l'approche du basalte. Les mesures ont été effectuées sur des poudres préalablement équilibrées à 54% d'humidité relative. Nous observons une augmentation de l'absorbance de la bande de l'eau à  $3376\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon le plus proche du basalte (Figure 86). Ceci confirme l'analyse DRX pour la nature smectitique de la phase à 14Å.

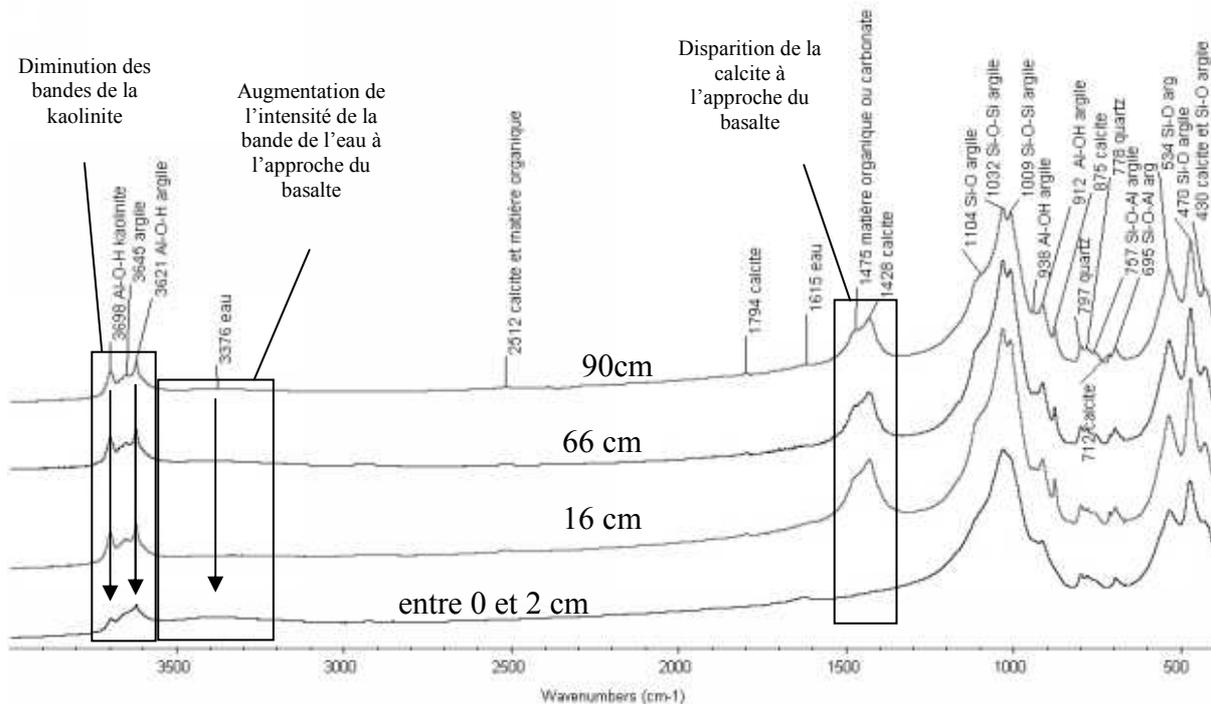


Figure 86 : Spectre IRTF moyen des échantillons de Laumiere en surface (roche totale équilibrée à 54% HR)

La kaolinite semble disparaître au niveau du contact car les bandes caractéristiques vers  $3698$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  sont moins intenses que pour l'échantillon le plus éloigné du basalte (Figure 86). Il a été possible de quantifier cette variation (Figure 87) à l'aide de droites d'étalonnage. Cette analyse confirme la disparition de la calcite au-delà du contact basaltique et jusqu'à 10 cm. La kaolinite ne disparaît pas complètement car il en reste encore 5% environ contre 15 à 20% dans les échantillons plus éloignés du basalte.

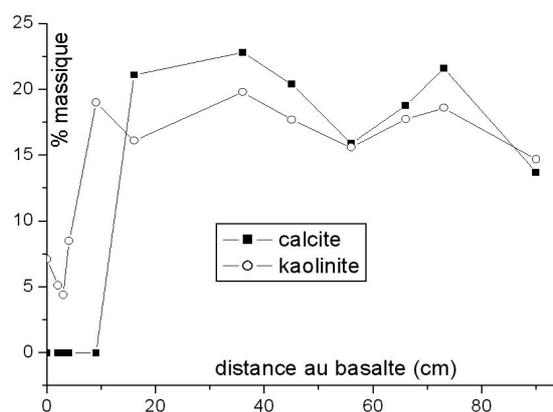


Figure 87 : Résultats des dosages en IRTF moyen de la kaolinite et de la calcite pour les échantillons de Laumiere en surface (roche totale) à partir de droites d'étalonnage

#### 4.3.4 Analyse chimique (majeurs, traces, terres rares)

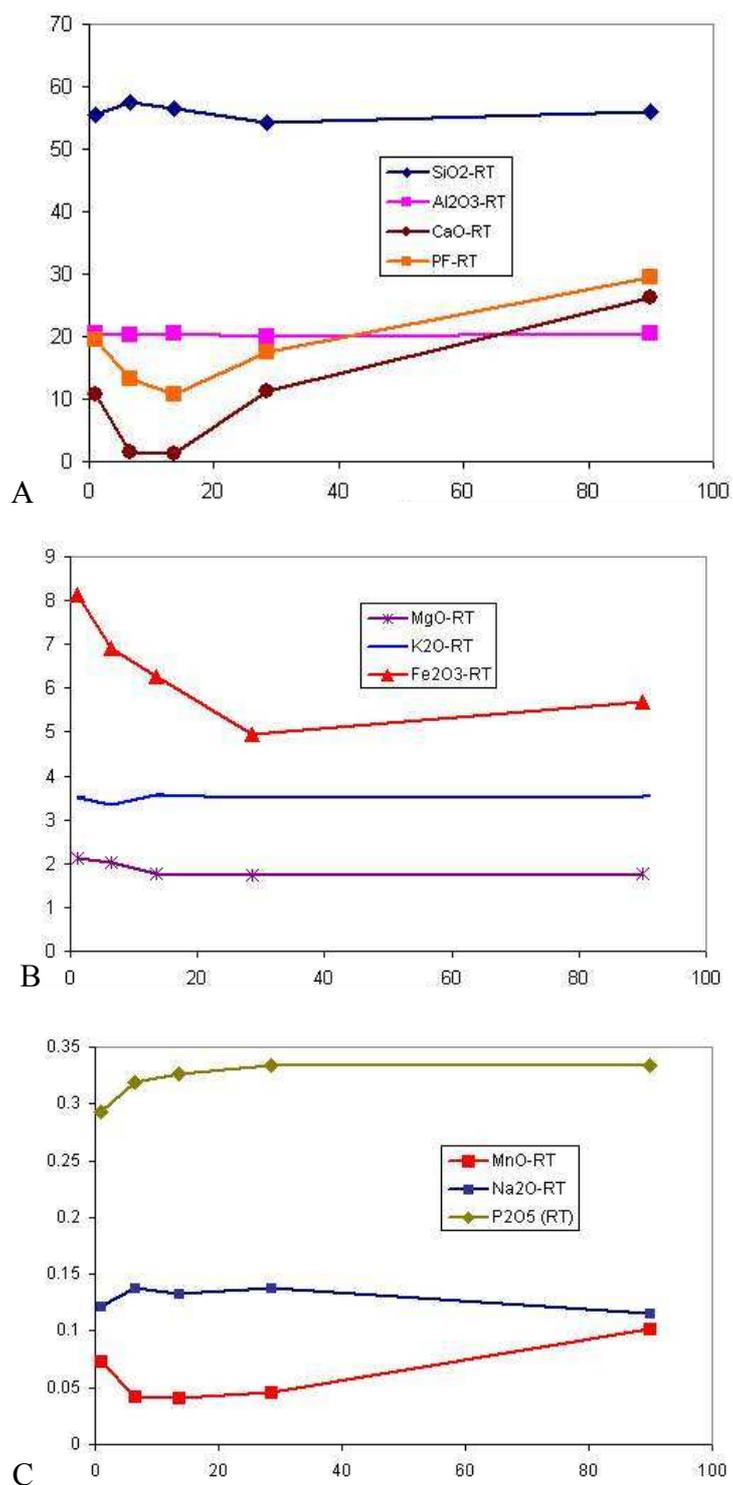


Figure 88 : Analyses chimiques normalisées par rapport au titane des échantillons de surf ace (roche brute)

La concentration en calcium et la perte au feu varient en fonction de la distance au basalte et soulignent la décarbonatation observée précédemment (Figure 88). Le silicium et l'aluminium subissent aussi cette variation en restant corrélés entre eux. Dans leur cas, les variations prennent aussi en compte celle de la kaolinite. De la même manière, le fer, le magnésium et le potassium subissent les mêmes variations mais dans ce cas, seul le fer est relié à la quantité de kaolinite supergène.

Pour les éléments en trace, l'ensemble des analyses montre un léger appauvrissement à l'approche du basalte (cette variation est du même ordre de grandeur que l'incertitude). Ceci peut vouloir dire que la calcite porte une proportion plus importante de trace que la matrice argileuse et le quartz. Les deux espèces qui échappent à ce comportement sont le baryum et le strontium (Figure 89). Le strontium est peut-être majoritairement porté par la calcite, ce qui explique son comportement. L'étude du basalte a montré qu'il ne contenait pas une concentration importante de baryum. L'augmentation au contact du basalte de cet élément pourrait provenir d'une source extérieure.

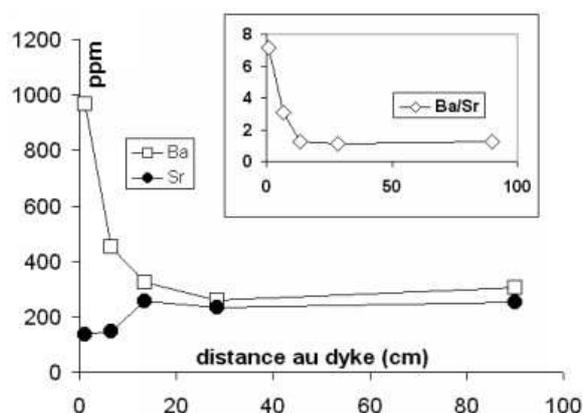


Figure 89 : Variation du baryum et du strontium en fonction de la distance au basalte

Il n'y a pas de variation importante de la somme des terres rares (entre 200 et 250 ppm) à l'inverse de la profondeur (120 à 260 ppm). Par contre, les profils sont variables (Figure 90). Le profil à 90 cm est le même que celui de l'échantillon de référence de Tournemire. Les autres échantillons ont des profils qui montrent un enrichissement en terres rares légères.

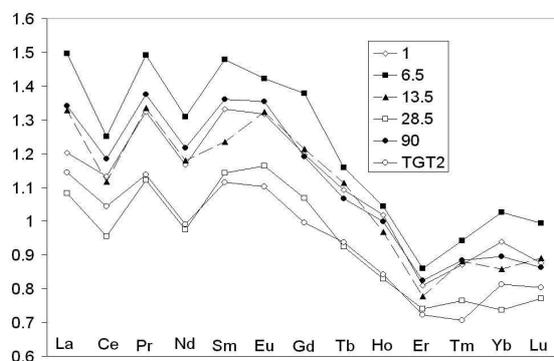


Figure 90 : Les terres rares en surface, la roche totale normalisée à la NASC

De la même manière que les matériaux profonds, il est intéressant d'observer la relation entre les valeurs des terres rares, du calcium et du phosphore. En réalisant un calcul de corrélation, on observe que la variation des terres rares est reliée à celle de Ca et P (Figure 91).

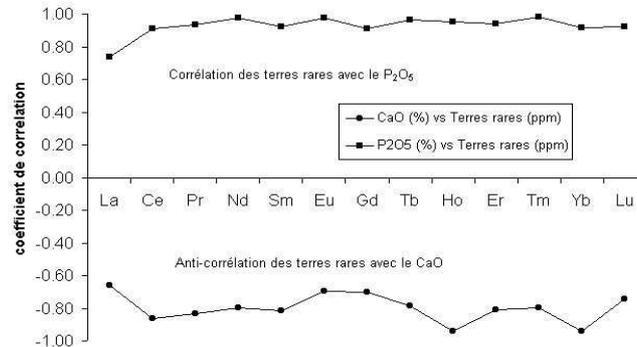


Figure 91 : Etude des coefficients de corrélation de la variation des terres rares, du  $P_2O_5$  et du CaO

Nous pouvons en conclure que la variation de chacune des terres rares (prises indépendamment) est liée à  $P_2O_5$ . Elles sont donc préférentiellement portées par des espèces phosphatées. L'anticorrélation avec CaO signifie que plus le matériau contient de calcite et plus il est pauvre en terres rares. Ce résultat doit être pondéré par rapport à celui de la profondeur car les ordres de grandeur de variation sont beaucoup plus faibles. En surface, il n'y a pas de banc calcaire ni de niveau enrichi en minéraux phosphatés qui amplifieraient les variations de CaO et P et donc de terres rares.

#### 4.3.5 Bilan des analyses sur la roche totale

Ces analyses sur la roche totale montre une décarbonatation des 15 premiers centimètres à partir du contact. Cette décarbonatation est corrélée avec l'auréole brune qui est observée sur le terrain. Cette décarbonatation est accompagnée de la diminution de la quantité de kaolinite, le quartz varie faiblement. Les implications sur la chimie sont faibles en dehors de l'observation de la chute de CaO. Pour les traces, la variation du baryum et du strontium est reliée à la décarbonatation. Les profils des terres rares montrent qu'elles sont majoritairement portées par les minéraux phosphatés.

### 4.4 La fraction fine des échantillons de surface

#### 4.4.1 Analyses chimiques

Pour la fraction fine et décarbonatée, le silicium, l'aluminium et le potassium diminuent au contact, le fer et le magnésium augmentent (Figure 92). La distance caractéristique de cette variation, entre le contact et 20 cm, est corrélée à la décarbonatation observée dans la roche totale.

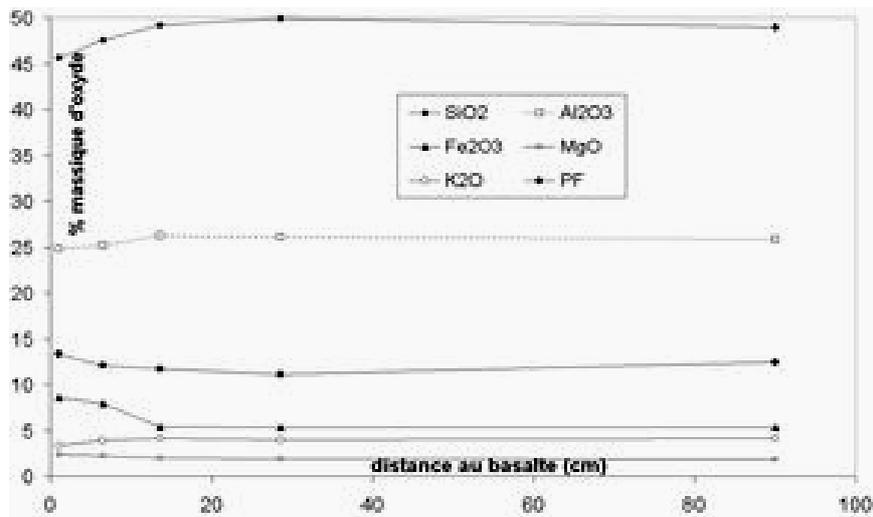


Figure 92 : Analyses chimiques des éléments majeurs dont la variation est significative pour les échantillons de surface (fraction fine)

Ces analyses montrent la formation probable d'une nouvelle phase qui incorpore du fer et du magnésium et qui augmente la perte au feu global du mélange. En faisant le lien avec les analyses précédentes en DRX et en IRTF sur la roche totale, il pourrait s'agir d'une smectite de type saponite. La figure suivante montre que la smectite est probablement calcique. La quantité de CaO augmente jusqu'au contact dans la zone décarbonatée. Cette augmentation est corrélée à celle de la perte au feu (Figure 93).

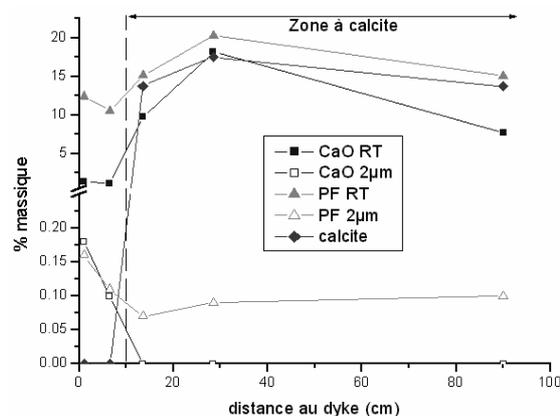


Figure 93 : Mise en relation des analyses chimiques de CaO et de la perte au feu avec la variation de la calcite

Pour la fraction fine de la roche, les profils de terres rares sont normalisés par rapport à l'échantillon de Tournemire (fraction fine). Les échantillons situés dans la zone décarbonatée ont un profil en cloche (Figure 94 : enrichissement en terres rares moyennes) comme c'était le cas pour l'échantillon profond contenant le plus de phosphore, mais ceci, dans la roche totale. Pour ces deux échantillons de surface et pour la fraction fine, les quantités de phosphore sont

supérieures aux autres échantillons. Pour la roche totale la différence est moins nette en considérant la faible quantité globale et l'incertitude de la mesure (Figure 95).

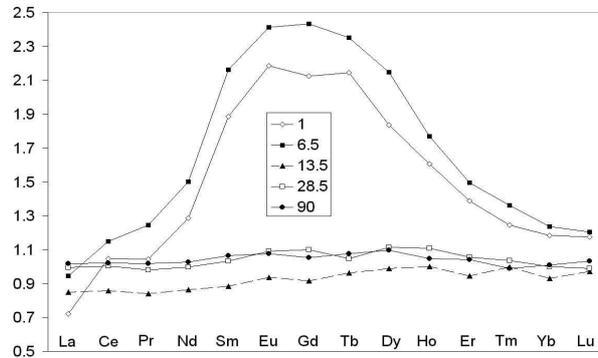


Figure 94 : Fraction fine normalisée aux résultats de la fraction fine (B) de l'échantillon de référence de Tournemire

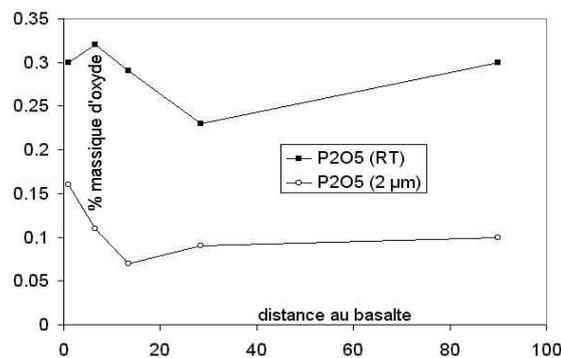


Figure 95 : Dosage du phosphore dans les fractions brutes et fines des échantillons de surface

#### 4.4.2 Bilan des analyses chimiques

Les analyses montrent des transferts élémentaires qui ont eu lieu au sein de la matrice argileuse. Ces transferts sont reliés à une décarbonatation à laquelle s'additionne une diminution de la kaolinite. Il semble se former une phase argileuse de type smectite (Mg-Fe) contenant du calcium au contact du basalte.

Pour les variations des terres rares, si on observe bien une relation entre la distance au dyke et leurs profils, la raison de cette variation semble reliée aux phases phosphatées. Ces phases de type apatite sont réputées pour être plus stables aux conditions d'altérations d'un sol qu'une argilite. Il semble donc que la variation du profil de terres rares soit le reflet d'hétérogénéité sédimentaire plutôt qu'à un épisode de transfert de ces espèces par dissolution-précipitation.

#### 4.4.3 Analyses DRX sur lames orientées

##### Saturation à l'éthylène glycol

Les diagrammes obtenus pour les échantillons de surface, éloignés du basalte, sont assez identiques à ceux obtenus en profondeur (Figure 96-A). Les argiles présentes sont principalement des interstratifiés illite-smectite dont certains sont très riches en illite. La saturation à l'éthylène glycol permet de visualiser la principale différence avec la matrice en profondeur : l'apparition d'une smectite dans les 10 à 20 cm à partir du contact (Figure 96-B) avec le pic à  $5,42^\circ 2\theta$  Cu. Une smectite a bien été observée en profondeur, mais cette fois, seulement dans le premier cm à partir du basalte. Dans le même temps, on observe une disparition de la bande de diffraction entre  $6$  et  $8^\circ 2\theta$  Cu. Ceci exprime la diminution de la quantité d'I-S plus riche en smectite ou une transformation de ceux-ci en espèces plus illitiques qui se traduirait par un déplacement vers  $10 \text{ \AA}$ . Il est aussi observé une diminution de la largeur du pic à  $10 \text{ \AA}$ , ce qui exprime une augmentation de la cristallinité des illites ou une plus forte concentration de mica détritique dans cette zone visible (Figure 96-B). La smectite est la cause de l'augmentation de CEC et de teneur en eau présentée précédemment en s'ajoutant à l'effet de dilution par la calcite et la kaolinite dont les proportions diminuent au contact.

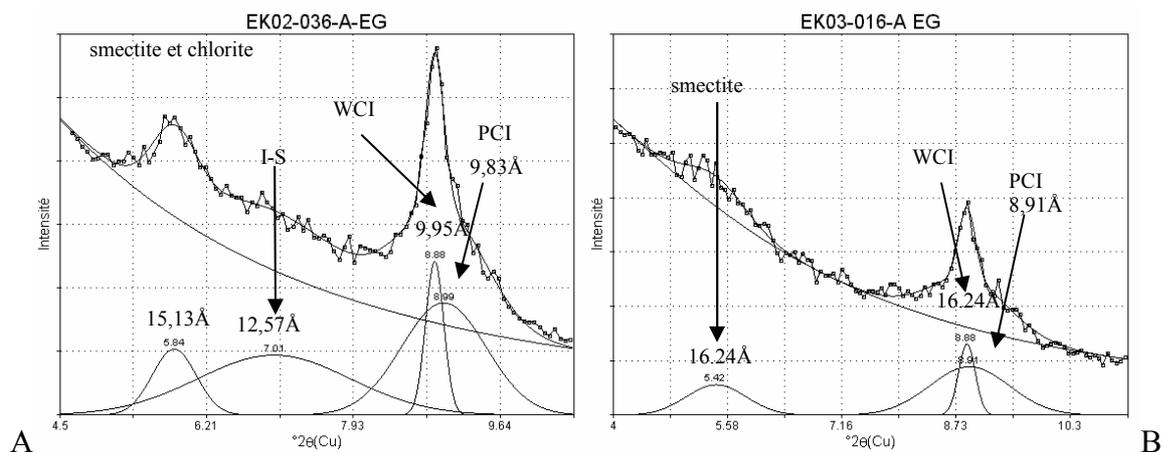


Figure 96 : diffractogrammes de rayons X des échantillons de surface (EG), (A) l'échantillon au contact et (B) l'échantillon à 90 cm du contact

##### Décomposition des diagrammes de DRX sur pâte orientée séchée à l'air

Les diagrammes obtenus sont décomposés et les paramètres cristallographiques sont représentés dans le diagramme suivant (Figure 97).

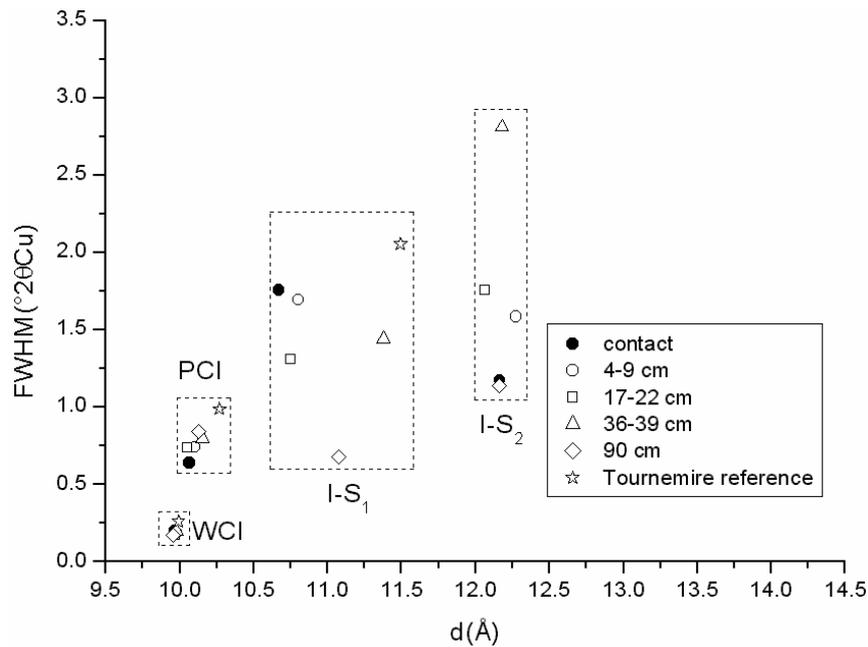


Figure 97 : diagramme FWHM vs d des échantillons de surface

La différence principale avec les échantillons profonds est la présence de deux interstratifiés I-S contenant une proportion assez forte de smectite. Ces deux I-S sont la conséquence d'une bande de diffraction très large entre 6 et 8°2θ Cu qui ne peut être décomposée en une seule bande comme c'était le cas pour la profondeur. Cette observation est la même que celle de Bouchet (1993) pour des échantillons équivalents en surface.

La figure suivante montre la variation du FWHM des PCI en fonction de la distance au basalte. De la même manière qu'en profondeur, la discussion de ces valeurs qui semblent reliées aux aspects lithologiques seront discuter à la fin du document.

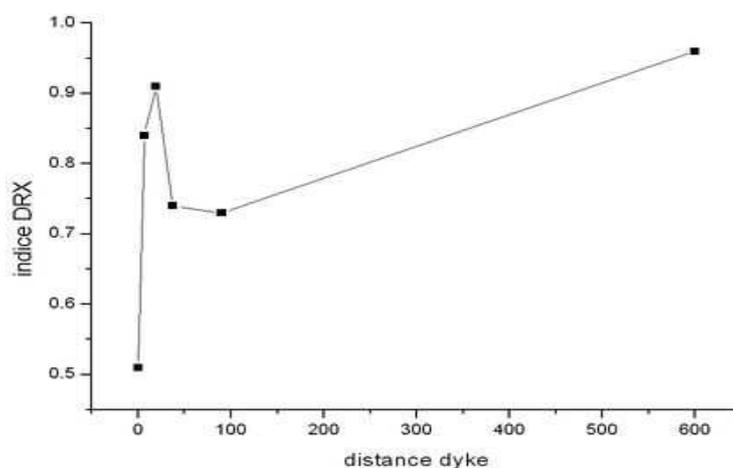


Figure 98 : Variation en fonction de la distance au basalte de l'indice DRX des échantillons de la surface

#### 4.4.4 Analyses en spectrométrie infrarouge

##### Décomposition des spectres IRTF

Les mesures réalisées sur l'échantillon au contact du basalte en surface montrent que la concentration en magnésium est beaucoup plus forte que pour les autres échantillons de surface. Ceci provient de la saponite présente dans la matrice qui reste alumineuse. Il n'a pas été possible de réaliser de décomposition univoque car le nombre de composantes libres est trop important lorsque l'on considère la formation de smectite magnésienne en plus de la variation de l'illite et de la diminution de la kaolinite. Les édifices cristallins d'une smectite et d'une illite (TOT) sont trop proches pour que les vibrations des OH octaédriques soient parfaitement discernables dans un mélange.

Pour la décomposition de la bande de l'eau, la présence de smectite apporte une complexité difficile à intégrer dans le traitement numérique. Seuls les échantillons lointains ont été traités après l'acquisition de spectre d'échantillons orientés sur des fenêtres de ZnSe. Les résultats sont comparables à ceux de la référence de Tournemire.

##### Spectrométrie infrarouge lointain

Pour l'IRL, les spectres obtenus montrent une invariance du mode B, ce qui montre que la chimie des phases illitiques n'a pas ou peu évolué (Figure 99). Le mode A est très proche du B, ce qui correspond à des illite-smectites riches en illite. En cela, les résultats IRL correspondent à l'identification en DRX. La smectite au contact n'est pas observée en IRL dans la région 70-150  $\text{cm}^{-1}$  dans une forme calcique.

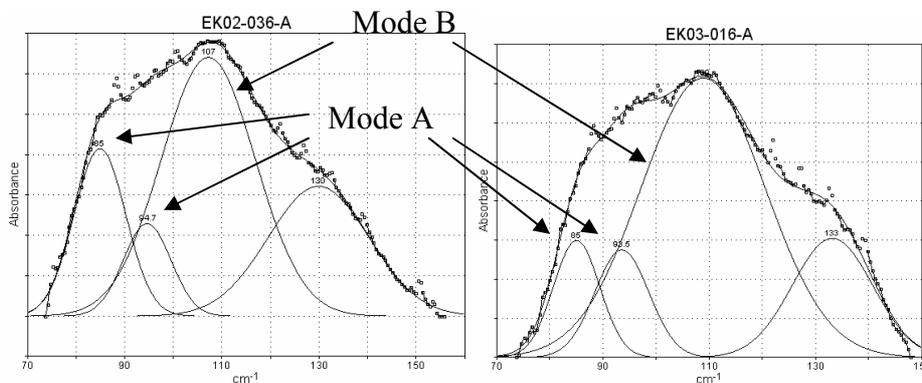


Figure 99 : Décomposition des spectres d'infrarouge lointain des échantillons de surface, fraction fine décarbonatée et saturée au calcium, au contact du basalte (droite) et à 90 cm (gauche)

On remarque que la bande principale reste à 107  $\text{cm}^{-1}$  (pour 108 en profondeur), ce qui montre une constance de la chimie de l'octaèdre des I-S. Les résultats des décompositions présentés dans la figure suivante montrent des valeurs du mode A pour les PCI qui sont comparables (94,7 au contact pour 93,5 à 90 cm, Figure 100). Ces valeurs vont même contre l'idée d'une illitisation au contact. Par contre les valeurs des échantillons intermédiaires sont moins

importante et suggère une augmentation de l'état d'illitisation à l'approche du basalte sans qu'il soit possible de la lier à l'impact thermique seul.

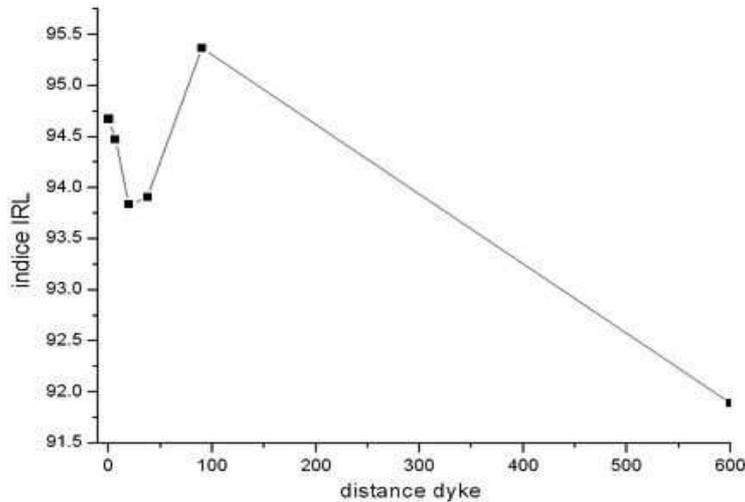


Figure 100 : Variation en fonction de la distance au basalte de l'indice IRL (mode A) des échantillons de la surface

#### 4.4.5 Microscopie électronique en transmission de l'échantillon au contact du basalte

Les observations sont comparables à celles faites pour les échantillons en profondeur. Des faciès distincts de particule sont observés. Les faciès identifiés comme représentatifs des I-S sont des particules en lattes épaisses et des particules en lattes comportant des « arrêtes » flexueuses. Comme les échantillons profonds, le nombre de faciès est plus restreint pour les phases illitiques car les petites particules flexueuses semblables à la référence sont en très faible nombre. La kaolinite n'est plus observée.

Les clichés de diffraction révèlent de nombreux défauts structuraux (halos diffus) pour les deux types de faciès. Les halos diffus peuvent correspondre à des défauts structuraux ou à des particules de très petite taille. Ici les particules ont des tailles suffisantes, donc les halos correspondent probablement à des défauts structuraux.

Nous avons souvent observé l'association intime de particules aux chimies différentes (Figure 101), les interfaces sont nettes. Ceci peut vouloir dire qu'au sein de la même particule, les différents micro-domaines sont à l'équilibre. Dans ce type d'observation où la particule est analysée de profil, il peut être difficile d'identifier des agrégats. Ici, il a été observé

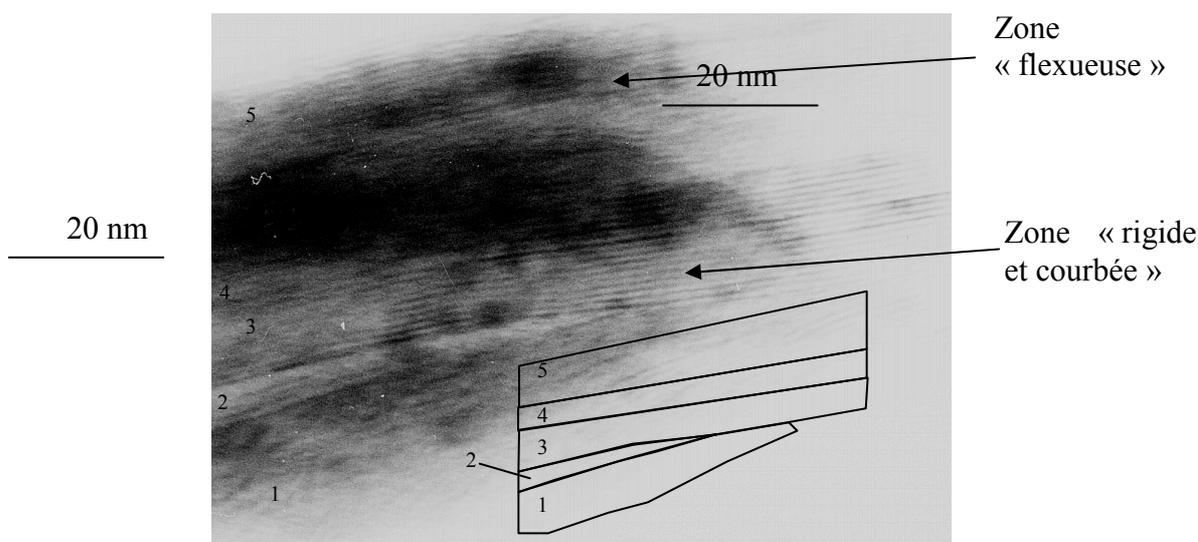


Figure 101 : Photographie MET d'une particules illitiques de l'échantillon de surface au contact du basalte, faciès en lattes aux « arrêtes flexueuses »

Ponctuellement, il a été observé une structure originale : une particule d'illite dont le mode d'empilement varie latéralement et non selon l'axe c (Figure 102). Il se peut aussi qu'une contrainte mécanique au sein de cette particule entraîne une variation de densité électronique (Jullien (1995)). Cette hypothèse est réaliste mais au moment de l'observation, il n'a pas été constaté de variation de cette contrainte sous l'action du faisceau électronique. Ceci pourrait plutôt être un indice d'une croissance cristalline dans le plan (a,b) à partir d'une dislocation coin.

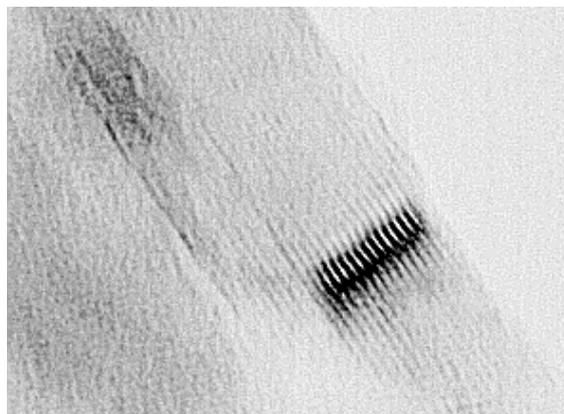


Figure 102 : Photographie MET des particules illitiques de l'échantillon de surface au contact du basalte

#### 4.4.6 Micro-analyses chimiques et formules structurales approchées

Les analyses sont assez comparables à celles effectuées pour les échantillons profonds. La concentration en potassium est faible dans tous les cas (environ 4%) et le calcium non

significatif. Nous faisons la même constatation que pour la profondeur en ce qui concerne le silicium qui diminue par rapport aux analyses de l'échantillon de référence.

Les différents faciès ont des chimies globalement assez semblables lorsque que l'on prend en compte l'incertitude des mesures et l'effet du calcul des moyennes. Par rapport aux faciès de l'échantillon de référence de Tournemire, nous observons une augmentation du fer et du magnésium pour une concentration d'aluminium assez constante. Ceci correspond à une illitisation si on considère que la diminution du silicium est compensée dans les tétraèdres par l'aluminium. Cependant, de la même manière que pour les échantillons profonds, la faible concentration de potassium est contradictoire avec l'idée d'une illitisation. Nous présentons les formules structurales calculées des I-S selon les deux faciès identifié en surface dans le tableau suivant (Tableau 10).

Tableau 10 : les formules structurales calculées pour les I-S de la surface

Faciès	Formule approchée
Lattes allongées	$(\text{Si}_{3,40}\text{Al}_{0,60})(\text{Al}_{1,51}\text{Fe}^{3+}_{0,34}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,54}$
Lattes flexueuses	$(\text{Si}_{3,33}\text{Al}_{0,67})(\text{Al}_{1,42}\text{Fe}^{3+}_{0,43}\text{Mg}_{0,28})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,36}$

Le calcul des formules structurales permet de construire le diagramme suivant (Figure 103). Nous pouvons faire les mêmes constatations que pour la profondeur : le champ de la chimie des illites-smectites est plus restreint que pour la référence de Tournemire et l'enrichissement en Mg et Fe est significatif.

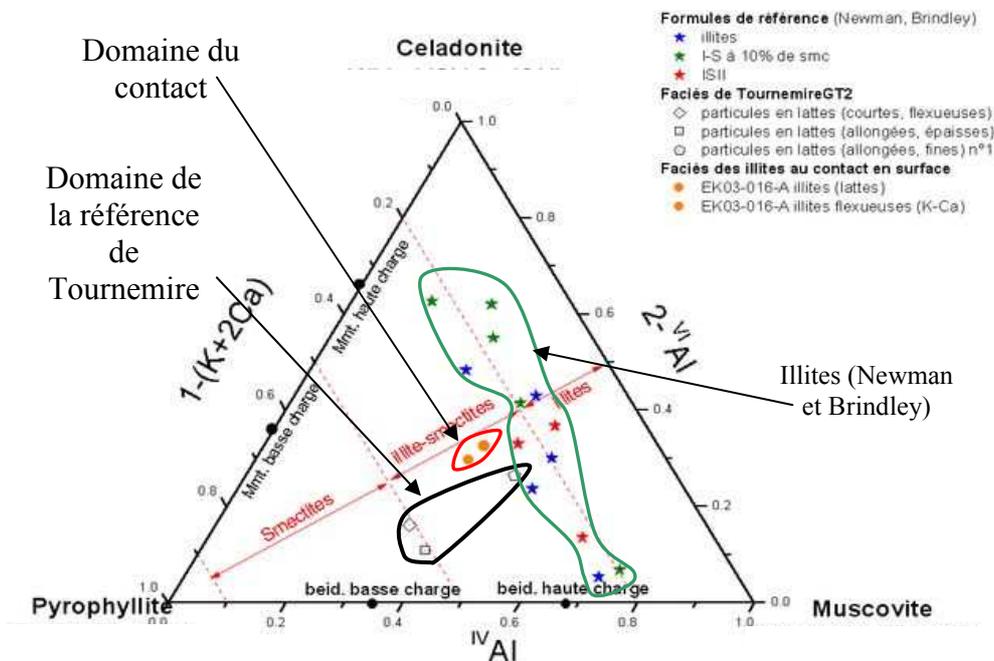


Figure 103 : Les formules structurales des illite-smectites de l'échantillon au contact du basalte en surface dans le diagramme muscovite-céladonite-pyrophyllite, comparaison avec la référence de Tournemire et des illites de la littérature

## 4.5 Bilan des caractérisations sur les échantillons de surface

### 4.5.1 La roche totale

Les caractérisations de la roche montrent des transformations importantes à l'approche du basalte. Les principaux phénomènes sont une décarbonatation des 20 premiers cm à laquelle s'ajoute une diminution de la quantité de kaolinite. Cette transformation de la roche globale est en partie responsable d'une augmentation de la CEC et de la teneur en eau.

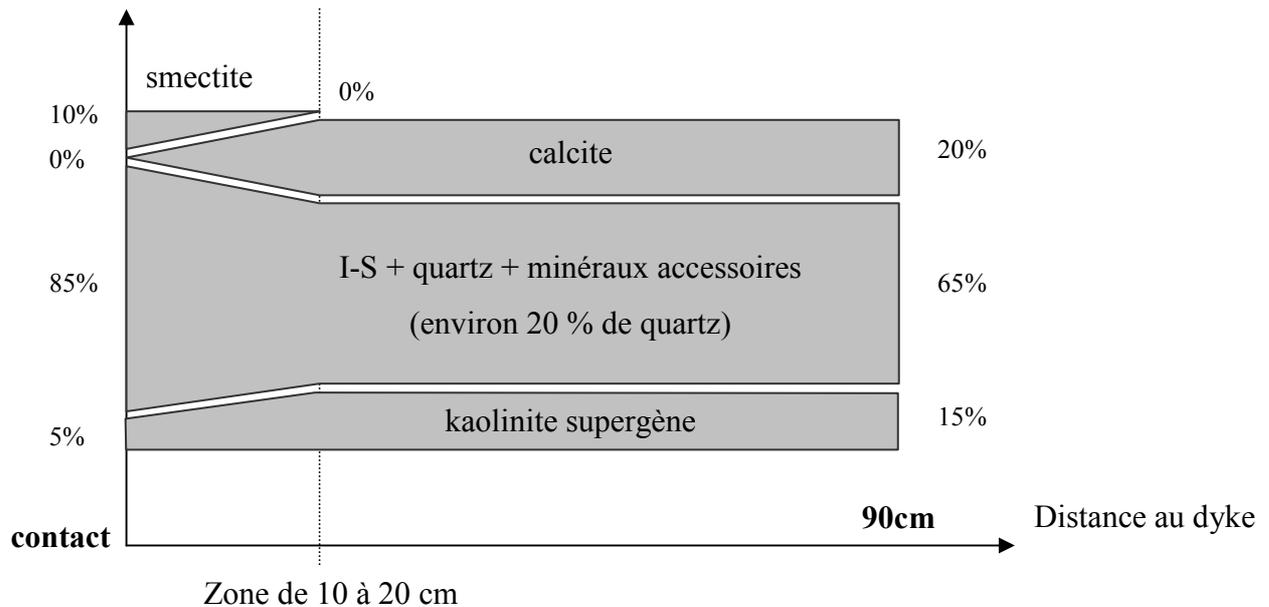


Figure 104 : Variation de la composition minéralogique en fonction de la distance au basalte pour les échantillons de la surface. Représentation simplifiée, calculée seulement sur l'échantillon au contact et celui à 90 cm du basalte.

Pour la roche globale, la CEC mesurée à 90 cm du basalte est de  $10 \text{ ceq.kg}^{-1}$  et de 15 au contact. En considérant que les échangeurs d'ions principaux sont les I-S, la kaolinite et la smectite néoformée et en négligeant les autres (quartz et calcite), on peut évaluer la quantité de smectite formée. Nous faisons l'hypothèse que l'illitisation des I-S en surface est d'un effet égal sur la CEC à celui en profondeur. La diminution de CEC des I-S liée à l'illitisation en surface est donc considérée égale à 60% (valeur mesurée en profondeur). La variation de la CEC au contact est donc liée à la diminution de calcite, de kaolinite, de smectite dans les I-S et à la formation de smectite. Nous considérons que la kaolinite dans les échantillons a une CEC égale à  $10 \text{ ceq.kg}^{-1}$ . Nous pouvons expliquer l'augmentation globale de la CEC par la formation de 10% en masse de smectite ayant une CEC théorique de  $100 \text{ ceq.kg}^{-1}$ . Ceci représente une transformation significative de la roche en ce qui concerne sa texture, sa porosité ainsi que ces propriétés mécaniques. Ce résultat pourrait expliquer l'absence de fracturation en surface dans les 10 cm à partir du basalte alors qu'elle est très visible en profondeur. La smectite formées dans la masse rend le matériau moins sensible à la fracturation du fait des propriétés plastiques des smectites.

Nous représentons les variations quantitatives de la composition minéralogique dans la figure précédente. Pour ce faire, on simplifie le système à deux zones délimitées par la décarbonatation.

#### 4.5.2 La fraction fine

La variation des propriétés globales de la roche est accentuée par la formation d'une phase smectitique dans la zone de décarbonatation et par l'absence de minéralisation secondaire des carbonates à l'inverse de la profondeur (formation d'ankérite et de calcite au contact). Cet effet s'ajoute à une augmentation de l'illitisation de la matrice argileuse qui transforme les phases illite-smectite de la même manière d'en profondeur. La variation des indices DRX et IRL n'est pas monotone en fonction de la distance au dyke. Ces résultats devront être discutés en les reliant aux observations de la lithologie faites sur le terrain. Les analyses MET montrent une augmentation significative de la concentration en magnésium et en fer des illite-smectites au contact du basalte.

## 5 L'altération hors matrice

### 5.1 Description pétrographique

En profondeur, la majorité des fractures ainsi que le contact avec le basalte sont remplis ou recouverts de matériaux blanchâtres ou ocres. Ces hétérogénéités visibles sont les traces d'une altération qu'il convient d'analyser pour obtenir, à l'aide des données précédemment décrites, une caractérisation globale des matériaux profonds.

#### La fracturation dans la roche

Dans la matrice, certaines zones sont parcourues par des microfissures remplies d'un matériau blanchâtre et/ou ocre. Ces microfissures sont parallèles à la stratification et ne s'ouvrent pas lors du dessèchement à l'atmosphère du laboratoire. Nous présenterons les résultats concernant le remplissage des fractures jusqu'à deux mètres du contact. Toutes les fractures n'ont pas été analysées mais on considèrera que des observations ponctuelles entre le contact et 2 mètres seront représentatives de l'altération.

#### Les vacuoles du basalte

Dans ce chapitre, nous présenterons aussi les résultats concernant l'analyse de l'altération du basalte (remplissage des vacuoles). Le remplissage des vacuoles n'est pas une altération puisque le phénomène s'est déroulé au moment de l'intrusion basaltique mais la comparaison avec les résultats sur l'interface argilite-basalte sera intéressante. La formation de vacuoles est liée à la démixtion entre des éléments se minéralisant et d'autres qui restent liquides. Dans la masse, les vacuoles sont remplies d'un matériau vert clair.

L'étude pétrographique de la SARL ERM réalisée sur d'autres échantillons prélevés dans la même zone montre, en plus, la présence de zéolite contenant du baryum (l'harmotome de la famille de la gismondine).

#### La surface altérée du basalte

Dans la même zone en profondeur, le basalte semble lui aussi avoir subi, pendant et/ou après son intrusion, une altération visible en surface (encroûtement ocre).

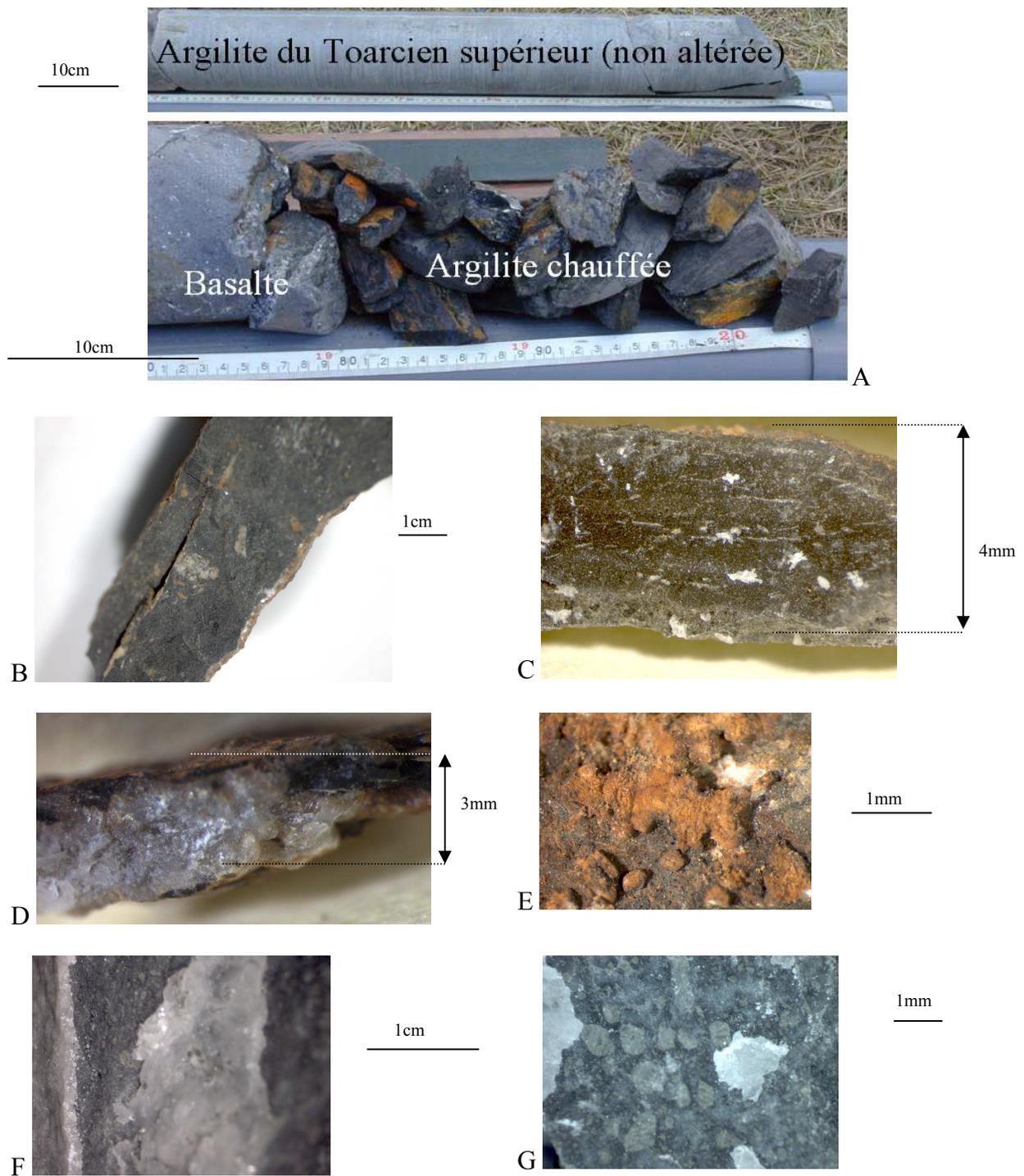
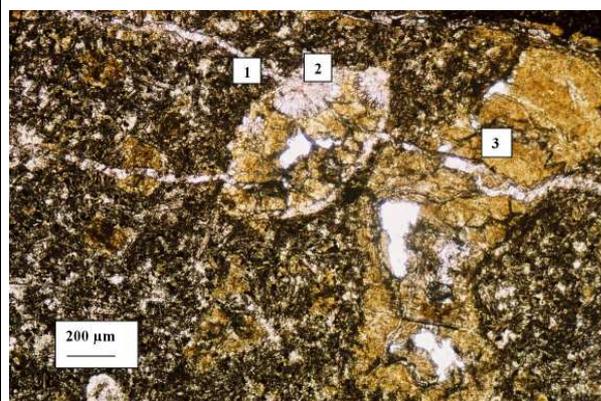
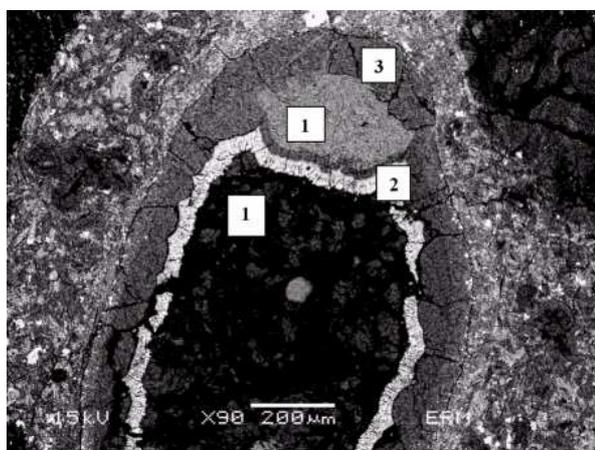


Figure 105 : Photographie en microscopie optique des remplissages de fissure dans la matrice (A, B, C, D), de la surface du basalte (E), du remplissage des fissures du basalte (F) et des vacuoles dans le basalte (G).

## Etude pétrographique réalisée par la SARL-ERM



1) calcite, 2) zéolite Ba, 3) saponite



1) saponite, 2) zéolite Ba, 3) calcite

Figure 106 : Photographie en microscopie optique (A) et électronique à balayage (B) d'une vacuole du basalte

## 5.2 Les fractures en profondeur

### 5.2.1 Microscopie optique

Les fissures sont parallèles ou perpendiculaires à la stratification (Figure 105-A, B, C). Les fissures parallèles sont très minces (Figure 105-B, -C, quelques dixième de mm) et se répartissent de manière homogène dans la matrice. Lorsque ces fissures sont plus épaisses, elles apparaissent en plus faible nombre. Les remplissages blancs sont formés de cristaux de la même taille que la fissure (Figure 105-D). Certaines des fissures fines ne sont pas remplies d'un matériau blanchâtre mais ocre (Figure 105-A). Pour les fissures perpendiculaires à la stratification, l'épaisseur des ouvertures est faible. Il n'y a pas de remplissage visible mais les sections déposées brillent à la lumière naturelle. Ceci est un indice d'une calcite formée pendant les phénomènes tectoniques et qui a subi un cisaillement pendant le mouvement des blocs de roche les uns contre les autres (communication personnelle de J. Cabrera).

### 5.2.2 Diffraction des rayons X et spectrométrie infrarouge (moyen)

Les zones explorées peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles contiennent de la calcite. Pour les échantillons calcifiés, les minéraux identifiés sont ceux de la matrice sans qu'il puisse être observé de différences significatives. Les fractures étudiées sont parallèles et perpendiculaires à la stratification. Les zones décalcifiées contiennent des espèces néoformées différentes de celles de la matrice. Pour les minéraux non argileux, du gypse et de l'ankérite sont observés aussi bien dans des zones proches du contact et comme cela a déjà été observé en matrice, mais aussi dans des domaines éloignés et proche du banc calcaire (125 cm du contact). Les zéolites précédemment observées au contact sont identifiées. Leur présence est observée aussi en zone calcifiée mais cette fois seulement dans les fractures perpendiculaires. Pour les minéraux argileux, des smectites sont observées, elles sont de type saponite magnésienne.

### 5.3 Le basalte et les vacuoles

#### 5.3.1 Le basalte

Le basalte est étudié à l'aide de la DRX et des analyses chimiques pour caractériser sa composition. Le cœur du dyke et la couche externe sur un centimètre d'épaisseur sont étudiés pour observer les enrichissements ou les appauvrissements éventuels qui pourraient être des indices de source de transfert dans la roche à travers l'interface réactionnelle qui sera caractérisée.

#### **Analyses chimiques**

Les analyses chimiques concernent la roche brute. Les résultats des analyses montrent une variation significative de certains éléments chimiques entre le cœur et la surface du dyke. Il est complexe de définir quels sont les transferts. Les variations des analyses entre le cœur et la couche proche de la roche sont représentées en % de variation relative pour des valeurs normalisées par rapport au titane (Figure 107).

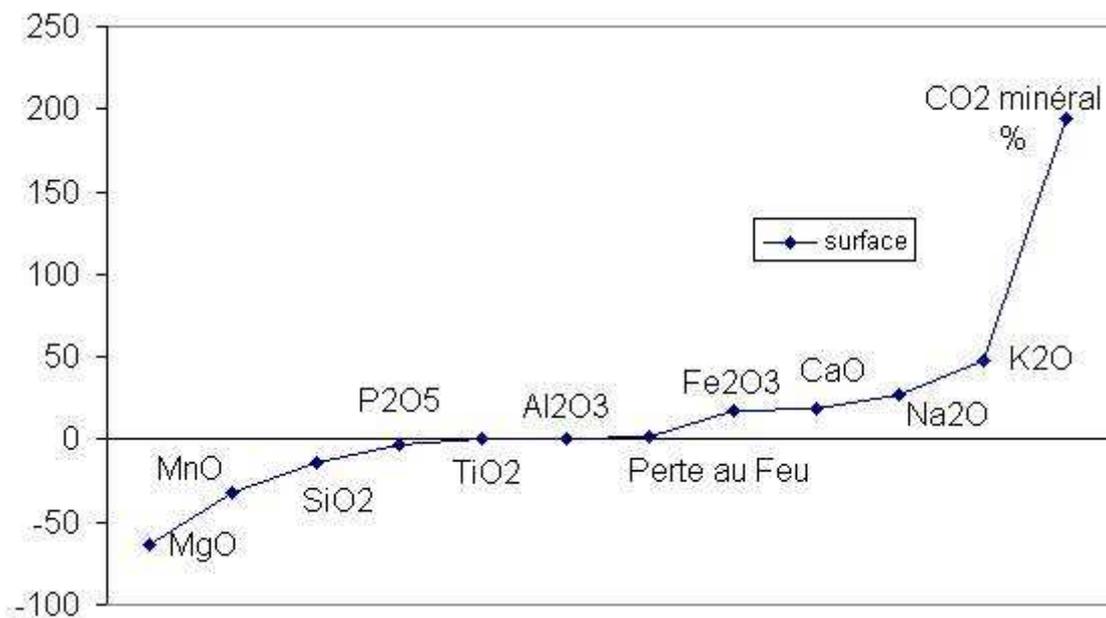


Figure 107 : % de variation relative des analyses chimiques (normalisées par rapport au titane) entre le cœur et la surface du basalte

Certains des éléments chimiques sont en faible concentration, leur variation est donc plus sensible à l'incertitude sur la mesure. C'est le cas pour Mn, Na, K, Ti et P dont les concentrations ne dépassent pas quelques % et dont les variations sont donc peu significatives. Les éléments dont les variations sont les plus importantes sont celles du magnésium et du CO<sub>2</sub>. Il est visible que la surface est appauvrie en magnésium et enrichie en CO<sub>2</sub> par rapport au cœur. Ceci est un indice de transfert élémentaire du basalte vers l'encaissant.

Plus globalement, il semble que les données de chimie pour Si, Na, K et Ca du cœur soient incompatibles avec la composition chimique d'un basalte sain. Le basalte est dit « sous-alcalin » car la somme  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  est égale à 1,45% et ne dépasse pas la concentration de CaO (9,39%). Or la concentration de  $\text{SiO}_2$  est de 40,03% et ne correspond pas à un basalte sous alcalin dont la concentration en silice dépasse généralement 45 à 55% (Vuollo et al. (1995)). Ceci peut vouloir dire que le cœur du basalte a subi une altération mais que celle-ci n'a pas modifié fondamentalement sa composition minérale. La raison de cette altération est peut-être liée à la faible épaisseur du dyke.

### Analyse en diffraction des rayons X

Les analyses en DRX (Figure 108) montrent la présence de diopside, d'augite alumineuse et de plagioclase (anorthite sodique). L'étude pétrographique ponctuelle réalisée par ERM montre que ces phases sont dispersées dans une matrice vitreuse.

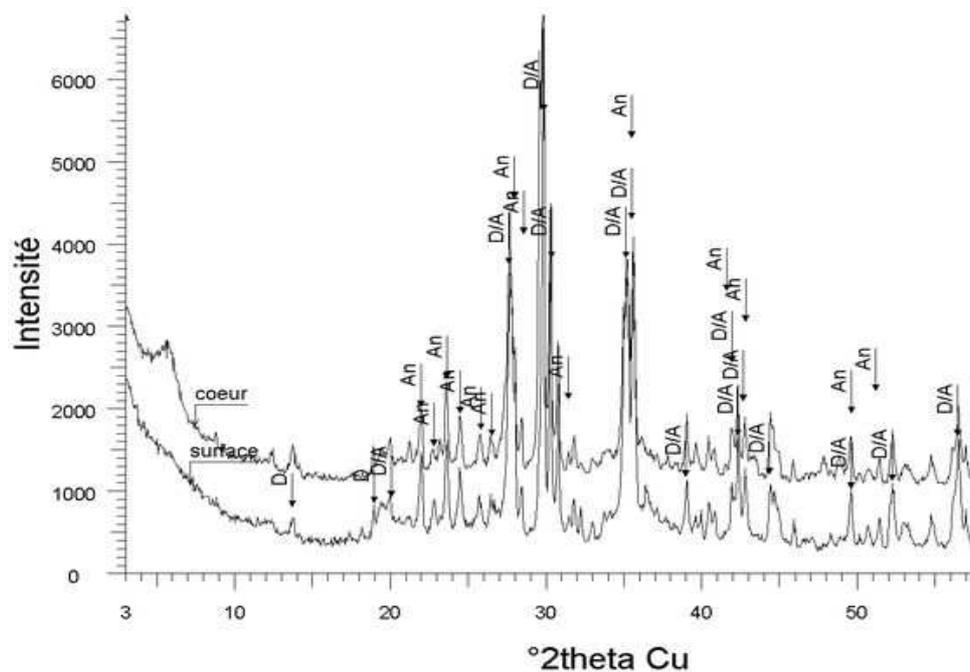


Figure 108 : Diffractogramme de rayons X des échantillons du cœur et de la surface du basalte, la roche totale, D diopside, A augite alumineuse, An anorthite sodique

En observant les deux diffractogrammes réalisés sur des matériaux prélevés en surface et au cœur, on observe qu'il y a deux phases supplémentaires dans l'échantillon de surface (Figure 109) : une saponite et un carbonate de calcium et de magnésium. Le carbonate permet d'expliquer l'augmentation de  $\text{CO}_2$  observée dans les analyses chimiques. Par contre la formation de saponite ne correspond pas aux analyses chimiques qui montrent au contraire un appauvrissement en magnésium. La saponite est peut-être le produit de la précipitation d'un lessivage préférentiel des phases qui contenaient du magnésium.

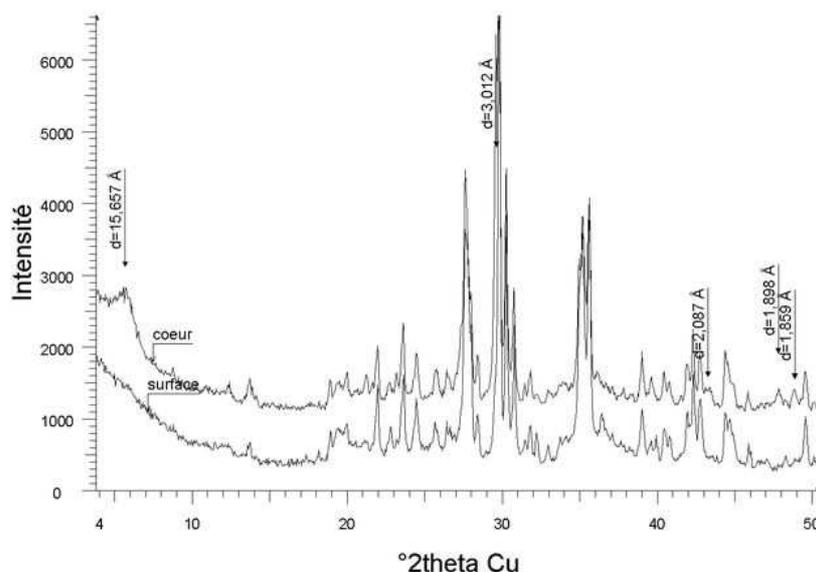


Figure 109 : Diffractogramme de rayons X des échantillons du cœur et de la surface du basalte, les phases supplémentaires dans la roche totale, saponite à 15,66 Å et la calcite magnésienne à 3,012 2,087 1,898 1,859 Å

La variation des concentrations élémentaires correspond à l'altération d'un basalte qui s'accompagne classiquement d'un enrichissement en fer et en aluminium et un appauvrissement en silicium et en magnésium (éléments les plus solubles). Ce mode d'altération est classique lors de la dissolution des olivines, pyroxènes et des plagioclases en milieu carbonaté pour de faibles températures (Teuth et al. (1995)). La température devait donc être assez faible et les activités de Na et Ca assez fortes pour que des argiles du type saponite soient formées majoritairement devant des serpentines ou des chlorites (Drever (1982)).

Une autre possibilité pour expliquer les différentes compositions chimiques et minéralogiques est une redistribution solide/liquide durant la mise en place du dyke. Durant la montée de la lave dans les fractures, le cœur du dyke est enrichi en cristaux (solides) et la paroi est enrichie en liquide. Ce phénomène, l'effet Bagnold (Bagnold (1954), Summers et al. (1995)) a pour conséquence une lubrification dans la zone de la paroi et une montée du magma durant l'augmentation du rapport solide/solution dans le magma.

### 5.3.2 La surface du basalte

#### Analyse DRX

Les analyses DRX montrent la présence de phases néoformées à la surface du basalte. La DRX (Figure 110) permet d'identifier la présence d'une smectite trioctaédrique (pic très large à 15 Å et bande (060) à 1,53Å), d'une phase argileuse « à 10Å » (pic large à 10,06 et 5,03 Å) et d'une (ou plusieurs) zéolite de la famille de la gismondine. Si on rapproche cette observation de celle de la SARL ERM pour les vacuoles, il pourrait s'agir d'harmotome ou/et de phillipsite (contenant majoritairement du potassium). Il ne semble pas y avoir de kaolinite

ni de chlorite. De la calcite et du quartz sont présents dans la roche brute. La bande DRX à 4,58 Å (bande du plan 0211) est peut-être l'indice de la présence d'une argile ferrifère.

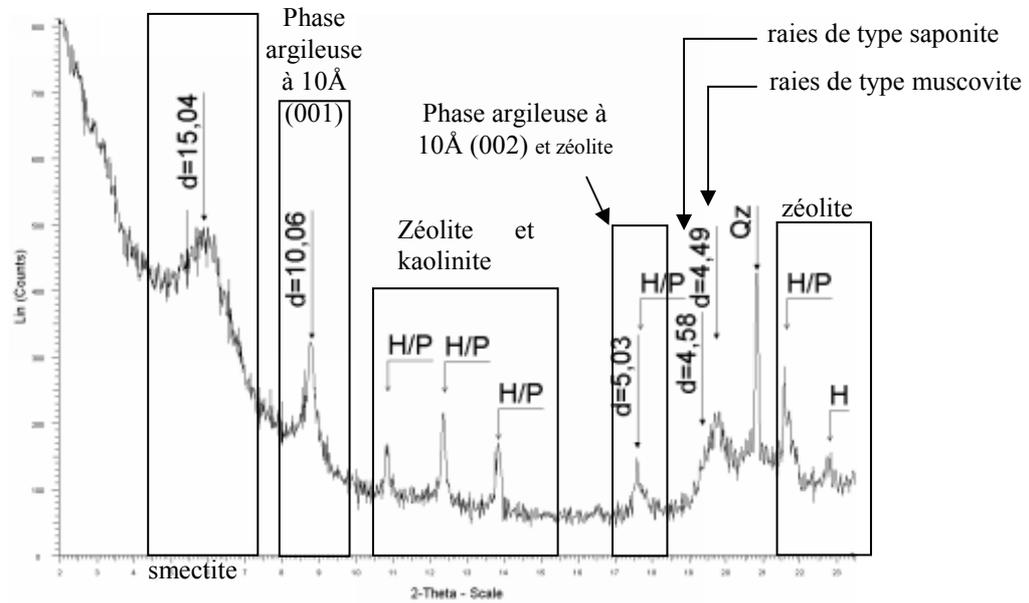


Figure 110 : diffractogramme de rayons X (AD) du matériau ocre recouvrant le basalte, H/P pour la zéolite (harmotome ou phillipsite)

### Analyse IRTF

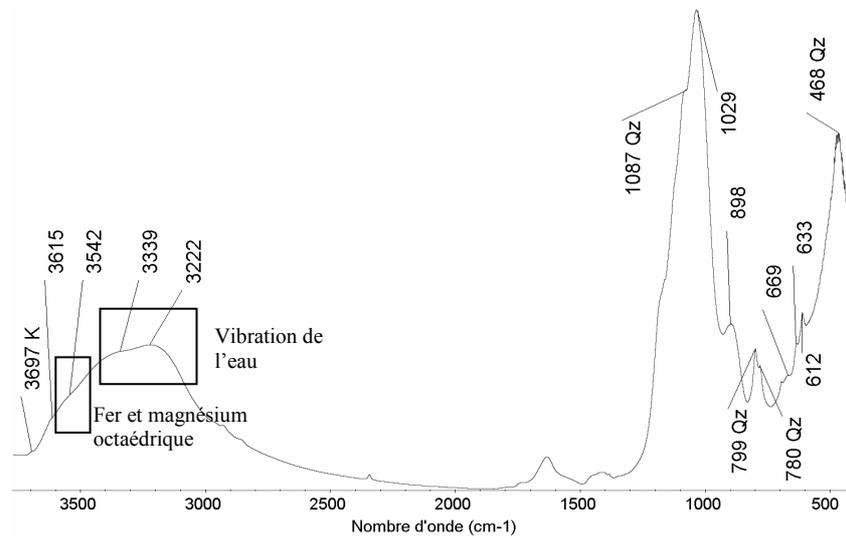


Figure 111 : Spectre IRTF du matériau ocre recouvrant le basalte

L'IRTF de la fraction fine décarbonatée (Figure 111) confirme la faible quantité de kaolinite (pic à 3697 très peu visible). Le quartz est en forte concentration (30 à 40 % de la fraction décarbonatée). Il est à remarquer que la vibration de l'eau à 3222  $\text{cm}^{-1}$  est plus intense que celle vers 3339 et que cette dernière est décalée vers les faibles nombres d'onde par rapport à une vibration d'eau de smectite (plutôt vers 3430  $\text{cm}^{-1}$ ). L'absorbance vers 3542 pourrait être

un indice d'une coordination octaédrique du fer d'une smectite. En DRX, la bande 002 des illites (5,03 Å) est assez intense par rapport à la 001 (10,06 Å), ce qui correspond à une concentration faible de fer. Il se peut donc que la bande vers 3542 cm<sup>-1</sup> corresponde à une argile ferrifère. Mais la particularité des bandes de l'eau suggère plutôt la présence de précurseurs argileux (phases mal cristallisées, gels).

### **Analyse en MET**

En MET, les différentes familles, illitiques et smectitiques, sont observées. Pour les particules illitiques, les faciès ressemblent à ceux déjà rencontrés. Les particules sont le plus souvent de très petite taille (100 nm) et forme des agrégats assez denses (Figure 112-A). Lorsque les particules sont plus étendues, elles peuvent être sur la tranche (Figure 112-B) ou à plat. Du sulfate de baryum (Figure 113-A) a été observé ponctuellement ainsi que des oxy(hydroxy)de de fer en forme de sphère (Figure 113-B). Cette phase ferrifère peut aussi provenir d'un artefact de préparation lié à la grande quantité d'eau durant le dépôt sur la grille d'analyse. Des particules flexueuses sont observées et pourraient être des smectites de type saponite (Figure 113-C et -D).

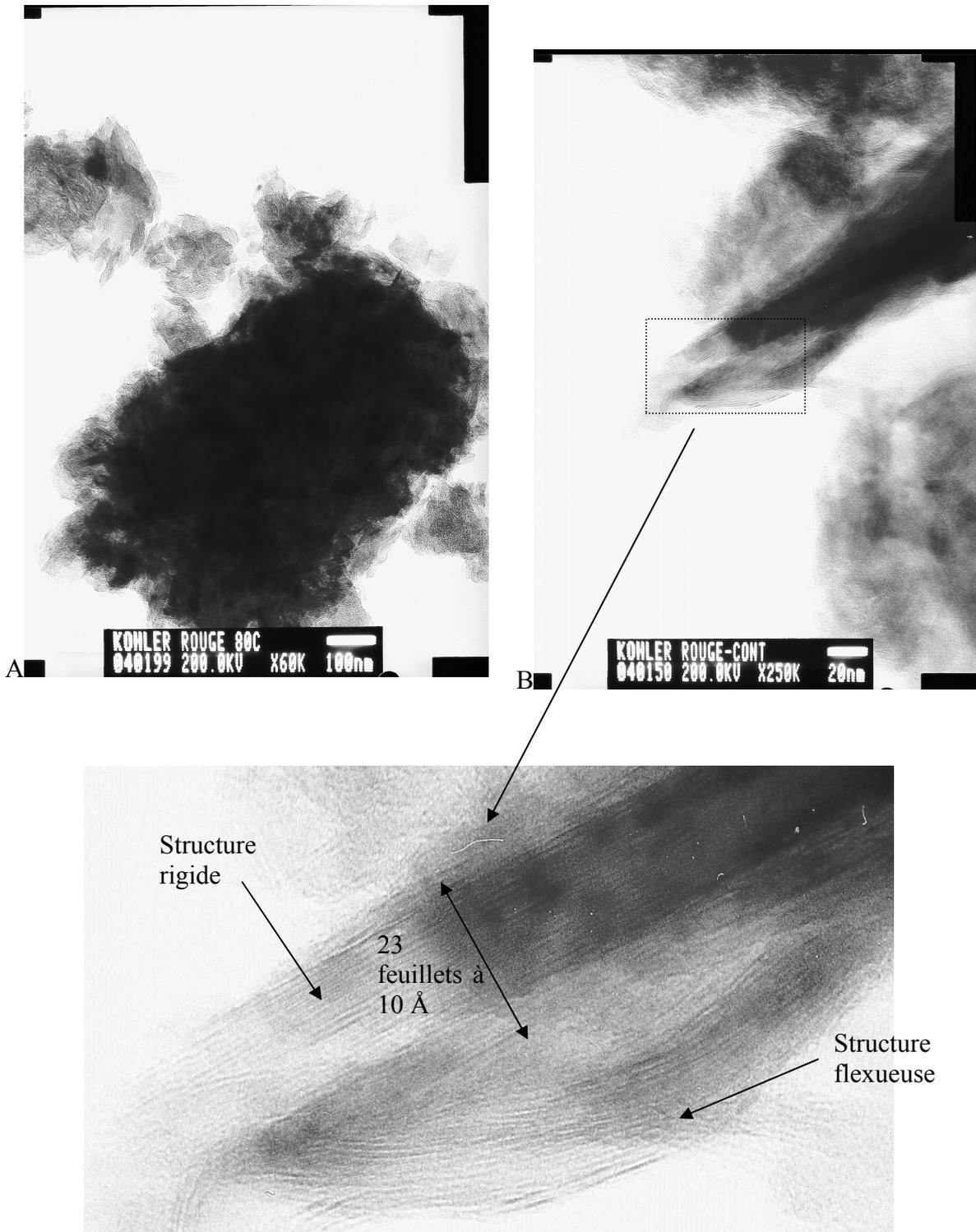


Figure 112 : Photographie en METHR de l'argile à la surface du basalte au contact argilite-basalte en profondeur, agrégat de particules (A), particule sur la tranche et observation des franges de réseau (B et C)

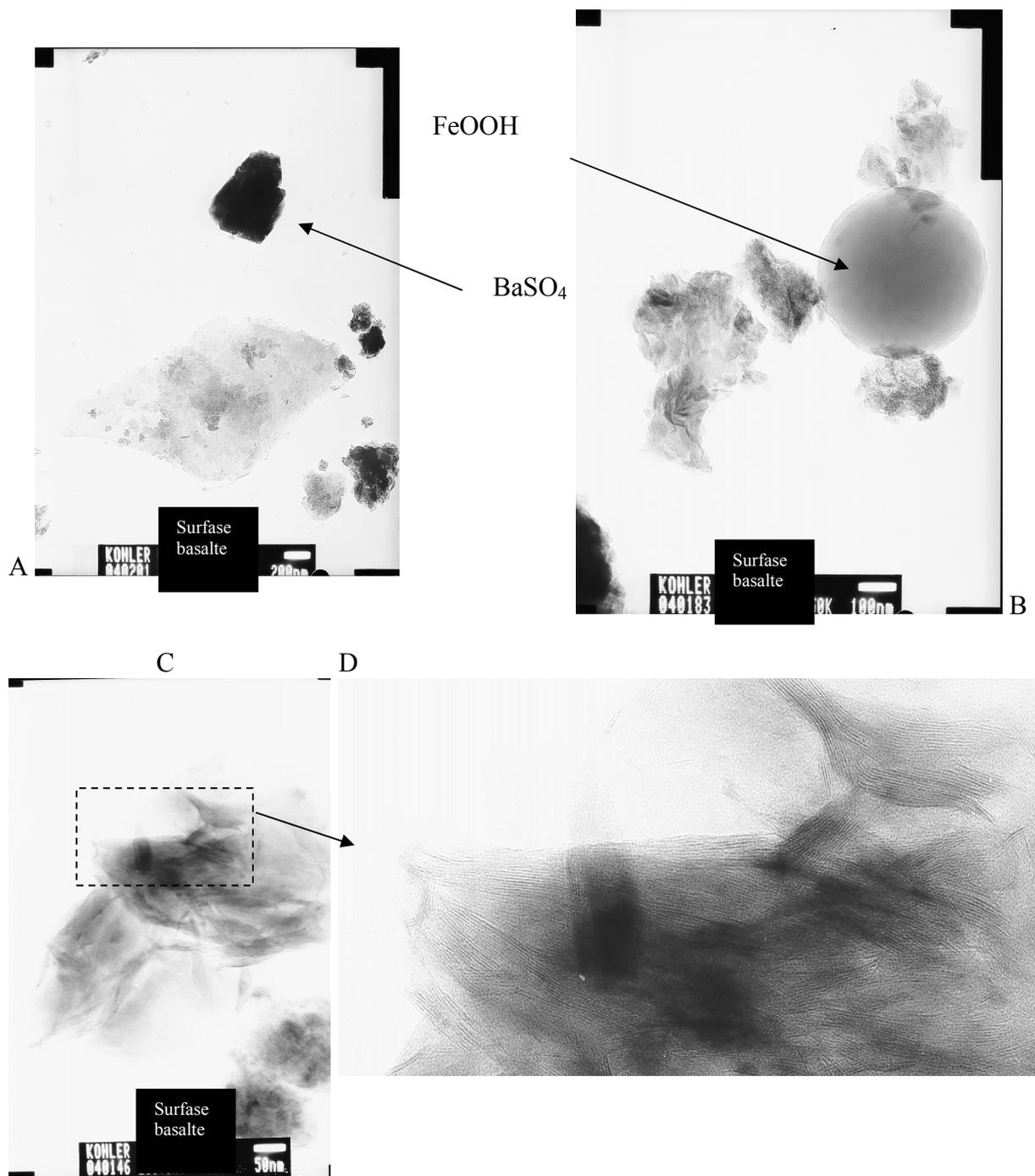


Figure 113 : Photographie en MET des matériaux de la surface du basalte au contact argilite-basalte en profondeur, sulfate de baryum (A), oxyde fer et argiles (B), fuseau d'argile et observation des franges de réseau

L'analyse chimique des particules argileuses montre une hétérogénéité assez forte. Des tendances peuvent malgré tout être identifiées. Les quantités de silicium et d'aluminium sont plus faibles que dans les I-S de la matrice à quelques cm. A l'inverse, il y a une augmentation du magnésium et du fer. Les différents faciès se distinguent par leur rapport Ca/K. Celui-ci est

élevé dans le cas des particules flexueuses et diminue sans s'annuler pour les particules « rigides », allongées ou courtes.

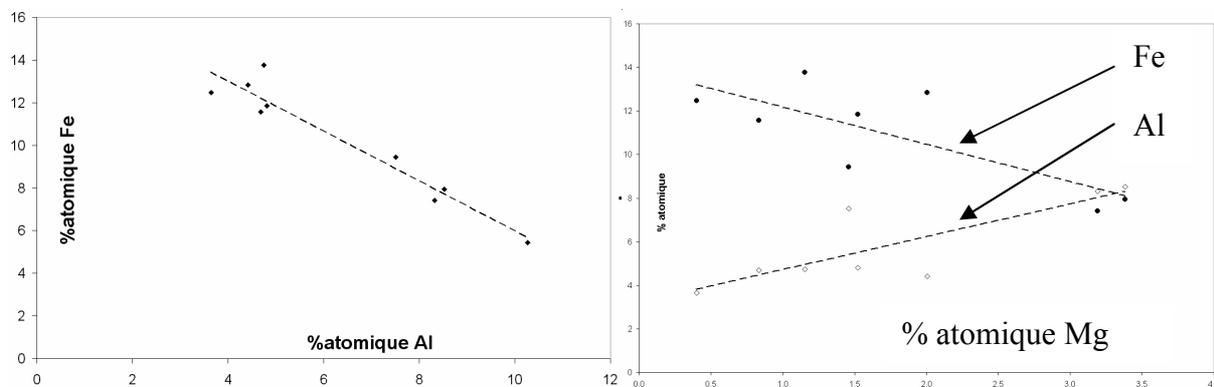


Figure 114 : Analyses chimiques MET des argiles à la surface du basalte, chaque point représente la moyenne d'un groupe d'analyse (5 à 10 analyses), représentation des variations relatives du fer, du magnésium et de l'aluminium

Les concentrations en silicium dépendent peu des autres espèces majeures comme l'aluminium, le fer et le magnésium. Par contre l'aluminium et le fer semblent interdépendants (Figure 114 gauche). La dépendance avec le magnésium est moins nette (Figure 114 droite). A partir de ces observations et des études connues sur la palagonitisation, il a semblé utile de comparer les analyses chimiques avec des espèces minérales comme des glauconites ou des céladonites. Les analyses sont rassemblées puis moyennées en fonction du faciès des particules et de manière à avoir de faible écart moyen. Les analyses sont présentées en % d'oxyde par rapport à des données de la littérature concernant le « faciès verdine », les glauconies et les céladonites étudiées par Odin (1988). Le Gal et al. (1999) et Techer et al. (2001a) ont montré que les saponites plus ou moins ferrifère (selon le redox et l'incorporation possible de  $Fe^{2+}$ ) étaient parmi les phases terminales argileuses de l'altération des basaltes.

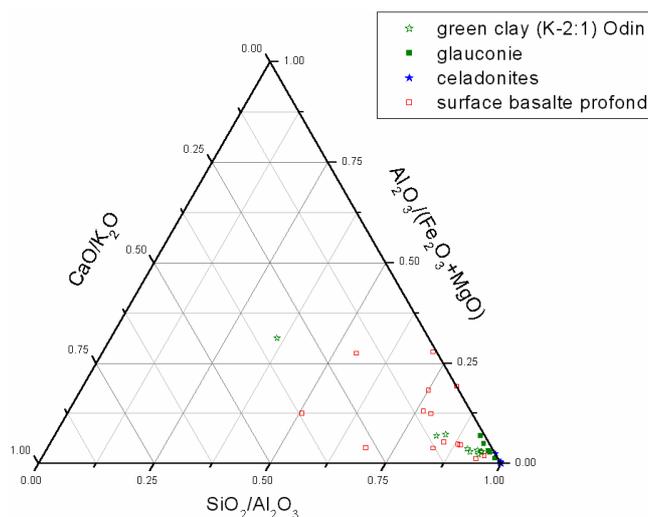


Figure 115 : répartitions des micro-analyses chimiques des matériaux à la surface du basalte en profondeur, comparaison à des valeurs de la littérature Odin (1988)

Les phases argileuses présentes sont moins potassiques que le faciès vert qui est classiquement décrit (Figure 115). Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO})$  se rapprochent de ce type de phyllosilicates.

### 5.3.3 Les vacuoles dans le basalte

Le remplissage des vacuoles a été analysé en DRX, IRTF et MET. Deux types de vacuoles ont été analysés : des vacuoles isolées et des vacuoles traversées par des fractures remplies de calcite (Figure 105-G et Figure 106-A et -B). Les minéraux dans les vacuoles sont formés à partir des éléments disponibles du basalte. Leur identification doit permettre de définir si ces éléments se retrouvent aussi à l'extérieur du basalte, dans la matrice. Nous avons décidé d'étudier deux types de vacuoles traversées ou non par des fractures pour en connaître l'implication sur le remplissage.

#### Analyses DRX et IRTF

Les analyses réalisées en DRX et IRTF sur des poudres de fraction granulométrique inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (décarbonatée et saturée au calcium) montrent la présence de talc et de saponite. La saponite est visible sur le diffractogramme B de la figure suivante avec les pics à 14,71 et 16,62  $\text{\AA}$  pour les échantillons AD et EG respectivement. On observe les harmoniques de la saponite sur le diffractogramme EG (figure B) à 8,37 et 5,62  $\text{\AA}$ . Le talc interstratifié à la saponite est visible sur le diffractogramme A avec le pic à 8,98  $\text{\AA}$  (EG).

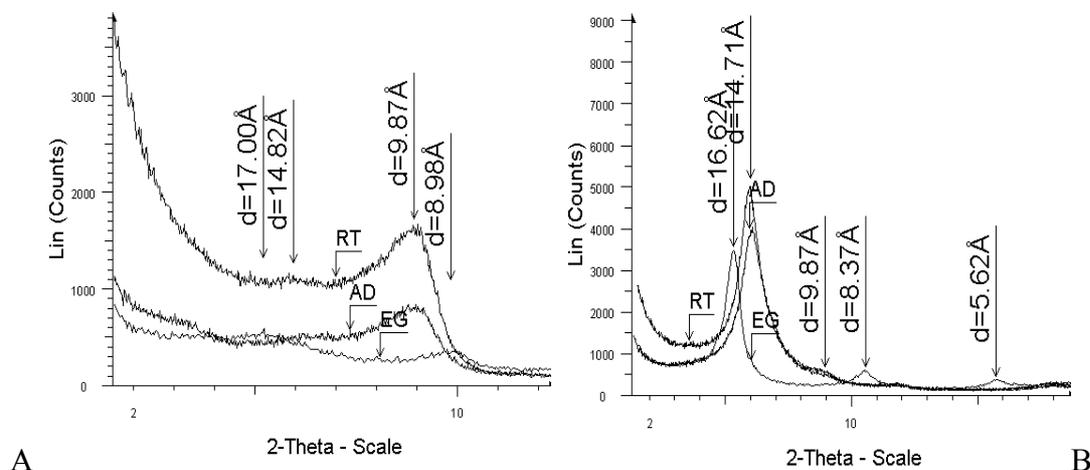


Figure 116 : diffractogrammes de rayons X d'un échantillon de vacuole fracturée EK04-016 (A), et d'un échantillon de vacuole isolée EK04-017 (B), roche totale RT, séchage à l'air AD et éthylène glycol EG sur fractions fines décarbonatées et saturées au calcium

Dans toutes les analyses et pour tous les répliqués, il est observé une différence notable dans les proportions de ces deux phases. Dans les vacuoles isolées, la formation de saponite est majoritaire devant le talc alors que c'est le contraire dans les zones fracturées (Figure 116-A, B). Un pic visible vers  $3^\circ 2\theta$  sur le diffractogramme AD et correspondant à  $d(001)_{\text{saponite}} + d(001)_{\text{talc}}$  est le reflet d'une sur-structure (Figure 116-A). Il semble donc qu'il y ait

interstratification du talc et de la saponite dans les vacuoles fracturées (stévensite ?). La saponite est bien strictement trioctaédrique car la bande (060) est à 1,53Å.

L'analyse IRTF confirme l'analyse en DRX avec les pics caractéristiques du talc et de la saponite sur la figure suivante. Le talc se reconnaît par les bandes à 3677 et 3660 cm<sup>-1</sup>. La saponite semble absorber vers 3637 cm<sup>-1</sup>. L'épaule à 3720 cm<sup>-1</sup> correspond au début de la réaction de la saponite et du KBr de la préparation durant le chauffage à 105°C.

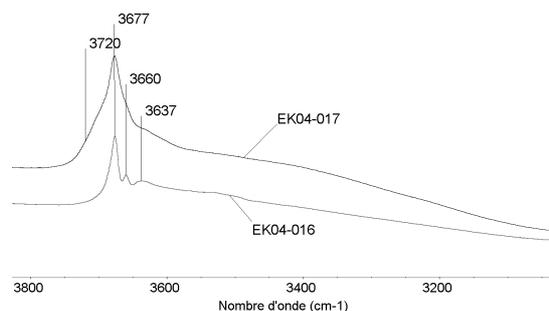


Figure 117 : spectres IRTF d'un échantillon de vacuole fracturée (EK04-016), et d'un échantillon de vacuole isolée (EK04-017), fractions fines décarbonatées et saturées au calcium, les pastilles ont été chauffées à 105°C pendant une journée

### Analyses MET

Au MET, les analyses chimiques corroborent les analyses précédentes en validant la nature magnésienne des minéraux argileux formés. En réalisant un calcul de formule structurale sur les saponites et les talcs analysés, on observe que les structures sont intermédiaires entre ces deux pôles minéraux (Figure 118). Les faciès sont pourtant distincts : des particules flexueuses pour les saponites (Figure 119-A) et des lattes rigides pour le talc (Figure 119-B et -C).

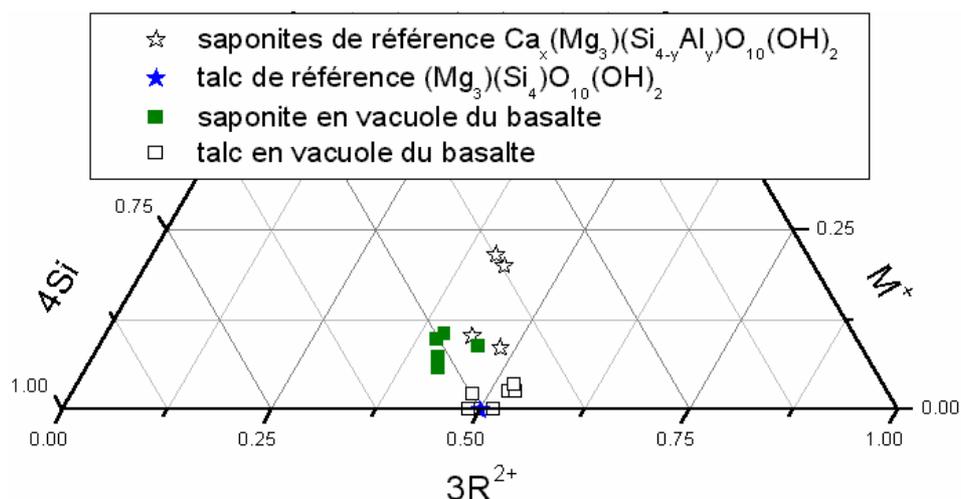


Figure 118 : Représentation ternaire des formules structurales calculées pour le talc et la saponite analysés dans les vacuoles au MET



Figure 119 : Photographie MET des saponites de remplissage des vacuoles, morphologie flexueuse d'une saponite (A), morphologie rigide d'une saponite contenant une proportion importante de feuillet talc interstratifié (B et C)

#### 5.4 Bilan des études de l'altération du basalte

Le basalte a été étudié pour connaître son niveau d'altération et les transferts élémentaires potentiels vers la matrice argileuse. De la même manière, les fractures observables en profondeur ont été étudiées pour identifier les minéraux formés et définir les relations, si elles existent, entre l'altération du basalte et le remplissage des fractures.

Globalement, l'interface basalte-argilite a été le siège de transferts élémentaires qui ont mis en jeu principalement le CO<sub>2</sub> et le magnésium. Ces transferts ont eu pour conséquence la formation d'espèces minérales initialement absentes de la matrice argileuse : saponite, ankérite et zéolite.

L'altération superficielle du basalte produit des minéraux de type saponite qui sont classiquement observés dans ce type de milieu. Il semble que la présence de matériaux argileux au contact ne fait pas évoluer la nature des produits formés comme l'ont déjà montré Techer et al. (2001b).

## **Chapitre 5 : Interprétation et discussion des résultats**

# 1 Positionnement de l'étude

Les résultats rassemblés dans le chapitre précédent ont montré que la roche a subi des transformations que l'on peut relier aux effets de l'intrusion basaltique. L'altération résultante a pu être distinguée selon la surface et la profondeur. Les observations confirment que le dyke a imposé un champ de contrainte aussi bien thermique, chimique que mécanique durant sa mise en place puis son refroidissement, et ceci jusqu'à nos jours. La question qui se pose à cette étape de l'étude est de savoir si le gradient de température est la seule cause des transformations observées et si oui, ces transformations sont-elles directement proportionnelles au gradient thermique imposé par le dyke ? En d'autre terme, il est question d'identifier si le gradient de contrainte a impliqué un gradient de transformation.

Les différentes analyses réalisées selon différentes approches, notamment en DRX, IRTF et MET permettent de faire la part de l'illitisation et de la smectitisation qui sont classiquement observées lors des études d'analogues naturels, à partir d'échantillons prélevés en surface. Ici, l'étude d'échantillons prélevés en profondeur permet de mettre en évidence l'illitisation seule. Cet apport est complété par une série d'observations qui montrent l'impact des hétérogénéités sédimentaires ou géo-structurales d'une part, et d'autre part, l'implication des transferts élémentaires via le basalte sur la formation de nouvelles phases minérales.

Cette interprétation des résultats peut être séparée selon deux axes :

- l'illitisation qui apparaît comme l'impact principal du phénomène thermique,
- la smectitisation et le fonctionnement des fissures semblent liés à des phénomènes hydrothermaux.

Dans la première partie de ce chapitre, une discussion de l'approche expérimentale qui a permis de détecter une illitisation dans des matériaux argileux initialement très illitiques est présentée. Les résultats sont ensuite intégrés dans le schéma général dérivant les interstratifiés illite-smectites en terme de taille de particule, selon leur axe cristallographique c, et de quantité de feuillets illitiques consécutifs. Cette description permet de faire des hypothèses sur le ou les modes de transformation de ces espèces minérales. La mise en relation de ces paramètres descriptifs avec la distance au basalte montre que l'illitisation est un phénomène complexe à Laumière. Cette complexité apparente de l'altération permet d'introduire la seconde partie du chapitre.

Dans la partie suivante, l'intégration de données macroscopiques en relation avec le contexte géo-structural permet d'apporter aux résultats un nouvel éclairage concernant l'altération de la roche au contact du basalte et dans les fissures. Ceci permet en particulier de mettre en évidence l'effet de la structure initialement hétérogène de la roche. Il est vraisemblable que la fracturation initiale de la roche ait été réutilisée lors de l'intrusion par des fluides hydrothermaux. Des transformations importantes comme la décarbonatation ou la smectitisation dont l'ampleur varie en fonction de la distance au basalte et de la situation par rapport à la surface du sol, permettent de proposer des scénarii possibles du fonctionnement thermique du dyke et des altérations de la roche associées.

Les perspectives de cette étude sont ensuite présentées en montrant leur apport pour la caractérisation des I-S et des smectites et pour les études dans le cadre du stockage des déchets HAVL.

## 2 Transformations liées au stress thermique de la matrice argileuse

### 2.1 Evolution des paramètres de cristallinité des I-S

Au cours de cette étude, nous avons pu suivre une évolution des paramètres issus de la décomposition des diagrammes de DRX. Ces paramètres sont calculés selon un modèle de constitution des interstratifiés illite-smectite de Tournemire et de Laumiere qui se base sur la description des séquences diagénétiques d'illitisation croissante décrite par Lanson (1998). Lesquelles illustrent bien le passage d'interstratifiés illite-smectite à des illites bien cristallisées via des illites faiblement cristallisées. Précisément, la composition minérale choisie correspond à celle utilisée par Bouchet et al. (1993) puis par Charpentier (2001). Elle a l'avantage d'être simple (3 phases illitiques, 4 pour la surface) et le calcul converge vers une solution unique. Ceci est vrai pour les diagrammes d'échantillons séchés à l'air (AD) et non ceux préparés à l'éthylène glycol (EG) qui demandent davantage de composantes et qui ne sont donc pas univoques. Ces diagrammes restent néanmoins nécessaires à l'observation de l'évolution des phases I-S contenant une proportion importante de smectite.

Ce modèle a été choisi, non pas sur la base d'une observation directe de la présence des phases, mais à partir des observations indirectes de la DRX et de l'IRL. En effet, il nous a été impossible de réaliser une étude systématique au MET et donc de valider complètement le choix des constituants des interstratifiés.

La décomposition des diagrammes DRX-AD permet de montrer l'évolution des phases illitiques à partir de la distance cristallographique et du nombre de feuillets selon l'axe  $c^{10}$ . On ne considère pas une diffraction inter-particulaire telle que décrite par Nadeau et Wilson (1984). Dans notre cas, une diminution du FWHM et un déplacement vers  $10 \text{ \AA}$  des pics sont les indices d'une augmentation de la proportion d'illite dans les I-S.

Les observations faites sur les matériaux de Laumiere ne permettent pas dans un premier temps d'établir une relation directe entre le niveau d'illitisation et la distance au contact basalte/argilite. Il semble que la méthode DRX utilisée seule « ait atteint ses limites » dans des conditions normales d'acquisition et qu'il a été nécessaire de confronter ces résultats expérimentaux aux hétérogénéités stratigraphiques observées. L'incertitude importante de la méthode à la vue du faible niveau de transformation fait que cette confrontation ne peut être réalisée de manière robuste en l'absence d'une deuxième méthode expérimentale complémentaire telle que l'IRL.

---

<sup>10</sup> Selon la formule de Scherrer (Moore and Reynolds (1997)), la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) est inversement proportionnelle à l'épaisseur des particules en admettant que les séquences d'empilement correspondent à la longueur de cohérence mesurée selon l'axe  $c$  sur des préparations orientées.

## 2.2 L'échelle du bassin sédimentaire, la prise en compte de la variabilité stratigraphique dans l'évolution des paramètres cristallins des I-S

Il a été montré que l'illitisation à Douala pouvait être observée à l'aide de la combinaison de deux méthodes : la DRX et l'IRL. Il est maintenant nécessaire de définir si les résultats apportés par cette association se distinguent significativement des hétérogénéités sédimentaires du bassin de Tournemire. L'application de cette méthode sur les matériaux de référence de Tournemire doit nous permettre de vérifier que la méthode est applicable malgré la lithologie complexe du bassin de Tournemire.

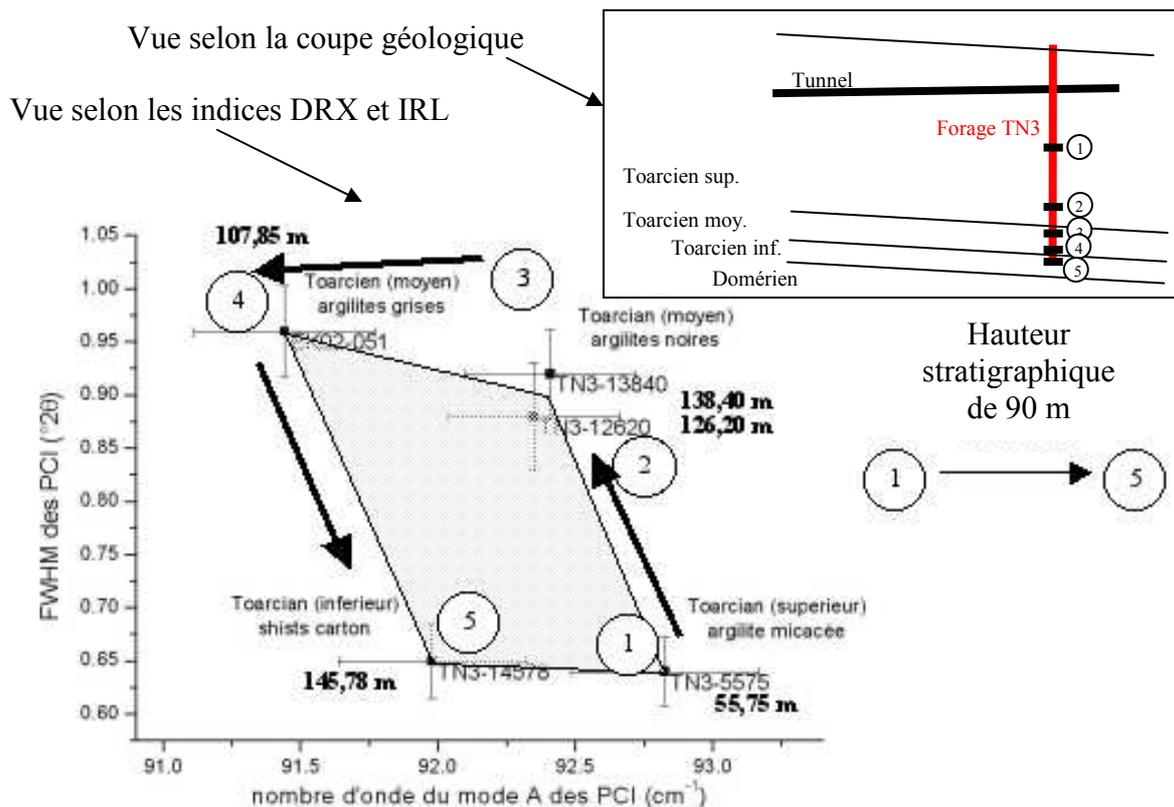


Figure 120 : Champ de variabilité des indices DRX-IRL des échantillons de référence de Tournemire (la profondeur à partir du tunnel est notée en mètre, les cinq échantillons représentent une hauteur stratigraphique de 90 m)

L'application de la méthode est représentée (Figure 120) pour les cinq références stratigraphiques de Tournemire. Ces échantillons peuvent être associés dans quatre zones distinctes :

- Le Toarcien supérieur est composé de PCI avec FWHM faible et  $\lambda_A$  fort,
- le Toarcien moyen est composé par deux zones au moins, fort FWHM avec  $\lambda_A$  faible à fort,
- le Toarcien inférieur est composé de PCI avec de faible FWHM et  $\lambda_A$ .

Nous validons l'apport de l'association DRX-IRL pour le bassin de Tournemire à l'aide de la description pétrographique de Sibai et al. (1993) sur le Toarcien de Tournemire. Sur le diagramme DRX-IRL ci-dessus, les échantillons TN3-12620 et TN3-13840 sont confondus, ce qui est conforme à la description pétrographique de Sibai. De plus ces auteurs ont identifié des argilites micacées pour l'échantillon qui est décrit dans le diagramme DRX-IRL comme la phase la mieux cristallisée (faible FWHM et fort  $\lambda_A$ ).

Ceci permet d'affirmer que l'association DRX-IRL est suffisamment sensible pour rendre compte des hétérogénéités lithologiques du Toarcien de Tournemire. Cette identification est positive malgré l'importance de l'incertitude qui provient principalement de la richesse en illite de tous les échantillons.

### 2.3 L'échelle locale, impact des hétérogénéités sédimentaires sur l'évolution des paramètres cristallins des I-S

Les index DRX varient de la manière suivante : de 1 à 0,6  $^{\circ}2\theta$  Cu pour les références de Tournemire, et de 1 à 0,5  $^{\circ}2\theta$  Cu pour les contacts (surface et profondeur). Ceci permet de poser que la variation de la taille des particules d'illite faiblement cristallisée est minimale entre l'échantillon de référence de Tournemire le plus micacé (TN3-5575) et les matériaux au contact.

Les index IRL varient de la manière suivante : de 91 à 93  $\text{cm}^{-1}$  pour les références, et de 91 à 95  $\text{cm}^{-1}$  (surface) et 96  $\text{cm}^{-1}$  (profondeur) pour les matériaux de Laumière. Il apparaît donc que la quantité de feuillets illitiques consécutifs est peu modifiée, comme c'est le cas pour le nombre de feuillets par particules. En considérant l'abaque de Diaz (représentation de la variation de proportion d'illite en fonction du mode A en IRL), cet intervalle correspond à une variation d'environ 10% d'illite pour des proportions d'environ 90%. L'auteur a montré que dans cette zone, les nombres d'onde varient fortement en fonction du bassin sédimentaire étudié.

La représentation DRX-IRL est appliquée aux échantillons de Laumière. Les échantillons sont représentés (Figure 121) en comparaison avec des échantillons de Logbaba et du domaine stratigraphique défini sur une hauteur de 90 m dans le Toarcien de Tournemire.

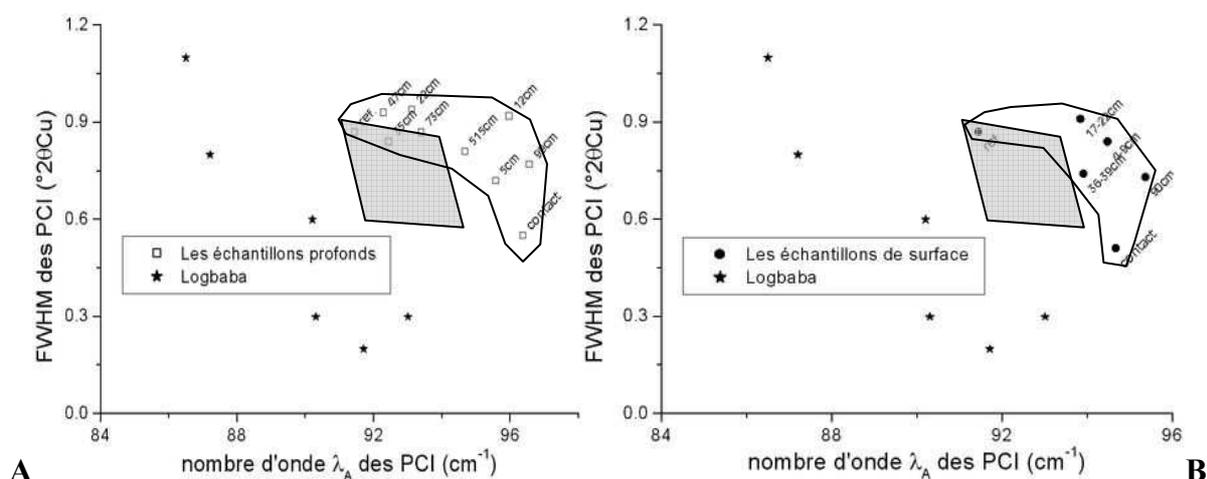


Figure 121 : diagramme DRX-IRL des échantillons de Laumiere en profondeur (A) et en surface (B), de Douala (Logbaba) et le domaine (en grisé) défini par les références stratigraphiques de Tournemire

Nous devons considérer ces valeurs comme des indications relatives. Néanmoins, les points dans le diagramme DRX-IRL qui représentent les indices des matériaux de Laumiere ne sont pas contenus dans l'espace délimité par les références de Tournemire. Il y a une différence significative en terme de proportion d'illite entre l'échantillon de référence de Tournemire et les contacts en surface et en profondeur.

Les résultats montrent une dispersion importante en fonction de la distance au basalte. Il ne semble pas se dégager de tendance monotone. Les deux échantillons au contact ont les paramètres les plus forts pour l'état d'illitisation i.e., FWHM faible et  $\lambda_A$  fort. Ceci montre que la zone au contact du basalte a subi l'illitisation la plus importante par rapport aux autres échantillons. Ces derniers ont évolué par rapport à l'échantillon de référence de Tournemire avec l'augmentation de leur état d'illitisation. La raison pour laquelle les échantillons ne sont pas placés dans l'ordre de leur distance au basalte pourrait être reliée à la mise en place du basalte et à la nature de l'argilite intrudée.

Il a été montré dans l'étude pétrographique et dans l'étude des altérations localisées que le remplissage des fissures est constitué de minéraux absents initialement de la matrice (la saponite par exemple) ou de phases de haute température (zéolite par exemple). Il a donc été fait état de la possibilité de transfert de fluide (et donc de chaleur) via la fissuration héritée des phénomènes tectoniques ou par les interfaces liées aux hétérogénéités sédimentaires. Il sera donc question par la suite de décrire les liens qui pourraient exister entre la présence des fissures (zone de court-circuit) et le niveau d'illitisation de la roche argileuse attenante.

## 2.4 Evolution de la chimie des I-S

### 2.4.1 Les variations de la chimie à l'échelle des particules d'illite-smectite

Des variations de la chimie des particules d'I-S ont été observées aussi bien en profondeur qu'en surface. Ceci enrichie les analyses DRX et IR qui montrent une illitisation de ces

phases. La quasi-disparition en surface et en profondeur du faciès « petite particule flexueuse » est conforme au processus réactionnel d'illitisation par dissolution-cristallisation. Dans ce cas les petites particules se dissolvent pour alimenter la croissance sur des surfaces de cristaux plus gros ou néoformer des phases plus stables. La faible quantité de potassium dosé, bien que le calcium disparaisse, ne correspond pas à des phases illitiques. Dans le même temps, nous observons une variation de la quantité de fer et de magnésium et une diminution globale du silicium pour les échantillons au contact en surface et en profondeur.

Si on considère que les particules analysées correspondent bien à des illites-smectites, alors on peut appliquer un calcul de formule structurale normalisé sur 11 oxygènes (un édifice TOT). Dans ce cas, les mesures montrent un accroissement du déficit tétraédrique et une substitution octaédrique qui pourrait correspondre à une illitisation. Néanmoins, Il est dangereux de réaliser directement ce calcul puisque dans ce cas, nous considérons aussi que les feuillets illitiques et smectitiques d'une même particule ont la même chimie. Or ceci est impossible du fait que la charge structurale « moyenne » évolue entre le pôle smectite et illite. Il est généralement observé un passage de 0,4-0,6 (smectite) à 0,9 (illite). Une telle variation implique nécessairement des variations de chimie<sup>11</sup>. Dans notre cas, il serait nécessaire de calculer complètement les formules structurales en séparant les parties illitiques et smectitiques. Pour cela, il faudrait précisément quantifier les proportions d'illite et de smectite, en déterminer les charges structurales et faire un calcul qui optimise la distribution des éléments dans chacune des sous-parties. Dans le cadre de cette étude, ce type de calcul est difficilement réalisable. Le calcul est d'autant plus discutable que l'incertitude sur les analyses est grande du fait de la possibilité d'analyser plusieurs particules en même temps, et de l'extrême petite taille de ces particules.

Les formules structurales calculées correspondent donc au résultat d'un modèle, elles sont présentées dans le tableau suivant. Faute de temps, il n'a pas été réalisé de diagramme de distribution en taille des particules, ce qui aurait été intéressant pour l'association aux études DRX et IRL.

---

<sup>11</sup> Il est possible que la charge structurale « apparente » varie sans variation de la chimie. Ceci pourrait être réalisé par rotation des feuillets les uns par rapport aux autres. Dans ce cas, il ne serait plus question d'augmentation de la charge structurale durant l'illitisation mais de variation de la densité surfacique d'une charge structurale fixe. Mais dans tous les cas, cet aspect ne peut être tenu pour responsable de l'importante variation de charge structurale.

Tableau 11 : formules structurales approchées des phyllosilicates de Tournemire et de Laumière

Dénomination de l'échantillon	Faciès des particules	Formule structurale mesurée
La référence stratigraphique de Tournemire (EK02-051)	Lattes courtes flexueuses	$(\text{Si}_{3,53}\text{Al}_{0,47})(\text{Al}_{1,77}\text{Fe}^{3+}_{0,18}\text{Mg}_{0,17})(\text{OH})_2\text{K}_{0,16}\text{Ca}_{0,06}$
	Lattes allongées épaisses	$(\text{Si}_{3,47}\text{Al}_{0,53})(\text{Al}_{1,85}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Mg}_{0,12})(\text{OH})_2\text{K}_{0,2}\text{Ca}_{0,05}$
	Lattes allongées fines	$(\text{Si}_{3,41}\text{Al}_{0,59})(\text{Al}_{1,66}\text{Fe}^{3+}_{0,19}\text{Mg}_{0,17}\text{Ti}_{0,01})(\text{OH})_2\text{K}_{0,51}\text{Ca}_{0,07}$
Le contact en profondeur	Lattes épaisses	$(\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62})(\text{Al}_{1,89}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Mg}_{0,07})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,25}$
	Hexagonales arrondies	$(\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{0,62})(\text{Al}_{1,52}\text{Fe}^{3+}_{0,37}\text{Mg}_{0,24})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,34}$
Le contact en surface	Lattes allongées	$(\text{Si}_{3,40}\text{Al}_{0,60})(\text{Al}_{1,51}\text{Fe}^{3+}_{0,34}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,54}$
	Lattes flexueuses	$(\text{Si}_{3,33}\text{Al}_{0,67})(\text{Al}_{1,42}\text{Fe}^{3+}_{0,43}\text{Mg}_{0,28})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,36}$

Tableau 12 : Occupation octaédrique et charge du feuillet des particules d'illite-smectites identifiées pour la référence de Tournemire

Dénomination de l'échantillon	Faciès des particules	Occ oct	$\Delta e$	cf
La référence stratigraphique de Tournemire (EK02-051)	Lattes courtes flexueuses	2,12	0	-0,28
	Lattes allongées épaisses	2,11	-0,02	-0,32
	Lattes allongées fines	2,03	-0,01	-0,66

Occ oct : l'occupation octaédrique ;  $\Delta e$  : l'écart à l'électroneutralité ; cf : la charge du feuillet

Les écarts au pôle dioctaédrique montrent peut-être l'effet de moyenne du calcul utilisé (Tableau 12). Dans le même temps les charges structurales associées à ses écarts sont trop faibles pour correspondre à des illite-smectite riche en illite. Seul le dernier faciès a une charge calculée qui s'approche du pôle illite. Dans ce cas, l'occupation octaédrique calculée correspond bien au pôle dioctaédrique.

Une synthèse qualitative des analyses MET est présentée dans le tableau suivant (Tableau 13). Nous observons que les variations sont comparables pour trois des faciès identifiés : ceux de la surface et le faciès hexagonal en profondeur.

Tableau 13 : comportement qualitatif de Si, Al, Fe et Mg dans les matériaux argileux illitiques de Laumière (surface et profondeur)

Espèces chimiques	Comportement
Si	La quantité de silicium dosé est inférieure à celles mesurées pour l'ensemble des faciès de la référence
Al	Les quantités d'Al dosées pour les particules des échantillons de surface et les particules hexagonales en profondeur correspondent à celle des particules de Tournemire les moins alumineuses. Pour les particules épaisses en profondeur, la quantité d'Al est plus importante que pour la référence.
Fe	Les quantités de fer dosées pour les particules des échantillons de surface et les particules hexagonales en profondeur sont supérieures à celles de la référence. Pour les particules épaisses en profondeur, la quantité de fer correspond au pôle le plus ferrifère des échantillons de la référence.
Mg	Les quantités de fer dosées pour les particules des échantillons de surface et les particules hexagonales en profondeur sont supérieures à celles de la référence. Pour les particules épaisses en profondeur, la quantité est inférieure à celles de toutes les particules de la référence.

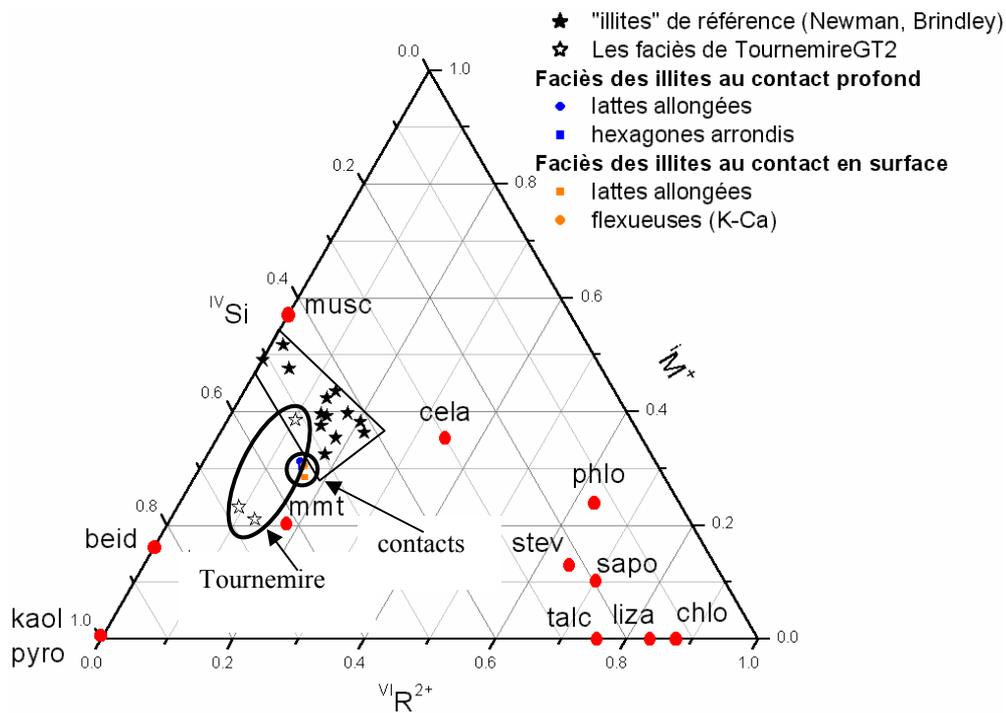


Figure 122 : Les formules structurales des illites des échantillons au contact projetées dans un diagramme ternaire ( $R^{2+} / M^{+} / Si$ ) qui représente respectivement les cations divalents octaédriques, le contenu interfoliaire monovalent, le silicium tétraédrique, comparaison avec les données de la littérature

Le déficit en potassium qui est un élément léger par rapport aux autres éléments dosés pourrait être relié aux conditions d'acquisition. Pour analyser les petites particules des échantillons de Laumiere en MET, il a fallu travailler en faisceau électronique convergent pour réduire la taille du spot d'analyse. Or, les analyses en faisceau convergent sont moins robustes que celles effectuées en faisceau électronique parallèle. L'artéfact principal est une sous-estimation des éléments légers par rapport à l'aluminium ou le silicium par exemple. Ceci pourrait être la cause du déficit systématique en potassium qui apparaît dans l'ensemble des analyses. Cet effet est d'autant plus défavorable que la taille de la particule analysée est petite, ce qui explique que seules les particules allongées et fines de l'échantillon de référence de Tournemire approchent la concentration en potassium d'une illite. Ces particules ont une taille suffisante pour résister au faisceau électronique et l'intégration du nombre de coup à l'échelle du cristal permet un dosage représentatif du potassium. Toutes les analyses ont été effectuées strictement dans les mêmes conditions, nous considérons donc que les variations sont significatives même si les dosages absolus ne le sont pas.

Si nous considérons le déficit en potassium comme un problème en partie lié à un artéfact de mesure alors, les variations observées pour Si, Al, Fe et Mg doivent être considérées comme produites par l'illitisation observée en DRX et IR lointain.

Les figures (figures 122 et 123) montrent que le champ défini par la chimie des illite-smectites des deux contacts est plus restreint que pour la référence de Tournemire.

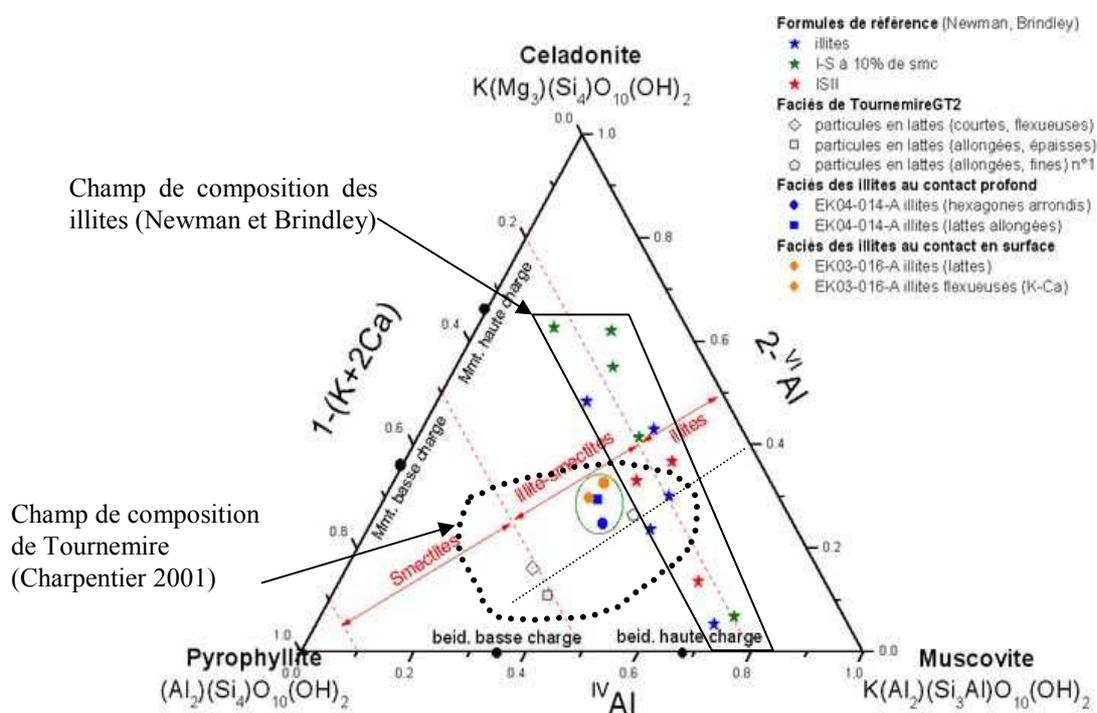


Figure 123 : Les formules structurales projetées dans un diagramme ternaire Al(tétraédrique) / 2-Al(octaédrique) / 1-(K+2Ca), comparaison avec les données de la littérature

#### 2.4.2 Chimie de coordination des cations octaédriques

La chimie des phases I-S a été explorée par décomposition des spectres IRTF. La décomposition du spectre IRTF de l'échantillon de référence de Tournemire a montré l'importance du caractère alumineux des phases illitiques. La décomposition des spectres de la matrice en profondeur et en surface montre aussi le caractère fortement alumineux. Seuls les échantillons directement à la surface du basalte montrent une augmentation du caractère ferro-magnésien. Ceci correspond aux mesures effectuées au MET.

Le signal infrarouge correspondant au magnésium et au fer est observé de manière globale. Il est donc difficile de savoir si une seule phase (contenant en même temps Al-Mg-Fe) est détectée ou si deux phases séparées sont observées en même temps (une phase Al et une autre Al-Mg-Fe par exemple). En regard des données DRX sur la formation de saponite, Il est réaliste de dire que nous observons peut-être ici plusieurs phases séparées (illites alumineuses et smectites Mg-Fe).

#### 2.4.3 Evolution de la chimie des illite-smectites

En associant les résultats de MET et d'IRTF, il semble que le caractère alumineux soit préservé jusqu'au contact avec le basalte. Dans le même temps, chaque domaine analysé montre une illitisation visible en DRX et IR lointain. L'augmentation de la quantité de magnésium et de fer au contact pourrait correspondre dans ce cas à l'influence postérieure de la formation de smectite Mg-Fe.

Des indices de cristallisation ont été ponctuellement observés en MET sur les minéraux illitiques. Ces surcroissances pourraient être à l'origine de l'enrichissement en magnésium et en fer des micro-analyses réalisées au MET. La source de cet enrichissement pourrait être le basalte puisque des minéraux ferro-magnésien ont été formés dans sa périphérie aussi bien en surface qu'en profondeur. Ceci ressemble à une réaction de dissolution-recristallisation, mécanisme réactionnel qui sera envisagé pour ces échantillons dans la suite de la discussion. Le trop faible nombre d'observations rend difficile la généralisation.

Nous observons donc le même type de phases formées aux deux contacts alors que les conditions physico-chimiques ont été sensiblement différentes. Il semble que ces espèces correspondent à la transformation du même mélange. Ceci peut vouloir dire que la nature des minéraux argileux illite-smectites formés est principalement contrôlée par la température. Or, les processus réactionnels d'illitisation sont décrits en fonction du produit temps x température (Velde et Vasseur (1992)). Ici, il est peu aisé d'observer les effets du temps car l'intrusion et le chauffage ont été brefs. Il est d'autant plus difficile d'observer ce type de contrôle que d'autres phénomènes se sont surimposés comme cela est décrit dans la partie suivante.

### 3 Impact du contexte géo-structural du site sur la réactivité de l'argilite

Les résultats des caractérisations montrent que l'illitisation des matériaux argileux n'est pas reliée directement à la proximité du dyke. Néanmoins, on observe bien au contact du dyke, les matériaux argileux les plus illitiques. Dans le même temps, la chimie des phases illitiques couvre un domaine restreint et nous observons une augmentation conjointe de la quantité de magnésium et de fer. A cette variation de la chimie des phases illitiques qui demeurent très alumineuses s'ajoute la formation de smectites Fe-Mg au contact et des néoformations dans les fractures (smectites, zéolites). L'ensemble de ces résultats montre que si le chauffage du dyke a bien conduit à une illitisation des I-S de la matrice, à cette contrainte thermique se sont surimposés d'autres effets liés probablement au fonctionnement hydrothermal du site et/ou l'altération météorique.

#### 3.1 La description des particules d'illite-smectite et les processus réactionnels d'illitisation

##### 3.1.1 L'association DRX-IRL pour la description des I-S

Nous présentons ici le passage d'une description en terme d'indices expérimentaux (DRX et IRL) à une description physique des particules. Cette description physique prend en compte le nombre de feuillets total par particule et la quantité de feuillets illitiques consécutifs par particules. Nous avons montré que l'association DRX-IRL pour Laumiere permet d'évaluer le degré de transformation du matériau en le distinguant des hétérogénéités sédimentaires du bassin de Tournemire. Cette transformation n'a pu être caractérisée dans son intégralité : pour les phases illitiques, seule la transformation des illites faiblement cristallisée a été décrite. Les échantillons au contact, en surface et en profondeur, présentent des indices qui correspondent à une illitisation par rapport à l'échantillon de référence de Tournemire.

Il est maintenant nécessaire de savoir si l'on peut extraire de la variation des indices DRX et IRL, des données physiques pouvant conduire à l'identification des processus réactionnels mis en jeu. On rappelle à ce titre que deux réactions potentielles ont été identifiées dans la littérature pour ce type de transformation d'illitisation : la dissolution-recristallisation et la réaction à l'état solide. Nous ne considérons pas ici le mûrissement d'Ostwald qui pourrait apparaître comme la composition des deux réactions précédentes.

L'illitisation est visualisée globalement par une diminution de la largeur à mi-hauteur concomitante à une augmentation du nombre d'onde  $\lambda_A$  (Figure 124). Chaque échantillon est placé dans un espace compris entre quatre pôles que l'on définit de la manière suivante :

- A (en haut à gauche) : faible nombre de feuillets par particule, faible nombre de feuillets illitiques consécutifs par particule,
- B (en bas à gauche) : nombre important de feuillets par particule, faible nombre de feuillets illitiques consécutifs par particule,

- C (en haut à droite) : faible nombre de feuillets par particule, grand nombre de feuillets illitiques consécutifs par particule,
- D (en bas à droite) : nombre important de feuillets par particule, grand nombre de feuillets illitiques consécutifs par particule.

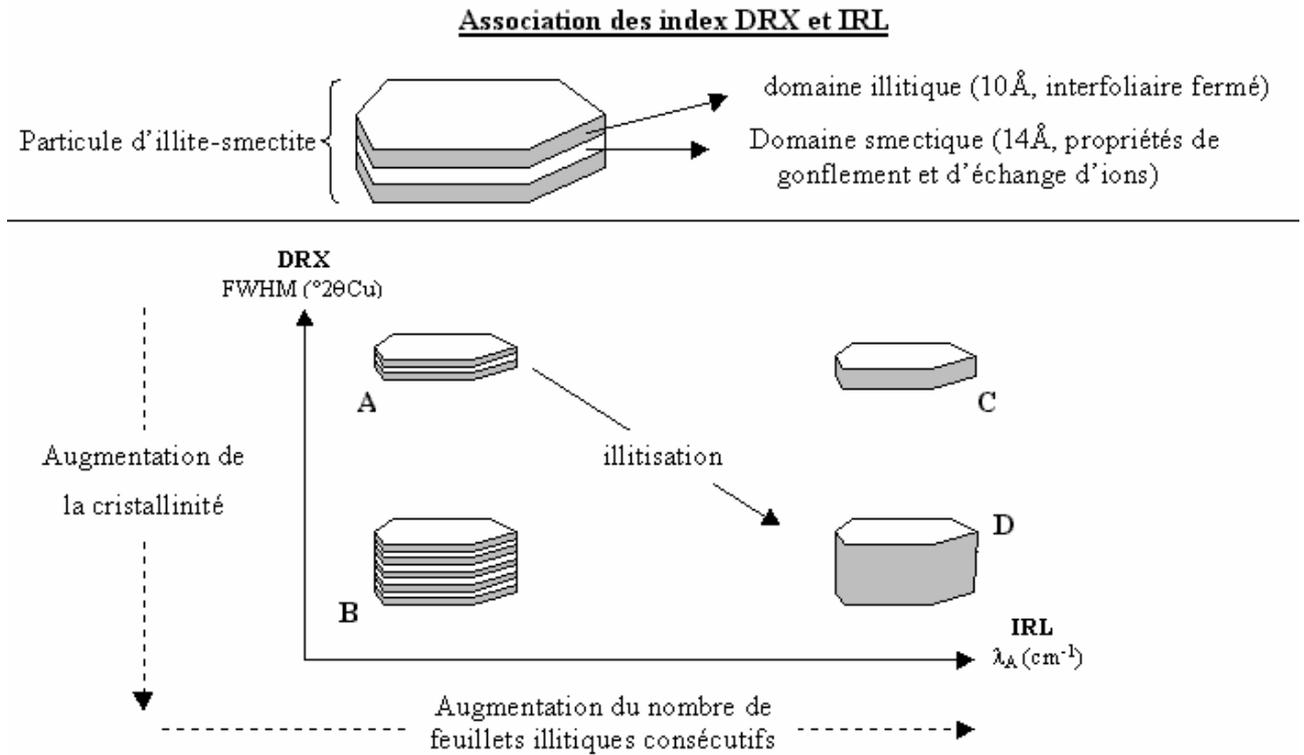


Figure 124 : définition de la grille d'analyse DRX-IRL permettant de comparer les échantillons en terme de niveau d'illitisation

Le diagramme permet de rendre compte qualitativement du nombre de feuillets total et de la distribution des feuillets illitiques dans les particules d'illite faiblement cristallisée à partir des résultats de DRX et d'IRL.

Nous admettons que l'augmentation du nombre de feuillets dans chaque particule, sans changement du nombre de feuillets illitiques consécutifs, est liée, au moins, à des réactions de croissance (cristallisation) sur les faces basales des particules d'illite-smectite à partir des espèces libérées en solution par dissolution des autres minéraux. De manière complémentaire, nous admettons que l'augmentation du nombre de feuillets illitiques dans une particule sans variation du nombre de feuillets dans la particule est liée à des réactions à l'état solide. Ces hypothèses permettent de construire le diagramme suivant où sont représentées des transformations à l'état solide (flèches horizontales) et des réactions de cristallisation (flèches verticales).

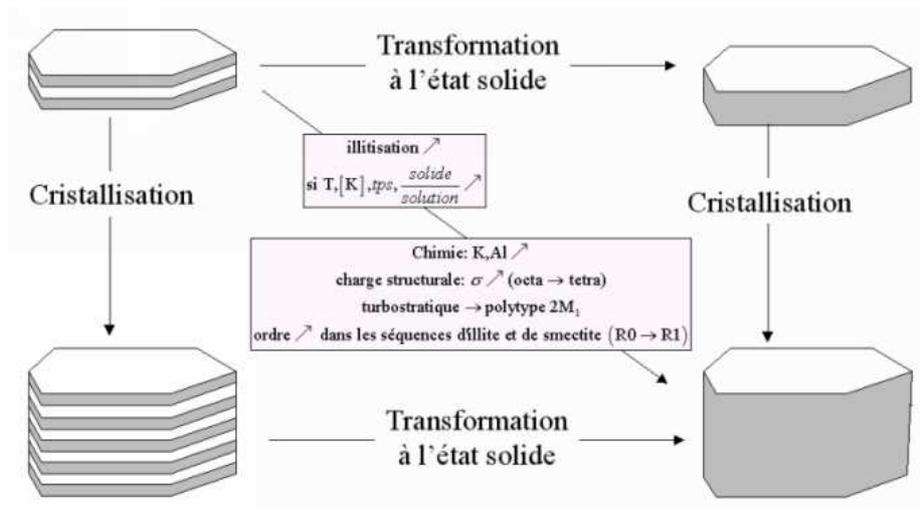


Figure 125 : représentation schématique des processus réactionnels permettant le passage entre des faciès différents d'interstratifiés illite-smectite

### 3.1.2 Lecture des processus réactionnels d'illitisation dans les diagrammes DRX-IRL

Le diagramme précédent permet de construire une séquence réactionnelle faisant passer les PCI d'un état initial à un état final par une succession de TES et DC. Ainsi la distance entre points du diagramme peut définir un ensemble de chemin réactionnel nécessaire pour passer d'une particule à l'autre (Figure 126).

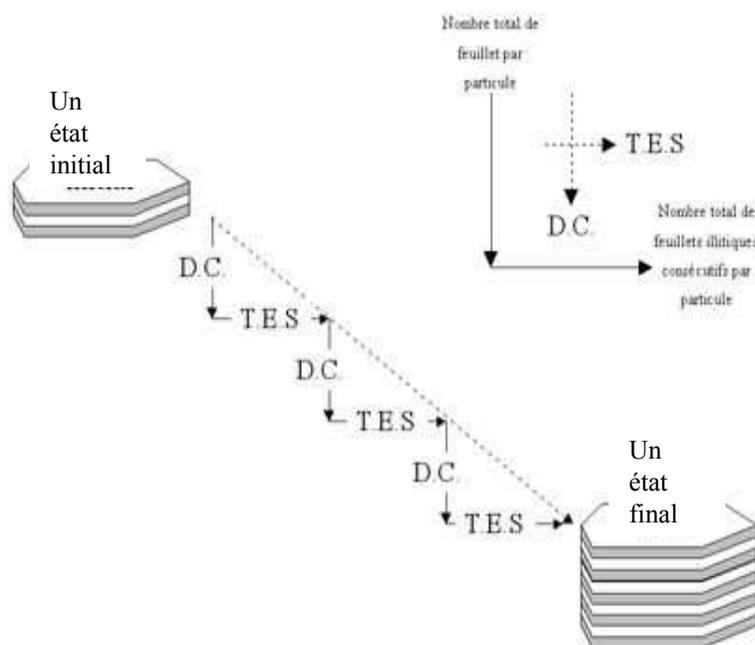


Figure 126 : représentation schématique de la décomposition en T.E.S. et D.C. d'un chemin réactionnel hypothétique permettant de passer d'une particule de PCI (état initial) vers une autre particule de PCI (état final).

Ce modèle est basé sur les constatations de Inoue et al. (1987, 1988), de Whitney et Velde (1993) et de Ahn et Peacor (1986) qui expriment la nécessité de définir les processus réactionnels comme une succession de réaction de cristallisation ou de réaction à l'état solide. Lanson et al. (1998) utilise ce formalisme pour exprimer une variabilité entre différents bassins sédimentaires ayant subi une diagénèse plus ou moins intense. Plus précisément, il a démontré que dans le cas de champs géothermiques forts, chaque sous-famille (I-S ou PCI ou WCI) évoluaient majoritairement de manière indépendante. On pose d'un déplacement vertical est lié majoritairement à un processus de dissolution-cristallisation (D.C.) alors qu'un déplacement horizontal est lié majoritairement à un processus de transformation à l'état solide (T.E.S.). Le passage d'un état initial à un état final, plus avancé en terme d'illitisation, peut être décrit par un ensemble de chemin décomposable en TES et DC.

### 3.2 Relation entre les processus réactionnels et le contexte géo-structural

#### 3.2.1 Le fonctionnement de la fracturation

Les caractérisations des fissures ont montré que celles-ci sont remplies de minéraux néoformés durant l'intrusion basaltique. Cette minéralisation est nourrie par les espèces chimiques du basalte à travers un hydrothermalisme qui a probablement utilisé des fluides météoriques. L'intensité de cet hydrothermalisme et des transformations associées sont distinctes en profondeur et en surface. Alors qu'en surface, une décarbonatation intense a éliminé la calcite sur plus de 10 cm et formé 10 % en masse de saponite, la transformation en profondeur est plus restreinte. Dans cette zone, la décarbonatation et la formation de smectite est limitée au premier cm à partir du basalte. Cependant, le remplissage des fractures au-delà de 1 m montre que le transfert des éléments chimiques devait être potentiellement aussi important qu'en surface. Il apparaît donc que le système réactionnel en surface était plus ouvert qu'en profondeur. Le milieu ouvert en surface a permis le transfert des espèces chimiques (évacuation du CO<sub>2</sub> et des fluides) et la formation au contact avec le basalte, d'argiles du type saponite alors que la fermeture du système en profondeur a favorisé la croissance de minéraux purs (carbonate, gypse, zéolite ..) en plus de la saponite. La décarbonatation observée en surface est peut-être le résultat du passage d'un fluide acide. La présence de zéolite et de carbonate en profondeur montre que les proportions relatives de CO<sub>2</sub> et de Ca ont varié durant l'intrusion basaltique. Nous avons montré que les zones profondes contenant de l'ankérite ne contiennent pas de matière organique et réciproquement. Il se peut que l'absence de matière organique soit reliée à un chauffage plus intense. La destruction de la matière organique s'accompagne de la libération de CO<sub>2</sub> et d'eau. La présence d'ankérite est peut-être liée d'une part à la déstabilisation de la matière organique qui permet de transfert de fer par les fractures (fluides acides) et d'autre part sa minéralisation sous forme de carbonates.

#### 3.2.2 La relation entre les hétérogénéités sédimentaires et l'évolution cristalochimique des illite-smectite en profondeur

Nous proposons de suivre les indices d'illitisation dans les différentes zones explorées en surface et en profondeur à la lumière des variabilités pétrographiques dans la zone étudiée.

Les figures suivantes présentent les variations des indices IRL et DRX en fonction de la distance au basalte où sont représentés quelques indices pétrographiques.

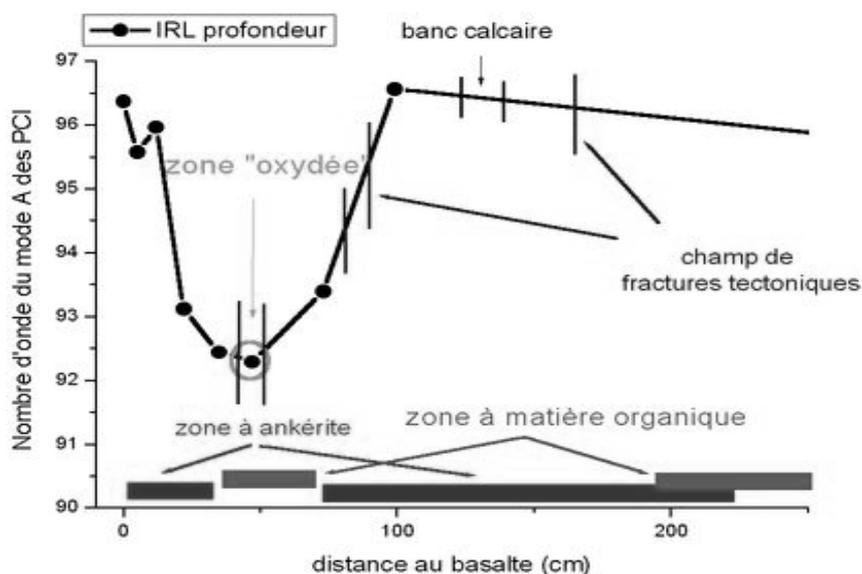


Figure 127 : Variation de l'indice IRL en profondeur en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires

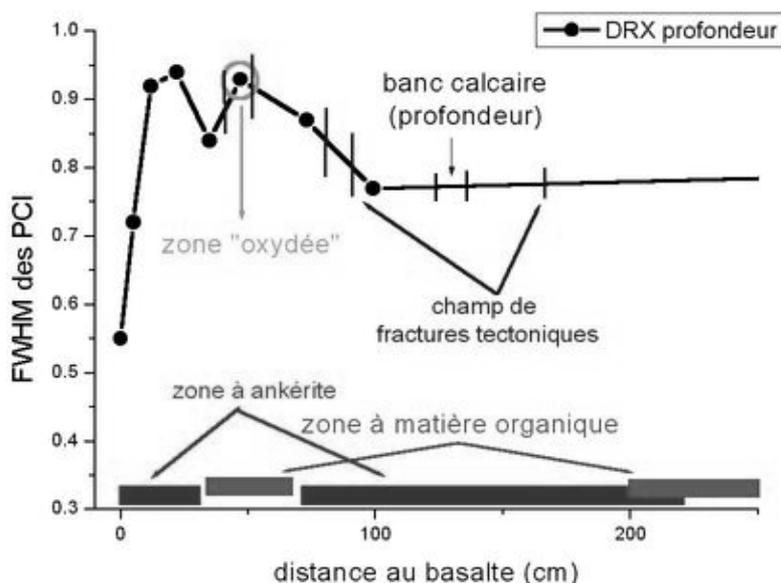


Figure 128 : Variation de l'indice DRX en profondeur en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires

L'indice IRL présenté sur la figure précédente semble varier d'une part en fonction de la proximité du basalte (augmentation du nombre d'onde) mais aussi à l'intérieur de la zone intermédiaire oxydée (valeur minimum du nombre d'onde). La présence du banc calcaire est aussi une source de variation de l'indice, puisque la valeur de l'échantillon au contact du banc calcaire augmente pour atteindre la même valeur que celle au contact du dyke. Dans la

matrice plus éloignée du contact, la valeur de l'indice IRL rejoint celle de la référence de Tournemire.

La variation de l'indice DRX est corrélée à celle de l'indice IRL. L'indice DRX diminue bien au contact du basalte, puis augmente jusqu'à la zone oxydée et diminue ensuite à l'approche du banc calcaire. Mais la valeur de l'indice DRX, au niveau du banc calcaire reste toutefois supérieure à celle de l'échantillon au contact du dyke.

Il semble que l'illitisation soit forte au niveau du contact (index DRX faible et index IRL fort) puis faible dans la zone oxydée pour reprendre dans une moindre mesure à l'approche du banc calcaire.

Enfin, il n'a pas été observé de vermiculite dans les échantillons de Laumiere. Ceci permet de valider l'absence d'intermédiaires réactionnels de haute charge. Ceci est contraire avec aux observations de Claret (2001) qui invoque l'obligation d'intégrer une composante vermiculite aux modélisations de DRX de certaines séquences diagenétiques. Néanmoins, les résultats acquis sur Laumiere ne peuvent exclure totalement la présence exceptionnelle de feuillets de vermiculite dans les particules d'illite-smectite.

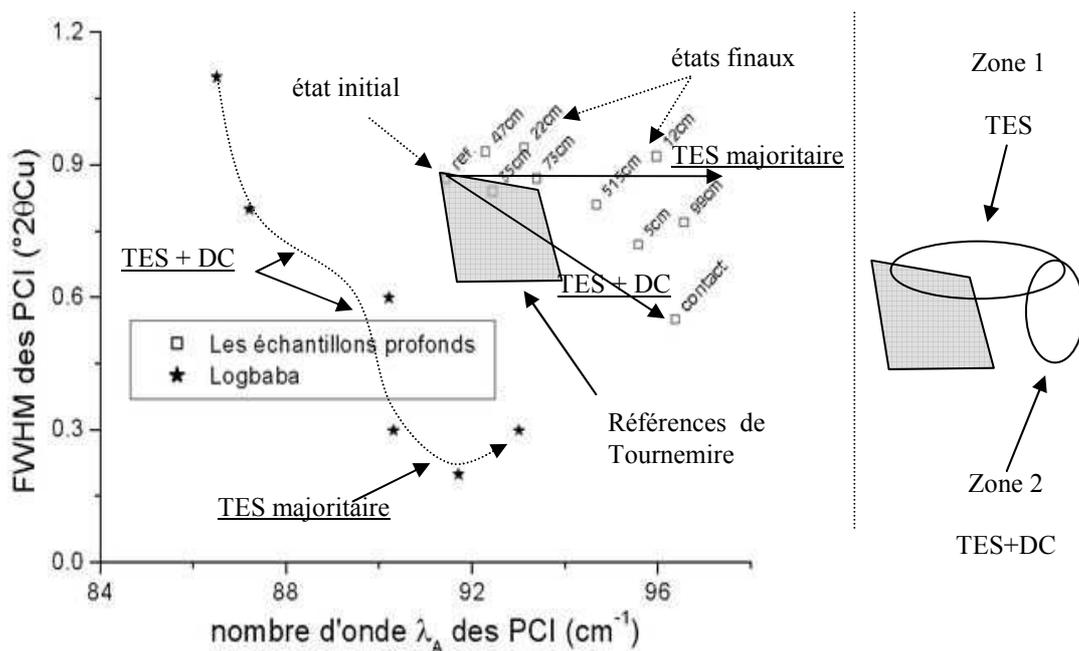


Figure 129 : Proposition des processus réactionnels en fonction de la description état initial / état final dans le diagramme DRX-IRL

L'association des résultats de DRX et d'IRL, présentée sur la figure précédente (Figure 129), montre la variabilité, selon la distance au basalte, des paramètres liés à l'état d'illitisation des illites faiblement cristallisées. On observe que les échantillons au contact du basalte correspondent à un état maximum d'illitisation dans l'espace choisi (FWHM vs  $\lambda_A$ ). La

référence de Tournemire au même niveau stratigraphique correspond à un état plus faible d'illitisation. Entre la référence et le contact, les échantillons ne se placent pas dans l'espace FWHM vs  $\lambda_A$  de manière monotone en fonction de la distance au basalte. Il semble donc que les paramètres choisis (issus de la DRX et de l'IRL) expriment une variabilité qui n'est pas reliée uniquement à l'épisode thermique.

La figure précédente montre que les échantillons profonds sont disposés selon deux zones. La zone 1 comprend tous les échantillons dont l'indice DRX n'évolue pas ou peu devant l'indice IRL. Cette zone contient les échantillons qui sont placés à 12, 22, 35, 47, 73 et 515 cm du basalte (notée zone 1 sur la figure précédente). Dans ces échantillons, le nombre de feuillets par particule n'évolue pas significativement alors que le nombre de feuillets illitiques consécutifs augmente. Ceci serait l'indice de réaction de transformation à l'état solide. Nous pouvons supposer que ces échantillons ont évolué à l'état solide par rapport à la référence de Tournemire.

La zone 2 contient les échantillons dont l'indice DRX évolue significativement alors que l'indice IRL n'évolue plus. Cette zone contient les échantillons qui sont placés à 0, 5 et 99 cm du basalte (notée zone 2 sur la figure précédente). Dans ces échantillons, le nombre de feuillets par particule et le nombre de feuillets illitiques consécutifs évoluent. Nous pouvons alors supposer que l'évolution de ces échantillons a été réalisée par transformation à l'état solide et dissolution-cristallisation.

Il semble donc que la transformation des matériaux argileux est liée au champ de température qui est lui-même associé aux hétérogénéités sédimentaires. Il est clair que le chauffage ne s'est pas déroulé de manière uniforme en fonction de la distance au dyke. La présence de transformation dans les fissures éloignées du dyke montre que le régime thermique n'était pas uniforme dans l'espace. Il est donc complexe, à ce niveau, de conclure sur la réactivité purement « thermique » des minéraux argileux à Laumière.

D'après les analyses, des processus réactionnels peuvent être de deux ordres, soit TES soit TES+DC et ceci en fonction de la distance au basalte. Nous avons pu mettre en évidence l'influence des hétérogénéités sédimentaires. Il est vraisemblable que les réactions à l'état solide aient lieu dans des zones saines et non fracturées. Ce type de réaction est envisageable car, dans ce cas, les transferts élémentaires ne sont pas nécessaires. Ceci montre le ralentissement de la diffusion des espèces en solution qui est imposé par l'argilite de Tournemire (La faible diffusion des ions dans le massif de Tournemire a été étudiée par Patriarche, 2001 et 2004). Dans le même temps, on observe de manière complémentaire des matériaux issus de réaction à l'état solide et de dissolution-cristallisation, saponite ou carbonates, dans les zones fracturées où les transferts élémentaires sont favorisés.

Nous observons donc une illitisation dont la séquence réactionnelle dépend directement des conditions de la fracturation initiale du massif.

### 3.2.3 La relation entre la fracturation et l'évolution cristallochimique des illite-smectite en surface

Les analyses des échantillons au contact du basalte en profondeur et en surface montrent des tendances généralisables. Nous avons observé dans la même zone, une décarbonatation, une disparition de la kaolinite et la formation de smectite trioctaédrique magnésienne de type saponite. La différence principale est l'étendue de la zone altérée qui est beaucoup plus importante en surface. Une autre différence est la présence de fissures en profondeur alors que les matériaux en surface semblent moins fracturés. Ici, nous faisons l'hypothèse que les fractures ne sont probablement plus visibles à cause de la transformation de la roche (la formation de smectite).

Les figures suivantes permettent de faire le lien entre la description physique des particules d'illite-smectite et les hétérogénéités sédimentaires pour les échantillons prélevés en surface. De la même manière qu'en profondeur l'illitisation de la matrice au contact du basalte est visible par une chute de l'indice DRX et une augmentation de l'indice IRL. La zone oxydée apparaît comme une zone où l'illitisation est plus faible puisque l'index DRX y est plus important qu'au contact. Dans le même temps, la zone oxydée correspond à la valeur minimale, localement, de l'index IRL. Cette observation est comparable à celle réalisée en profondeur.

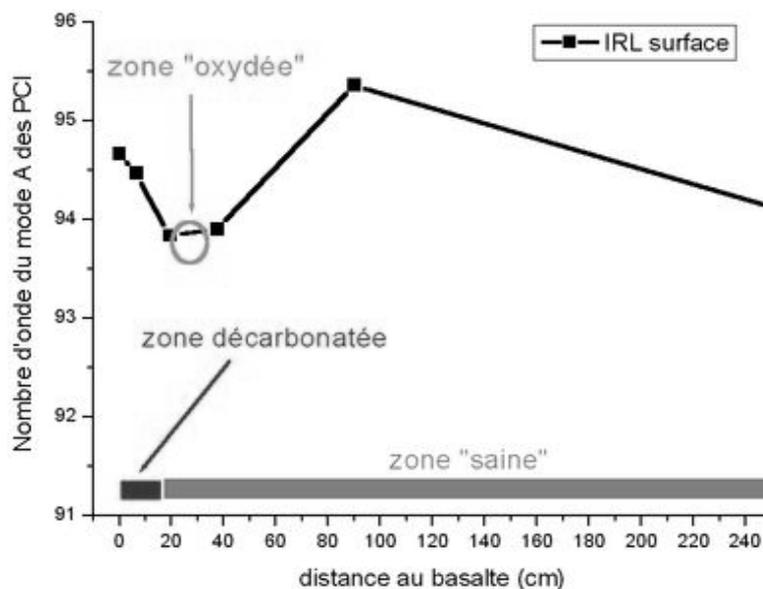


Figure 130 : Variation de l'indice IRL en surface en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires

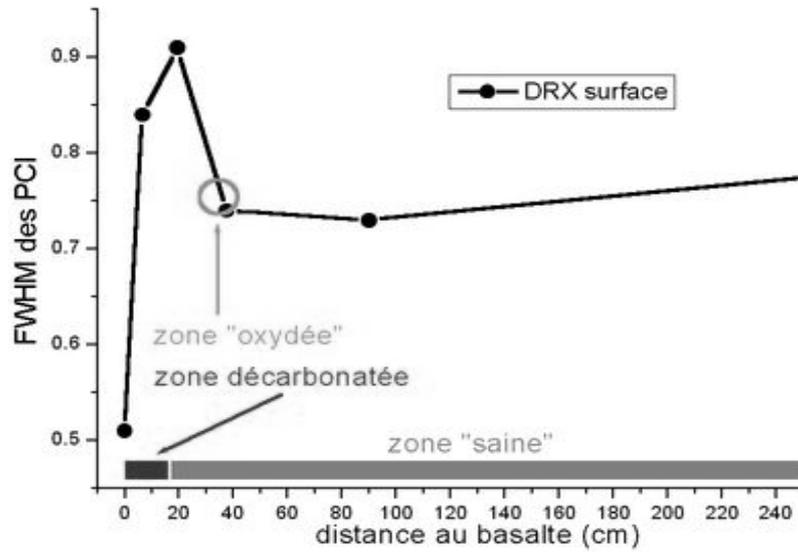


Figure 131 : Variation de l'indice DRX en surface en fonction de la distance au dyke et la présence d'hétérogénéités sédimentaires

## 4 Conclusion et perspectives

Comme nous l'avons vu lors de l'étude des analogues naturels, l'étude du site de Laumiere confirme que les transformations d'une roche argileuse sous l'effet d'un gradient thermique relève de deux ordres d'observation différents.

### 4.1 La prise en compte du contexte geo-structural

Les formations d'illite et de smectite décrites dans les études précédentes sont bien observées à Laumiere. Mais dans ce cas complexe, si on prend comme référence l'évolution des critères de cristallinité des illite-smectites, il n'a pas été possible de définir un gradient thermique monotone. Néanmoins, on a pu mettre en évidence une illitisation du matériau au contact du dyke. On peut donc considérer que si l'illitisation est un phénomène essentiellement dominé par la perturbation thermique, cette illitisation n'a pu se développer de façon continue du fait de l'existence d'autres processus qui se sont surimposés et qui ont perturbé le gradient thermique. En particulier, on peut considérer que la smectitisation a pu se développer grâce à l'hydrothermalisme et aux transferts élémentaires du basalte vers l'encaissant argileux à l'aide des fractures initialement présentes dans le massif. Les transformations principales de la roche sont décrites dans la figure suivante (Figure 132).

L'impact thermique, s'il est important, reste très localisé au contact du basalte ou proche des hétérogénéités sédimentaires comme le banc calcaire. La présence de zéolites et de smectites dans les fissures lointaines du basalte témoigne d'un impact thermique dissipé à travers les fractures où la circulation des fluides chauds a été favorisée. Entre ces zones de fractures qui agissent comme autant de points chauds secondaires, la matrice argileuse a subi une illitisation plus ou moins intense.

En conclusion, nous ne pourrions comprendre puis prédire la réactivité physico-chimique du matériau argileux sous gradient thermique qu'en prenant en compte le système étendu dans sa globalité. Il semble que les données issues des études de la diagénèse des argiles soient insuffisantes, prises seules, pour décrire complètement des systèmes complexes comme celui de Laumiere.

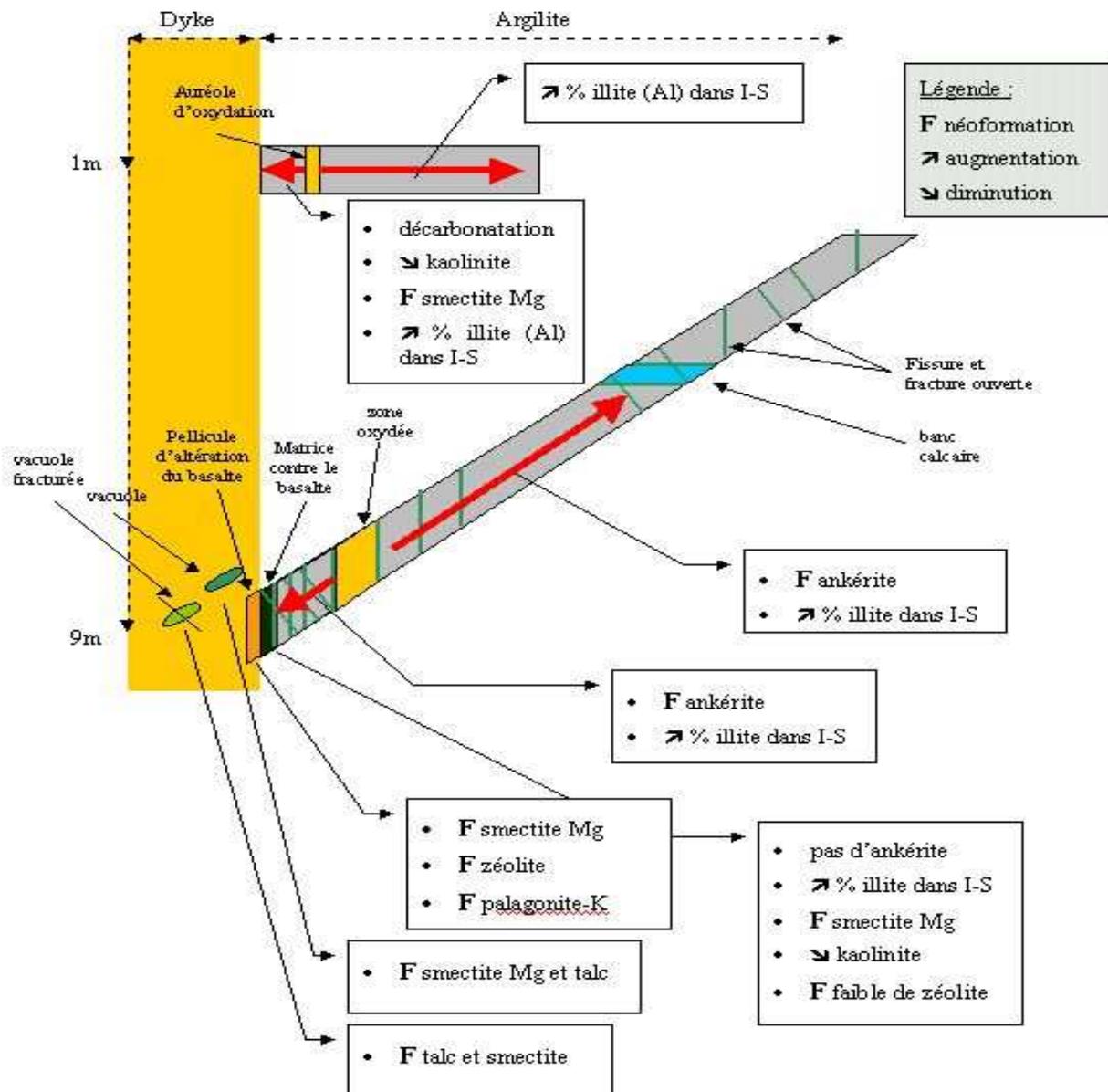


Figure 132 : Représentation schématique de la transformation de la roche au voisinage de l'intrusion basaltique.

#### 4.2 Identification des processus réactionnels

Les méthodes utilisées en IRTF, DRX et MET ont montré leur utilité pour observer des transformations globales au niveau des interstratifiés illite-smectique. Cependant, des données manquent pour valider les hypothèses qui permettraient de décrire un scénario d'évolution des matériaux dans le voisinage de l'intrusion basaltique.

L'observation au MET d'un enrichissement en Mg et Fe des I-S au contact du dyke complétée par l'étude DRX-IRL montre que la transformation semble s'être déroulée par dissolution-cristallisation. Dans ce cas, il importe de pouvoir le vérifier lors d'études

microscopiques directement sur la roche préservée. De telles études pourraient permettre de proposer des processus de transformation de la matrice argileuse en observant la cristallographie des phases et sa relation avec la texture des particules dans la masse. Dans le cadre de cette étude, ce type d'analyse MET sur des préparations ultra-minces n'a pu être réalisée faute de temps.

Parallèlement, il serait intéressant de poursuivre les analyses en DRX et IRTF sur des argiles modifiées par des molécules organiques (échanges interfoliaires). Il devrait être possible d'évaluer qualitativement les variations de charges structurales et ceci, plus facilement qu'en MET avec les micro-analyses chimiques. Ce type de données est nécessaire pour valider une composition minérale entrant dans le traitement numérique d'une DRX.

Avec les données dont nous disposons, nous pouvons faire une série d'hypothèses et identifier un scénario réactionnel possible. Ces hypothèses se basent sur les analyses DRX, IRL, IRTF et MET qui montrent que les I-S ont subi une illitisation. Cette illitisation est limitée : les variations de la chimie des I-S et de leur proportion d'illite sont faibles. Cette réaction s'est produite dans un domaine dans lequel une smectite s'est aussi formée. La smectitisation est plus étendue en surface et montre que le système était probablement plus ouvert qu'en profondeur. Le faciès hexagonal n'est identifié qu'en profondeur et correspond à la description du terme final de la transformation des smectites en illites dans la diagénèse. Ceci correspond bien à une fermeture importante du système, ce qui a empêché la dissipation thermique via les fluides ou les gaz comme c'est le cas en surface et a engendré une altération plus localisée.

Pourtant au moment de l'intrusion basaltique, la zone à smectite (la surface actuelle) et la zone à faciès hexagonal étaient séparées verticalement seulement de 11 mètres, sous plusieurs centaines de mètres sédiments. Il semble donc que le contexte géo-structural a perturbé le champ de dissipation de la chaleur de manière très localisée.

#### 4.3 Extrapolation aux conditions de stockage

Pour les études menées dans le cadre du stockage des déchets HAVL, Laumière constitue un outil plus qu'un véritable analogue naturel. Il a permis de mettre en évidence qu'il était indispensable de prendre en compte la variabilité et les discontinuités structurales initiales.

Une extrapolation au domaine d'application du stockage des déchets est forcément complexe et hasardeuse. La question fondamentale est de savoir si l'intégrité de la barrière argileuse sera garantie. A notre niveau, nous avons vu que les discontinuités structurales et pétrographiques ont joué un rôle important dans la transformation en masse de la matrice argileuse. Nous avons vu en particulier, que l'évolution du système argileux est fortement liée au rapport eau/roche, en plus du gradient imposé par l'intrusion basaltique. En ce sens, les implications de cette étude dans les évaluations de sûreté peuvent être fortes : en condition de stockage, on considère un milieu pauvre en eau, on doit s'attendre à un phénomène d'illitisation prédominant. Il s'agit dans un premier temps de pouvoir vérifier ce schéma proposé par des expériences en laboratoire puis des expériences in situ, à même de prendre en compte au moins partiellement l'influence de la structure et de la texture du matériau, ainsi

que leur évolution et influence sous stress thermique, et du fonctionnement hydrodynamique du milieu.

Enfin, une simulation du profil de température imposé par l'intrusion basaltique en fonction du temps permettrait d'évaluer les conditions de température ayant régné au cours de l'épisode volcanique du site. L'association de ces résultats avec ceux obtenus au cours de l'étude devrait apporter des données pour le dimensionnement d'une expérience in situ reproduisant les conditions thermiques attendues d'un stockage.

## **Chapitre 6 : Références bibliographiques**

- Ahn, J. H. et Buseck, P. R.** (1990) Layer-stacking sequences and structural disorder in mixed-layer illite/smectite : Image simulations and HRTEM imaging, *American Mineralogist*, **75**, 267-275.
- Ahn, J. H. et Peacor, D. R.** (1986) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition, *Clays and Clay Minerals*, **34**, 165-179.
- Altaner, S. P. et Bethke, C. M.** (1988) Interlayer order in illite/smectite, *American Mineralogist*, **73**, 766-774.
- Aronson, J. L. et Burtner, R. L.** (1983) K/Ar dating of illitic clays in Jurassic Nugget Sandstone and timing of petroleum migration in Wyoming Overthrust Belt, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **67**, 414.
- Bagnold, R. A.** (1954) Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear, *Proc. Roy. Soc. London*, **A**, 49-63.
- Baronnet, A.** (1992) Polytypism and stacking disorder, Buseck Ed.
- Bauer, A., Velde, B. et Gaupp, R.** (2000) Experimental constraints on illite crystal morphology, *Clay Minerals*, **35**, 587-597.
- Besson, G. et Drits, V. A.** (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. part I : Identification of the OH stretching bands, *Clays and Clay Minerals*, **45**, 158-169.
- Best, M. G.** (1982) *Ignous and metamorphic petrology*, W.H. Freeman and Co. Ed., San Francisco.

- Bethke, C. M.** (1986) Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law, *Clays and Clay Minerals*, **34**, 136-145.
- Bihannic, I., Michot, L. J., Lartiges, B. S., Vantelon, D., Labille, J., Thomas, F., Susini, J., Salomé, M. et Fayard, B.** (2001) First direct visualisation of oriented mesostructures in clay gels by synchrotron-based X-ray fluorescence microscopy, *Langmuir*, **17**, 4144-4147.
- Boisson, J.-Y., Bouchet, A., Parneix, J.-C. et Rassineux, F.** (1993) Transformation des minéraux argileux au contact d'intrusions basaltiques récentes, Synthèse des études 1991-1992, rapport SERGD 93-21, .
- Bouchet, A., Meunier, A. et Sardini, P.** (2000) Minéraux argileux, Structure cristalline, Identification par diffraction des rayons X, *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod., Mem.* **23**.
- Bouchet, A., Parneix, J. C. et Rassineux, F.** (1993) Transformations des minéraux argileux au contact d'intrusions basaltiques récentes, Rapport ERM 93 036 AB 140, .
- Bove, D. J., Eberl, D. D., McCarty, D. K. et Meeker, G. P.** (2002) Characterization and modeling of illite crystal particles and growth mechanisms in a zoned hydrothermal deposit, Lake City, Colorado, *Am. Min.*, **87**, 1546-1556.
- Brindley, G. W. et Brown, G.** (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical society, London.
- Bruce, C. H.** (1984) Smectite dehydration : Its relation to structure development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico Basin, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **68**, 673-683.
- Brusewitz, A. M. B.** (1986) Chemical and physical properties of paleozoic potassium bentonites from Kinnekulle, Sweden, *Clays and Clay Minerals*, **34**, 442-454.
- Burst, J. F.** (1969) Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **53**, 73-93.
- Cabrera Nunez, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramambasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S. et Volant, P.** (2001) Projet Tournemire - Synthèse des programmes de recherche, Rapport IRSN/DPRE/SERGD 01-19, .
- Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M.** (1982) Minéralogie des argiles, classification et nomenclature, INRA et Masson.
- Capon, J.** (2001) Apports des analogues naturels à la compréhension de la réactivité des matériaux argileux lors d'un événement thermique : Exemple du col du Perthus (Hérault, France), Rapport de DEA Université d'Aix-Marseille, Géoscience de l'environnement, .
- Charpentier, D.** (2001) Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques de la formation argileuse de Tournemire, Ecole doctorale des Sciences de l'Univers, Université de Nancy.

- Christidis, G. E.** (1995) Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island, Greece : Evidence based on mineralogy, chemistry, particule thickness and morphology, *Clays and Clay Minerals*, **43**, 569-585.
- Claret, F.** (2001) Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien Laboratoire Meuse / Haute Marne, Ecole doctorale de Géophysique-Géochimie et Géomécanique, Université de Grenoble.
- Clauer, N., Furlan, S. et Chaudhuri, S.** (1995) The illitization process in deeply buried shales of the Gulf Coast area, *Clays and Clay Minerals*, **43**, 257-259.
- Diaz** (1999) Etude des interactions cations compensateurs / feuillets dans les argiles : contribution à la connaissance des mécanismes de rétention sélective, Ecole doctorale des Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux), Université d'Orléans.
- Diaz, M., Farmer, V. C. et Prost, R.** (2000) Characterization and assignement of far infrared absorption bands of K<sup>+</sup> in muscovite, *Clays and Clay Minerals*, **48**, 433-438.
- Diaz, M., Huard, E. et Prost, R.** (2002) Far infrared analysis of the structural environment of interlayer K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> selectivity retained by vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, **50**, 284-293.
- Drever, J. I.** (1982) *The geochemistry of natural waters*, Englewood Cliffs.
- Drits, V. A.** (1987) Mixed-layer minerals : Diffraction methods and structural features, International Clay Conference, Schultz, L. G., Van Olphen, H. et Mumpton, F.A. eds, Clay Mineral Society, pp. 33-45.
- Drits, V. A., Lindgreen, H., Sakharov, B. A., Jakobsen, H. J., Salyn, A. L. et Dainyak, L. G.** (2002) Tobelitization of smectite during oil generation in oil-source shales. Application to the north sea illite-tobelite-smectite-vermiculite, *Clays and Clay Minerals*, **50**, 82-98.
- Drits, V. A., Weber, F., Salyn, A. L. et Tsipursky, S. I.** (1993) X-ray identification of one-layer illite varieties : application to the study of illites around uranium deposits of Canada, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 389-398.
- Dunoyer de Segonzac, G.** (1969) Les minéraux argileux dans la diagenèse, passage au métamorphisme, Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine, Université de Strasbourg.
- Eberl, D. D.** (1978) Reaction series for dioctahedral smectites, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 327-340.
- Eberl, D. D.** (1984) Clay mineral formation and transformation in rocks and soils, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **311**, 241-257.
- Eberl, D. D. et Srodon, J.** (1988) Ostwald ripening and interparticule-diffraction effects for illite crystals, *Am. Mineral.*, **73**, 1335-1345.
- Eberl, D. D., Srodon, J., Kralik, M., Taylor, B. E. et Peterman, Z. E.** (1990) Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals, *Science*, **248**, 474-477.

- Eslinger, E., Highsmith, P., Albers, D. et DeMayo, B.** (1979) Role of iron reduction in the conversion of smectite to illite in bentonites in disturbed belt, Montana, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 327-338.
- Farmer, V. C.** (1974) *The infrared spectra of minerals*, Farmer, V.C., Mineralogical Society London.
- Freed, R. L. et Peacor, D. R.** (1989) Geopressured shale and sealing effect of smectite to illite transition, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **73**, 1223-1232.
- Gardolinski, J. E., Ramos, L. P., Pinto de Souza, L. et Wypych, F.** (2000) Intercalation of benzamide into kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **221**, 284-290.
- Grathoff, G. H. et Moore, D. M.** (2002) Characterization of the Waukesha illite : A mixed-polytype illite in the Clay Mineral Society repository, *Am. Min.*, **87**, 1557-1563.
- Hay, R. L., Lee, M., Kolata, D. R., Matthews, J. C. et Morton, J. P.** (1988) Episodic potassic diagenesis of Ordovician tuffs in the Mississippi Valley area, *Geology*, **16**, 743-747.
- Higgins, M. D.** (2002) closure in crystal distributions (CSD), verification of CSD calculations, and the significance of CSD fans, *American Mineralogist*, **87**, 171-175.
- Hoffman, J. et Hower, J.** (1979) Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA, *Soc. Econ; Paleontol. Mineral. Spec. Publ.*, **26**, 55-79.
- Hoffman, J., Hower, J. et Aronson, J. L.** (1976) Radiometric dating of time of thrusting in the disturbed belt of Montana, *Geology*, **4**, 16-20.
- Holtzapffel, T.** (1985) *Les minéraux argileux, Préparation, Analyse diffractométrique et détermination*, Société Géologique du Nord V. 12.
- Hower, J.** (1981) *Shale diagenesis*, Longstaffe Ed.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E. et Perry, E. A.** (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: I Mineralogical and chemical evidence, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**, 725-737.
- Huang, W. L., Longo, J. M. et Pevear, D. R.** (1993) An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 162-177.
- Hunziker, J. C., Frey, M., Clauer, N., Dallmeyer, R. D., Friedrichsen, H., Flehming, H., Hochstrasser, W., Roggwiler, K. et Schwander, H.** (1986) The evolution of illite to muscovite : Mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland, *Contrib. Mineral Petrol.*, **92**, 157-180.
- Inoue, A., Kohyama, N., Kitagawa, R. et Watanabe, T.** (1987) Chemical and morphological evidence for conversion of smectite to illite, *Clays and Clay Minerals*, **35**, 111-120.

- Inoue, A. et Utada, M.** (1983) Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan, *Clays and Clay Minerals*, **31**, 401-412.
- Inoue, A., Velde, B., Meunier, A. et Touchard, G.** (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system, *Am. Mineral.*, **73**, 1325-1334.
- Inoue, A., Watanabe, T., Koyhama, N. et Brusewitz, A. M.** (1990) Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 241-249.
- Jackson, M. L. et Abdel-Kader, F. H.** (1978) Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals*, **26**, 81-87.
- Jennings, S. et Thompson, G. R.** (1986) Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado river delta, Southern California, *J. Sed. Petrol.*, **56**, 89-98.
- Jullien, M.** (1995) Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookéite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme, Influence de la pression, Thèse de l'Université de Rennes I, Géosciences, .
- Jullien, M., Baronnet, A. et Goffé, B.** (1996) Ordering of the stacking sequence in cookeite with increasing pressure : An HRTEM study, *Am. Min.*, **81**.
- Kohler, E.** (2001) Réactivité de mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium(gel) en présence d'un excès de fer(métal), Rapport de DRT de l'Université d'Evry Val d'Essonne, .
- Krumm, S.** (1994) WINFIT1.0-A public domain program for interactive profile analysis under WINDOWS, *Clay Mineralogy and Petrology*, Prague 1994, *Acta Univ Carolinae Geol* 38, pp. 253-261.
- Kuwaharada, S., Tateyama, H., Nishimura, S. et Hirose, H.** (2002) Smectite quasicrystals in aqueous solutions as a function of cationic surfactant concentration, *Clays and Clay Minerals*, **50**.
- Lahann, R.** (1980) Smectite diagenesis and sandstone cement : The effect of reaction temperature, *J. Sed. Petrol.*, **50**, 755-760.
- Lanson, B.** (1990) Mise en évidence des mécanismes de transformation des interstratifiés illite/smectite au cours de la diagénèse, Ecole doctorale des Science de la Terre, Université de Paris VI.
- Lanson, B.** (1997) Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting) : A convenient way to study clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, **45**, 132-146.
- Lanson, B. et Besson, G.** (1992) Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of x-ray patterns, *Clays and Clay Minerals*, **40**, 40-52.
- Lanson, B. et Bouchet, A.** (1995) Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X: Apport du traitement numérique, *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 91-118.

- Lanson, B. et Velde, B.** (1992) Decomposition of X-ray diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution, *Clays and Clay Minerals*, **40**, 629-643.
- Lanson, B., Velde, B. et Meunier, A.** (1998) Late-stage diagenesis of illitic clay minerals as seen by decomposition of X-ray diffraction patterns : Contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories, *Clays and Clay Minerals*, **46**, 69-78.
- Laperche, V.** (1991) Etude de l'état et de la localisation des cations compensateurs dans les phyllosilicates, Thèse de l'Université de Paris VII, UFR des Sciences Physiques de la Terre, .
- Le Gal, X., Crovisier, J.-L., Gauthier-Lafaye, F., Honnorez, J. et Grambow, B.** (1999) Alération météorique de verres volcaniques d'Islande : changement du mécanisme à long terme, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes*, **329**, 175-181.
- Lee, M., Aronson, J. L. et Savin, S. M.** (1985) K/Ar dating of time of gas emplacement in Rotliegendes sandstone, Netherlands, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **69**, 1381-1385.
- Li, G., Peacor, D. R. et Coombs, D. S.** (1997) Transformation of smectite to illite in bentonite and associated sediments from Kaka Point, New Zealand : Contrast in rate and mechanism, *Clays and Clay Minerals*, **45**, 54-67.
- Lindgreen, H. et Hansen, P. L.** (1991) Ordering of illite-smectite in upper Jurassic claystones from the North Sea, *Clay Minerals*, **26**.
- Mas, A., Patrier, P., Beaufort, D. et Genter, A.** (2003) Clay-mineral signatures of fossil and active hydrothermal circulations in the geothermal system of the Lamentin Plain, Martinique, *Journal of Volcanology and geothermal Research*, **124**, 195-218.
- Meunier, A., Lanson, B. et Beaufort, D.** (2000) Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis, *Clay Minerals*, **35**, 573-586.
- Meunier, A. et Velde, B.** (1989) Solid solutions in I-S mixed-layer minerals and illite, *Am. Mineral.*, **74**, 1106-1112.
- Michaelian, K. H., Lapidés, I., Lahav, N., Yariv, S. et Brodsky, I.** (1998) Infrared study of intercalation of kaolinite by caesium bromide and caesium iodide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **204**, 389-393.
- Michot, L. J., Ghanbaja, J., Tirtaatmadja, V. et Scales, P. J.** (2001) Sol-gel transitions in aqueous suspensions of synthetic takovites. the role of hydration properties and anisotropy, *Langmuir*, **17**, 2100-2105.
- Mondi, C., Balan, E., Allard, T., Calas, G. et Beaucaire, C.** (2003a) Etude de la matière organique associée aux minéraux argileux du site de Tournemire, Rapport de Post-doctorat, Université de Paris VII, Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie.
- Mondi, C., Calas, G. et Beaucaire, C.** (2003b) Impact du stress thermique sur les propriétés chimiques du kérogène associé aux minéraux argileux du site de Tournemire, Rapport de Post-doctorat, Université de Paris VII, Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie.

- Moore, D. M. et Reynolds, R. C. J.** (1997) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press Ed.
- Murad, E. et Wagner, U.** (1996) The thermal behaviour of an Fe-rich illite, *Clay Minerals*, **31**, 45-52.
- Nadeau, P. H. et Wilson, M. J.** (1984) Interstratified clays as fundamental particles, *Science*, **225**, 923-925.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. et Tait, J. M.** (1985) The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones, *Mineralogical Magazine*, **49**, 393-400.
- Newman, A. C. D.** (1987) Chemistry of clays et clay minerals, Mineralogical Society London, Longman Scientific & Technical Ed.
- Odin, G. S.** (1988) Green Marine Clays, Elsevier Ed.
- Patriarche, D.** (2001) Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Patriarche, D., Ledoux E., Simon-Coinçon, R., Michelot, J-L et Cabrera, J.** (2004) Characterization and modeling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argilites (Aveyron, France), *Applied Clay Science*, **26**, pp. 109– 122
- Patrier, P., Beaufort, D., Mas, A. et Traineau, H.** (2003) Surficial clay assemblage associated with the hydrothermal activity of bouillante (Guadeloupe, French West Indies), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **126**, 143-156.
- Patrier, P., Papapanagiotou, P., Beaufort, D., Traineau, H., Bril, H. et Rojas, J.** (1996) Role of permeability versus temperature in the distribution of the fine (<0,2µm) clay fraction in the Chipilapa geothermal system (El Salvador, Central America), *Journal of Volcanology and geothermal Research*, **72**, 101-120.
- Paulik, J. et Paulik, F.** (1981) Thermal analysis, part A Simultaneous thermoanalytical examinations by means of the derivatograph, *Comprehensive Analytical Chemistry*, **12**
- Pellegrini, R., Horseman, S., Kemp, S., Rochelle, C., Boisson, J.-Y., Lombardi, S., Bouchet, A. et Parneix, J.-C.** (1999) EUR 19114 - Natural analogues of the thermo-hydro-chemical and thermo-hydro-mechanical response, *Nuclear Science and Technology Series*, **V**, 110.
- Pelletier, M., de Donato, P., Thomas, F., Michot, L. J., Gérard, G. et Cases, J. M.** (1997) Infrared spectroscopic study of water vapor adsorption by homoionic montmorillonites, *Clays for our future*, H. Kodama, A.R. Mermut, J.K. Torrance Ed., pp. 555.
- Peyaud, J.-B.** (2002) Diagenèse et transferts en milieu argileux fracturé : l'argilite de Tournemire (Aveyron-France), Ecole doctorale des Science de la Terre, Université de Paris-Sud Orsay.

- Pollard, C. O.** (1971) Appendix : Semidisplacive mechanism for diagenetic alteration of montmorillonite layers to illite layers, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **134**, 79-93.
- Post, J. L. et Noble, P. N.** (1993) The near infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 639-644.
- Prost, R. et Laperche, V.** (1990) Far-infrared study of potassium in micas, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 351-355.
- Pytte, A. M. et Reynolds, R. C.** (1989) The thermal transformation of smectite to illite, *dans Thermal history of sedimentary basins : Methods and case histories*, New York Springer Verlag, Naeser N.D., McCulloh T.H. Ed.
- Ransom, B. et Helgeson, H. C.** (1989) Correlation of expansibility with mineralogy and layering in mixed-layer clays, *Clays and Clay Minerals*, **37**, 189-191.
- Reynolds, R. C.** (1980) *Interstratified clay minerals in chemistry of clays and clay minerals*, Mineralogical Society London.
- Reynolds, R. C. J.** (1992) X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, <1 $\mu$ m randomly oriented powders, <1 $\mu$ m oriented powder aggregates : The absence of laboratory-induced artifacts, *Clays and Clay Minerals*, **40**, 387-396.
- Reynolds, R. C. J.** (1993) Three dimensional X-ray powder diffraction from disordered illite : Simulation and interpretation of the diffraction patterns, CMS Workshop Lectures 5, Computer applications to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals.
- Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.-C. et Tevissen, E.** (2003) Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)—implications on ionic species diffusion and rock sorption capability, *Applied Clay Science*, **23**, 157-166.
- Sato, T., Murakami, T., Isobe, H. et Ohnuki, T.** (1995) Effect of crystallochemistry of starting materials on the rate of smectite to illite reaction, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 239-246.
- Sato, T., Murakami, T. et Watanabe, T.** (1996) Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration, *Clays and Clay Minerals*, **44**, 460-469.
- Schoonmaker, J., Mackenzie, F. T. et Speed, R. C.** (1986) Tectonic implications of illite/smectite diagenesis, Barbados accretionary prism, *Clays and Clay Minerals*, **34**, 465-472.
- Schroeder, P. A.** (1990) Far infrared, X-ray powder diffraction, and chemical investigation of potassium micas, *American Mineralogist*, **75**, 983-991.
- Schroeder, P. A.** (1992) Far-Infrared study of the interlayer torsional-vibrational mode of mixed-layer illite/smectites, *Clays and Clay Minerals*, **40**, 81-91.
- Shibata, M., Yui, M., Ishikawa, H. et Watanabe, T.** (1995) The alteration of charge location in expandable layers at the initial stage of illitisation of smectite, *Clays Controlling The Environment 10 International Clays Conference*, .

- Sibai, M., Homand, F. et Henry, J. P.** (1993) Etude du tunnel deTournemire, Sondage CD, Rapport interne IRSN 93/05, .
- Srodon, J.** (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction, *Clays and clay Minerals*, **28**, 401-411.
- Srodon, J., Andreoli, C., Elsass, F. et Robert, M.** (1990) Direct high-resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 373-379.
- Srodon, J. et Eberl, D. D.** (1984) Illite dans *Reviews in Mineralogy : Micas*, V. 13, Bailey, S. W. Ed., pp. 495-544.
- Srodon, J., Eberl, D. D. et Drits, V. A.** (2000) Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism, *Clays and Clay Minerals*, **48**, 446-458.
- Srodon, J., Elsass, F., McHardy, W. J. et Morgan, D. J.** (1992) Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particules, *Clays and Clay Minerals*, **27**, 137-158.
- Stevens, J. J. et Anderson, S. J.** (1996) An FTIR study of water sorption on TMA- and TMPA- montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, **44**, 142-150.
- Summers, M. A., Hall, R. P., Hughes, D. J., Nesbitt, R. W. et Snyder, G. L.** (1995) The Tony Ridge zoned ultramafic dyke, Wyoming, USA : Preliminary geochemical results dans *Physics and chemistry of dykes*, G. Baer A.A., Balkena Ed., Rotterdam, pp. 193-204.
- Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J.-M. et Advocat, T.** (2001a) Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium : The Salagou dike of the Lodeve Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1071-1086.
- Techer, I., Lancelot, J., Clauer, N., Liotard, J.-M. et Advocat, T.** (2001b) Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The salgou dike of the lodeve permian basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1071-1086.
- Teklemariam, M., Battaglia, S., Gianelli, G. et Ruggieri, G.** (1996) Hydrothermal alteration in the Aluto-Langano geothermal field, Ethiopia, *Geothermics*, **25**, 679-702.
- Teuth, N., Kolodny, Y. et Ayalon, A.** (1995) Low température altération of a basaltic dyke in Makhtesh Ramon, Israel dans *Physics and chemistry of dykes*, G. Baer A.A., Balkena Ed., Rotterdam, pp. 315-324.
- Touillaux, R., Salvador, P., Vandermeersche, C. et Fripiat, J. J.** (1968) Study of water layers adsorbed on Na- and Ca-montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic resonance technique, *Israel Journal of Chemistry*, **6**, 337-348.
- Uysal, I. T. et Golding, S. D.** (2003) Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia : Implications for

- physico-chemical environments of fluids during illitization, *Chemical Geology*, **193**, 167-179.
- Vahedi-Faridi, A. et Guggenheim, S.** (1997) Crystal structure of tetramethylammonium-exchanged vermiculite, *Clays and Clay minerals*, **45**, 859-866.
- Van Der Marel, H. W. et Beutelspacher, H.** (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, .
- Veblen, D. R., Guthrie, G. D., Livi, K. G. T. et Reynolds, R. C.** (1990) High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite: Experimental results, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 1-13.
- Velde, B. et Vasseur, G.** (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space, *American Mineralogist*, **77**, 967-976.
- Vuollo, J. I., Nykänen, V. M., Liipo, J. P. et Piirainen, T. A.** (1995) Palaeoproterozoic mafic dyke swarms in the Eastern Fennoscandian Shield, Finland : A review in *Physics and chemistry of dyke*, G. Baer A.A., Balkema Ed., Rotterdam, pp. 179-192.
- Watanabe, T.** (1981) Identification of illite/montmorillonite interstratification by X-ray powder diffraction, *Journal of mineralogical society of Japan Spec.*, 32-41.
- Watanabe, T.** (1988) The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for their identification, *Clay Science*, **7**, 97-114.
- Weaver, C. E. et Beck, K. C.** (1971) Clay-water diagenesis during burial : how mud becomes gneiss, *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **134**.
- Whitney, G.** (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 343-350.
- Whitney, G.** (1992) Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures: Effects of K-availability, Na/K ratio and ionic strength, *Applied Clay Science*, **7**, 97-112.
- Whitney, G. et Northrop, H. R.** (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction : Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics, *Am. Miner.*, **73**, 77-90.
- Whitney, G. et Velde, B.** (1993) Changes in particle morphology during illitization: an experimental study, *Clays and Clay Minerals*, **41**, 209-218.
- Wyckoff, R. W. G.** (1963) *Crystal structures*, Interscience Publishers.
- Yau, L., Peacor, D. R. et McDowell, S. D.** (1987) Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales : A transmission and analytical electron microscopy study, *J. Sed. Petrol.*, **57**, 335-342.
- Ylagan, R. F., Kim, C. S., Pevear, D. R. et Vrolijk, P. J.** (2002) Illite polytype quantification for accurate K-Ar age determination, *Am. Min.*, **87**, 1536-1545.
- Zheng, H. et Bailey, S. W.** (1997) Refinement of the cookeite "r" structure, *American Mineralogist*, **82**, 1007-1013.

## **Chapitre 7 : Annexes**

# 1 Analyses chimiques

## 1.1 Les références stratigraphiques de la formation de Tournemire (en % massique)

La roche brute

	Ref Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
argilite toarcien sup	<b>EK 02-048</b>	46.9	17.32	5.07	0.05	1.68	8.9	0.31	3.02	0.81	0.24	15.44	99.74
marne pyriteuse	<b>EK 02-049</b>	36.01	16.85	4.9	0.09	3.44	13.57	0.15	3.07	0.66	0.15	20.96	99.85
marne bitumineuse	<b>EK 02-050</b>	27.45	9.12	3.39	0.05	1.38	25.79	0.22	1.97	0.41	0.1	29.9	99.78
argilite toarcien moyen	<b>EK 02-052</b>	36.3	16.36	3.87	0.09	2	16.71	0.25	2.87	0.67	0.26	20.57	99.95
EKL1 90cm	<b>EK 02-036</b>	48.42	18.48	4.29	0.03	1.51	7.55	0.18	3.31	0.87	0.29	14.92	99.85
<b>Référence de Tournemire</b>	<b>EK 02-051</b>	47.37	16.67	4.55	0.05	1.97	9.63	0.32	2.98	0.82	0.24	15.77	100.37

Les terres rares

Ref Echantillon	Ref Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
argilite toarcien sup	<b>EK 02-048</b>	40.09	82.08	9.371	36.09	6.877	1.474	5.602	0.853	4.889	0.953	2.632	0.389	2.649	0.418
marne pyriteuse	<b>EK 02-049</b>	37.86	74.57	8.497	30.97	5.68	1.233	4.602	0.725	4.19	0.803	2.319	0.344	2.316	0.357
marne bitumineuse	<b>EK 02-050</b>	27.6	55.23	6.377	24.86	4.861	1.07	4.398	0.662	3.864	0.761	2.091	0.31	2.084	0.316
argilite toarcien moyen	<b>EK 02-052</b>	36.79	73.92	8.264	30.74	6.08	1.298	5.019	0.771	4.379	0.844	2.357	0.35	2.356	0.357
EKL1 90cm	<b>EK 02-036</b>	44.41	86.89	10.23	38.38	7.403	1.581	6.181	0.953	5.428	1.025	2.853	0.423	2.855	0.445
<b>Référence de Tournemire</b>	<b>EK 02-051</b>	36.61	76.19	8.99	32.71	6.36	1.37	5.18	0.80	4.59	0.88	2.46	0.35	2.52	0.39

## 1.2 Les échantillons de surface (en % massique)

La roche brute

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
<b>L1E(0-2)</b>	54.12	19.13	6.49	0.04	1.89	1.32	0.13	3.15	0.94	0.3	12.41	99.92
<b>L1E(4-9)</b>	55.26	20.06	6.13	0.04	1.74	1.13	0.13	3.5	0.98	0.32	10.57	99.86
<b>L1E(12-15)</b>	47.28	17.5	4.31	0.04	1.5	9.79	0.12	3.04	0.87	0.29	15.13	99.87
<b>L1E(24-33)</b>	38.57	14.12	3.93	0.07	1.21	18.19	0.08	2.44	0.69	0.23	20.31	99.84
<b>EKL1 067E (90cm)</b>	48.51	18.13	4.48	0.03	1.47	7.67	0.14	3.18	0.87	0.3	15.06	99.84

La fraction granulométrique inférieure à 2 µm

Ref Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
<b>L1E(0-2)</b>	45.61	24.82	8.58	0.03	2.39	0.18	0.11	3.35	0.87	0.16	13.31	99.41
<b>L1E(4-9)</b>	47.58	25.19	7.89	0.03	2.24	0.1	0.14	3.9	0.93	0.11	12.06	100.17
<b>L1E(12-15)</b>	49.22	26.23	5.41	< L.D.	2.01	< L.D.	0.12	4.12	0.99	0.07	11.7	99.87001
<b>L1E(24-33)</b>	49.9	26.07	5.36	< L.D.	1.94	< L.D.	0.12	4.03	1.06	0.09	11.1	99.67
<b>EKL1 067E (90cm)</b>	48.98	25.82	5.35	< L.D.	1.86	< L.D.	0.1	4.13	1.11	0.1	12.43	99.88

Les terres rares (roche brute)

Ref Echantillon	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y
<b>L1E(0-2)</b>	78.81	4.79	2.55	1.41	5.43	0.96	40.92	0.37	34.35	9.84	6.65	0.82	0.40	26.47
<b>L1E(4-9)</b>	82.73	5.27	2.75	1.63	6.23	1.06	38.47	0.42	38.52	10.46	7.59	0.93	0.44	29.48
<b>L1E(12-15)</b>	91.32	5.62	2.92	1.76	7.17	1.09	47.87	0.48	43.18	11.78	8.43	0.98	0.47	32.41
<b>L1E(24-33)</b>	81.58	5.31	2.64	1.64	6.32	1.01	42.50	0.43	38.92	10.55	7.04	0.95	0.44	29.00
<b>EKL1 067E (90cm)</b>	69.76	4.54	2.52	1.44	5.56	0.86	34.66	0.37	32.14	8.86	6.52	0.79	0.38	26.51

Les terres rares (fraction granulométrique inférieure à 2 µm)

Ref Echantillon	Ce	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm
L1E(0-2)	80.31	2.286	1.385	4.701	0.805	35.18	0.384	30.8	8.398	0.751	0.352	21.46
L1E(4-9)	88.24	2.462	1.53	5.386	0.886	46.09	0.394	35.98	10.01	0.823	0.385	23.92
L1E(12-15)	65.98	1.558	0.594	2.029	0.502	41.49	0.318	20.67	6.751	0.337	0.282	14.07
L1E(24-33)	77.14	1.739	0.691	2.433	0.555	48.5	0.323	23.92	7.883	0.367	0.293	15.21
EKL1 067E (90cm)	78.47	1.717	0.683	2.334	0.524	49.67	0.338	24.58	8.19	0.377	0.28	15.06

### 1.3 Les échantillons profonds

La roche brute

distance horizontale (cm)	Ref Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
73	EK02-027	34.2	15.48	4.41	0.08	2.37	16.69	0.11	2.83	0.63	0.22	22.82	99.84
227	EK02-028	34.55	15.96	5.13	0.08	2.7	15.63	0.09	2.88	0.65	0.19	22.24	100.1
286	EK02-029	38.75	17.68	4.23	0.05	2.06	12.99	0.14	3.15	0.74	0.99	19.28	100.1
381	EK02-030	41.07	16.83	5.22	0.05	1.98	12.1	0.13	3.12	0.77	0.29	18.29	99.85
12	EK02-031	33.57	14.61	4.47	0.09	2.76	17.73	0.12	2.78	0.62	0.19	22.94	99.88
125	EK02-032	14.08	5.93	3.37	0.1	1.88	38.78	0.09	1.17	0.26	0.5	34.2	100.4
22	EK02-033	32.69	14.06	4.25	0.07	1.75	20.54	0.09	2.62	0.6	0.16	23.05	99.88
188	EK02-034	32.75	15.15	5.86	0.07	2.64	16.77	0.12	2.79	0.6	0.51	22.58	99.84
99	EK02-035	26.97	11.88	4.41	0.1	2.56	24.45	0.1	2.28	0.49	0.33	26.76	100.3
515	EK02-044	42.69	17.41	4.6	0.06	2.02	11.46	0.12	3.2	0.8	0.28	17.62	100.3
35	EK02-045	34.38	14.85	4.77	0.08	1.55	16.26	0.1	2.76	0.65	0.19	24.26	99.85
0	EK02-047	36.62	15.94	4.72	0.08	1.82	16.89	0.11	2.96	0.66	0.21	19.87	99.88

La fraction granulométrique inférieure à 2 µm

distance horizontale	Ref Echantillon	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF
73	EK02-027	48.4	26.47	4.64	< L.D.	2.26	< L.D.	0.09	4.64	1	0.15	12.71
227	EK02-028	48.01	26.33	4.35	< L.D.	2.25	< L.D.	< L.D.	4.84	0.97	0.14	12.89
286	EK02-029	47.86	26.36	4.37	< L.D.	2.3	< L.D.	0.18	4.66	1.01	0.14	12.92
381	EK02-030	47.64	26.25	4.65	< L.D.	2.32	< L.D.	0.14	4.73	0.95	0.15	12.97
12	EK02-031	48.15	26.21	4.59	< L.D.	2.46	< L.D.	0.11	5.11	0.9	0.13	12.13
125	EK02-032	48.41	25.14	5.15	< L.D.	2.31	< L.D.	0.17	4.53	0.96	0.15	13.31
22	EK02-033	47.13	25.36	6.56	< L.D.	2.32	< L.D.	0.13	4.69	0.9	0.17	12.52
188	EK02-034	47.95	26.14	5.25	< L.D.	2.3	< L.D.	0.15	4.59	0.99	0.19	12.88
99	EK02-035	47.94	25.52	4.58	< L.D.	2.45	< L.D.	0.11	4.97	0.93	0.15	13.15
515	EK02-044	47.63	26.22	4.5	< L.D.	2.38	< L.D.	0.07	4.94	0.96	0.14	12.97
35	EK02-045	46.62	25.08	7.46	< L.D.	2.17	< L.D.	0.15	4.8	0.96	0.15	12.39
0	EK02-047	47.23	25.38	6.58	< L.D.	2.29	< L.D.	0.11	4.81	0.86	0.17	12.36

Les terres rares (fraction brute)

Distance (cm)	Ref échantillon	La	Lu	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb
73	EK02-027	33.94	0.331	65.75	7.718	28.48	5.401	1.156	4.438	0.686	0.767	2.191	0.335	2.19
227	EK02-028	34.22	0.334	65.56	7.434	26.05	4.435	0.959	3.684	0.566	0.665	2.049	0.315	2.143
286	EK02-029	38.29	0.381	79.03	11.3	50.76	11.69	2.639	10.55	1.452	1.345	3.407	0.434	2.65
381	EK02-030	38.48	0.384	74.97	8.983	33.47	6.306	1.342	5.286	0.791	0.874	2.522	0.364	2.496
12	EK02-031	33.05	0.346	65.36	7.801	30.02	5.647	1.219	4.625	0.726	0.789	2.3	0.334	2.31
125	EK02-032	19.93	0.197	39.9	5.256	21.82	4.205	0.947	3.929	0.564	0.603	1.585	0.208	1.354
22	EK02-033	33.17	0.348	64.64	7.64	27.93	5.149	1.142	4.334	0.686	0.792	2.278	0.325	2.263
188	EK02-034	36.38	0.322	70.52	8.509	32.28	6.349	1.37	5.159	0.786	0.801	2.193	0.317	2.139

99	<b>EK02-035</b>	30.04	0.279	56.63	6.711	24.24	4.735	1.028	3.871	0.593	0.637	1.868	0.267	1.836
515	<b>EK02-044</b>	37.78	0.378	75.06	8.914	32.69	6.247	1.337	5.098	0.79	0.878	2.452	0.361	2.49
35	<b>EK02-045</b>	34.9	0.335	68.16	7.781	28.05	5.161	1.131	4.177	0.67	0.743	2.147	0.318	2.234
0	<b>EK02-047</b>	34.37	0.334	66.85	7.86	29.17	5.643	1.215	4.619	0.719	0.796	2.22	0.324	2.212
600	<b>EK02-051</b>	36.61	0.386	76.19	8.987	32.71	6.359	1.367	5.176	0.797	0.876	2.456	0.353	2.521

Les terres rares (fraction granulométrique inférieure à 2 µm)

Distance (cm)	Ref échantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	<b>EK02-047</b>	43.17	69.12	7.929	24.46	3.224	0.657	2.206	0.364	0.52	1.761	0.294	2.149	0.343
12	<b>EK02-031</b>	42.71	74.29	7.797	23.95	3.098	0.633	2.091	0.343	0.531	1.764	0.299	2.156	0.339
22	<b>EK02-033</b>	44.03	69.4	8.029	24.48	3.283	0.656	2.196	0.364	0.522	1.738	0.301	2.142	0.343
35	<b>EK02-045</b>	48.39	77.71	8.585	25.86	3.362	0.669	2.355	0.385	0.549	1.868	0.321	2.314	0.369
47	<b>EK02-022</b>	50.73	85.06	9.144	27.61	3.528	0.671	2.339	0.378	0.549	1.832	0.314	2.29	0.364
73	<b>EK02-027</b>	51.26	86.3	9.087	27.59	3.59	0.693	2.374	0.373	0.544	1.834	0.318	2.268	0.356
99	<b>EK02-035</b>	52.37	81.92	8.925	25.64	3.092	0.587	1.923	0.306	0.439	1.545	0.273	2.031	0.329
125	<b>EK02-032</b>	61.88	102.8	10.44	29.4	3.304	0.621	2.077	0.324	0.454	1.57	0.277	2.051	0.32
188	<b>EK02-034</b>	54.72	87.71	9.86	28.86	3.516	0.672	2.282	0.352	0.492	1.675	0.294	2.143	0.346
227	<b>EK02-028</b>	53.74	92.34	9.534	28.29	3.583	0.674	2.35	0.373	0.531	1.826	0.312	2.283	0.36
286	<b>EK02-029</b>	51.63	89.92	9.602	29.18	3.792	0.717	2.46	0.387	0.546	1.846	0.315	2.293	0.365
381	<b>EK02-030</b>	54.8	94.21	9.309	27.39	3.458	0.667	2.357	0.367	0.538	1.8	0.312	2.24	0.36
515	<b>EK02-044</b>	48.12	75.86	8.271	24.48	3.191	0.628	2.137	0.345	0.5	1.693	0.291	2.128	0.347

## 2 Analyses MET

Les analyses présentées sont celles qui ont été utilisé pour les calculs des formules structurales (les analyses qui divergeaient trop ont été supprimé).

### 2.1 La référence de Tournemire

Lattes courtes flexueuses

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	3.27	29.39	57.92	3.25	0.76	0.00	5.41
2	2.36	31.35	56.29	4.01	2.54	0.00	3.46
3	1.42	32.86	60.53	0.36	0.37	0.00	4.47
4	1.11	30.97	63.24	0.58	0.43	0.11	3.56
5	2.24	32.40	58.39	1.04	0.70	0.00	5.24
6	1.78	30.88	57.19	4.52	1.20	0.22	4.22
7	2.35	29.59	59.63	2.82	0.54	0.20	4.88
8	0.52	40.29	57.25	0.26	0.50	0.00	1.18
9	2.10	29.34	60.59	3.91	0.75	0.00	3.31
10	1.89	31.45	60.73	0.90	1.21	0.14	3.68

Latte allongées fines

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1.27	35.79	57.72	1.81	0.60	0.00	2.81
2	1.88	31.45	57.88	3.66	1.28	0.00	3.86
3	1.00	35.77	58.19	2.00	0.46	0.14	2.44
4	1.44	32.37	59.23	2.86	0.89	0.25	2.96

## Lattes allongées épaisses

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2.23	25.92	58.51	7.33	1.95	0.61	3.46
2	2.01	27.25	57.78	7.90	0.75	0.00	4.30
3	1.61	27.81	57.87	8.24	1.43	0.00	3.03
4	0.97	34.13	54.89	7.43	0.86	0.00	1.72
5	0.34	39.02	52.45	6.67	0.41	0.00	1.10
6	0.64	38.50	51.07	7.68	0.87	0.31	0.93
7	1.58	31.27	56.54	6.44	0.74	0.00	3.42
8	1.74	30.04	57.18	7.10	0.88	0.00	3.06
9	3.33	28.91	51.81	4.19	0.67	0.21	10.87
10	2.73	30.05	52.98	5.19	0.97	0.00	8.07
11	1.20	29.68	58.08	5.77	1.60	0.16	3.51
12	2.21	30.25	55.14	4.87	1.50	0.72	5.31
13	3.43	30.12	54.65	4.76	0.84	0.67	5.53

## 2.2 L'échantillon en profondeur

### Lattes allongées

Analyse	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.00	3.64	29.65	57.56	4.87	0.42	3.85
2	0.81	2.75	28.85	57.26	4.14	0.47	5.73
3	0.07	1.17	35.17	57.25	3.37	0.23	2.74
4	0.22	1.95	31.69	52.31	5.43	0.09	8.31
5	0.72	2.58	26.07	53.04	4.21	0.65	12.73
6	0.20	0.96	32.39	53.29	4.35	0.11	8.70
7	0.00	3.27	27.83	53.30	7.55	0.00	8.04
8	0.89	2.96	24.33	53.48	2.90	0.84	14.59

Analyse	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	1.12	3.50	24.76	53.58	3.79	0.50	12.76
10	0.43	2.27	31.97	55.40	4.87	0.32	4.73
11	1.07	3.13	27.76	56.47	2.95	1.45	7.18

Particules hexagonales

Analyse	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.76	1.10	35.39	55.85	2.73	0.64	3.52
2	0.22	3.17	28.40	58.68	2.99	0.09	6.44
3	0.67	1.67	34.34	51.19	3.35	0.52	8.25
4	1.10	2.94	29.85	58.03	3.58	0.19	4.31
5	0.35	1.46	33.28	55.78	3.87	0.18	5.07
6	0.82	2.95	27.08	53.65	4.20	1.08	10.22
7	0.36	3.43	31.88	50.98	5.14	0.19	8.02
8	0.60	1.31	34.11	54.33	5.24	0.59	3.83
9	0.73	2.78	28.41	56.23	5.61	0.41	5.83
10	0.01	3.00	31.21	56.60	5.65	0.63	2.90
11	0.80	3.37	31.47	54.93	5.99	0.00	3.43
12	0.00	2.77	27.75	54.88	8.94	0.18	5.47

### 2.3 L'échantillon en surface

Lattes allongées

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1.93	33.41	55.64	5.20	0.44	3.38
2	1.85	31.91	57.57	4.51	0.45	3.71
3	1.31	30.78	58.35	4.97	0.69	3.89
4	2.88	28.49	57.39	6.84	0.12	4.27
5	3.29	29.57	56.21	5.78	0.70	4.45

Lattes flexueuses

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	1.25	30.05	58.62	5.53	0.08	4.47
7	2.47	26.10	62.03	4.55	0.30	4.54
8	2.67	30.68	57.37	3.93	0.63	4.72
9	2.87	29.48	56.89	5.15	0.67	4.94

Analyse	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2.33	31.37	56.41	4.02	0.76	5.12
2	3.05	30.63	55.05	5.64	0.49	5.14
3	1.48	33.12	54.89	4.26	1.08	5.18
4	2.92	28.02	57.34	5.87	0.65	5.20
5	2.34	27.77	58.61	4.89	1.13	5.26
6	2.63	29.44	57.32	4.82	0.52	5.27
7	3.16	28.35	57.68	4.60	0.74	5.48
8	2.83	29.35	56.62	4.76	0.73	5.72
9	1.94	29.79	56.22	5.33	0.49	6.23
10	3.27	29.51	54.59	5.70	0.58	6.35
11	3.87	29.02	54.67	5.25	0.69	6.51
12	2.38	27.95	57.84	4.28	0.87	6.67
13	2.66	29.46	56.11	4.90	0.14	6.73
14	3.20	28.76	55.93	4.95	0.41	6.75