



HAL
open science

Étude expérimentale de l'altération des verres silicates dans l'eau douce et en milieu océanique

Jean-Hugues Thomassin

► **To cite this version:**

Jean-Hugues Thomassin. Étude expérimentale de l'altération des verres silicates dans l'eau douce et en milieu océanique. Océan, Atmosphère. Université d'Orléans, 1984. Français. NNT: . tel-00618216

HAL Id: tel-00618216

<https://theses.hal.science/tel-00618216>

Submitted on 1 Sep 2011

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.

Académie d'Orléans - Tours
Université d'Orléans
U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

présentée pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences Naturelles

par

Jean-Hugues THOMASSIN

**ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ALTERATION DES VERRES
SILICATES DANS L'EAU DOUCE ET EN MILIEU OCEANIQUE.
APPORT DES METHODES D'ANALYSE DE SURFACE DES SOLIDES**

Soutenue le 26 Mars 1984 devant la commission d'examen :

G. . Pédro	Président
J.C. Touray	Rapporteurs
T. Juteau	
C. Tchoubar	Examineurs
J.P. Cadet	
F. Naudin	

" Cherche la simplicité, et méfie-t'en "

Alfred North WHITEHEAD

AVANT PROPOS

Je ne saurais présenter ce travail sans avoir auparavant exprimé mes remerciements à toutes les personnes qui l'ont rendu possible.

Réalisé sous la direction de Jean-Claude TOURAY, ce mémoire représente l'aboutissement de sept années de collaboration, d'échanges, de critiques et d'encouragements. Que "mon patron" trouve dans ces quelques mots l'expression de ma reconnaissance pour son accueil et ses conseils et de mon admiration pour sa culture scientifique.

Monsieur Georges PEDRO m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je le remercie très sincèrement pour ses remarques et ses encouragements qui m'ont été très précieux.

Je tiens particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Thierry JUTEAU qui a accepté de juger les résultats de ce mémoire. Il est de ceux qui ont compris l'apport de l'expérimentation à la compréhension de certaines observations naturelles (en particulier sous-marines) et je le remercie pour la "valorisation" qu'il a apporté à mon travail. A travers lui, je me dois de penser à tous mes amis strasbourgeois qui m'ont beaucoup aidé. Que le Professeur J.P. EBERHART trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition pour la réalisation des coupes ultramincées. Que Jean-Louis CROVISIER et Gaby EHRET reçoivent l'expression de toute mon amitié pour tout ce que nous avons fait ... et ferons ensemble.

Monsieur Cyril TCHOUBAR et Jean-Paul CADET ont bien voulu examiner ce mémoire et faire partie de mon jury. Je les remercie pour leurs remarques et leurs encouragements.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Francis NAUDIN qui a bien voulu critiquer ce travail, et à Saint-Gobain Recherches qui m'a fourni les matériaux nécessaires à cette étude.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidé au cours de ce travail:

à Patrick BAILLIF pour les analyses ESCA,

à Dominique JALABERT pour les études microscopiques,

à Jacky MARIE et Guy COUDRAT pour la réalisation des autoclaves,

à Simone CASSEAU pour les analyses chimiques,

à Bernadette AUCHET pour la fastidieuse réalisation matérielle de ce mémoire,

au personnel de l'imprimerie de l'UER Sciences,

et, enfin, à tous ceux, amis et collègues, qui d'une manière ou d'une autre m'ont apporté leur soutien .

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES

1 - LES VERRES ET LEUR STRUCTURE	5
1 - 1 - LA NOTION DE VERRE	5
1 - 2 - LES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES VERRES	5
1 - 3 - LA STRUCTURE DES VERRES	7
2 - L'ALTERATION DES VERRES	9
2 - 1 - LES PARAMETRES INFLUENCANT L'ALTERATION DES VERRES	9
2 - 1 - 1 - Le pH	9
2 - 1 - 2 - La composition du verre	10
2 - 1 - 3 - La microstructure	11
2 - 1 - 4 - Autres facteurs	11
2 - 2 - LA MODELISATION DE L'ALTERATION	12
CONCLUSION	17

CHAPITRE II - LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM LORS DE L'ALTERATION : ETUDE DE MODELES SIMPLIFIES

1 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM DANS LE VERRE..	19
1 - 1 - ETUDE PAR ESCA DE L'ENRICHISSEMENT SUPERFICIEL EN ALUMINIUM AU COURS DE L'ALTERATION	19
a - Protocole expérimental	19
b - Résultats et discussion	20
1 - 2 - MISE EN EVIDENCE DU PROFIL D'ALUMINIUM DANS LA COUCHE SUPERFICIELLE	25
a - Courbes de distribution de l'aluminium	26
b - Profil de l'étain	27
c - Profils du silicium	27
1 - 3 - ESSAI D'UN MODELE D'ALTERATION DANS L'EAU	29
2 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM DE LA SOLUTION ALTERANTE	30
2 - 1 - DONNEES SIMS	30
a - Profils de l'aluminium	30
b - Profils de l'étain	31
c - Profils du silicium	32

2 - 2 -	DONNEES ESCA	33
2 - 3 -	INTERPRETATIONS	35
a -	Cas de l'étain	37
b -	Cas de l'aluminium	38
2 - 4 -	ESSAI D'UN MODELE D'ALTERATION DANS UNE SOLUTION DILUEE D'ALUMINIUM	40
CONCLUSION		44

CHAPITRE III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ALTERATION DE VERRES BASALTIQUES, ANDESITIQUE ET RHYOLITIQUE DANS L'EAU DOUCE

INTRODUCTION	45	
1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL	47	
1 - 1 -	MATERIAUX ETUDIES	47
1 - 2 -	DESCRIPTION DES EXPERIENCES	49
1 - 3 -	METHODES D'ANALYSE	49
2 - PRESENTATION DES RESULTATS	51	
2 - 1 -	CAS DES VERRES BASALTIQUES	51
2 - 1 - 1 -	Données ESCA	51
2 - 1 - 2 -	Données de la microscopie électronique	57
- Cas du verre β_1	57	
- Cas du verre β_2	62	
2 - 1 - 3 -	Synthèse des données obtenues sur les verres basaltiques	64
2 - 2 -	CAS DU VERRE ANDESITIQUE	65
2 - 2 - 1 -	Données ESCA	65
2 - 2 - 2 -	Analyse par microscopie électronique	67
2 - 3 -	CAS DU VERRE RHYOLITIQUE	70
2 - 3 - 1 -	Données de la spectrométrie ESCA	71
2 - 3 - 2 -	Etudes morphologiques	71
3 - DISCUSSION		
3 - 1 -	L'ALTERABILITE DES VERRES VOLCANIQUES. SCHEMA REACTIONNEL GENERAL	72
3 - 1 - 1 -	Cas du verre rhyolitique	72
3 - 1 - 2 -	Cas des verres basaltiques et andésitiques	75
3 - 1 - 3 -	Conclusion sur l'altérabilité des verres volcaniques	78
3 - 2 -	LE COMPORTEMENT DU FER LORS DE L'ALTERATION DES VERRES VOLCANIQUES DANS L'EAU DOUCE	80
3 - 2 - 1 -	Les formes d'accumulation du fer	80
3 - 2 - 2 -	Le rôle de l'accumulation du fer	83
3 - 2 - 3 -	La dualité abondance du fer - présence d'autres phases	85
3 - 3 -	CROISSANCE DE SILICATES CRISTALLISES	86
4 - CONCLUSIONS	87	

CHAPITRE IV - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ALTERATION DES VERRES BASALTIQUES, ANDESITIQUE ET RHYOLITIQUE EN MILIEU OCEANIQUE

INTRODUCTION	91
1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL	93
1 - 1 - DESCRIPTION DES EXPERIENCES	93
1 - 2 - TECHNIQUES D'ANALYSE	94
2 - RESULTATS	94
2 - 1 - CAS DES VERRES BASALTIQUES	94
2 - 1 - 1 - Données de la spectrométrie ESCA	94
2 - 1 - 2 - Etude par diffraction des rayons X.....	98
2 - 1 - 3 - Analyses morphologiques	99
2 - 1 - 4 - Microdiffraction et microanalyse	100
2 - 1 - 5 - Conclusion	104
2 - 2 - CAS DU VERRE ANDESITIQUE	106
2 - 2 - 1 - Expériences d'une durée inférieure ou égale à deux mois	106
2 - 2 - 2 - Expériences d'une durée supérieure à deux mois	108
2 - 2 - 3 - Conclusion	112
2 - 3 - CAS DU VERRE RHYOLITIQUE	114
2 - 3 - 1 - Expérience d'une durée inférieure ou égale à deux mois	114
2 - 3 - 2 - Expérience d'une durée supérieure à deux mois	116
2 - 3 - 3 - Conclusion	123
2 - 4 - CARACTERISATION DE L'INTERFACE INITIAL VERRE-SOLUTION ET DE SON EVOLUTION AU COURS DU TEMPS	123
2 - 4 - 1 - Protocole expérimental	124
2 - 4 - 2 - Données ESCA	124
2 - 4 - 3 - Données de la microscopie électronique	126
2 - 4 - 4 - Conclusions	129
3 - DISCUSSION	131
3 - 1 - L'EVOLUTION INITIALE DU pH	133
3 - 2 - LE ROLE PILOTE DU MAGNESIUM	134
3 - 2 - 1 - La formation des hydroxycarbonates	135
a) Structure des Hydrocarbonates	135
b) Conditions de synthèse	136
c) Interprétation de nos résultats	137
d) Mécanisme de formation de l'hydrotalcite	137
3 - 2 - 2 - L'évolution minéralogique de la pellicule d'altération	139
a) Etude particulière des phyllosilicates formés	139
b) Mise en évidence du comportement de la silice	141
c) Hypothèse sur la formation des phyllosilicates	143
Transformation hydrotalcite-serpentine	143
La formation des smectites	146
3 - 3 - L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU VERRE	148
4 - CONCLUSIONS	149

CHAPITRE V - DISCUSSION GENERALE

1 - L'ETUDE DU SYSTEME SOLIDE-SOLUTION : METHODES D'APPROCHE.....	151
2 - L'ALTERABILITE DES VERRES VOLCANIQUES	156
2 - 1 - LA COMPOSITION DES VERRES COMME FACTEUR INTRINSEQUE	157
2 - 2 - LE ROLE CONJOINT DE LA COMPOSITION DES VERRES ET DE LA NATURE DE LA SOLUTION	157
2 - 3 - ROLE DE LA MICROSTRUCTURE DES VERRES	159
2 - 4 - LES MICRODOMAINES REACTIONNELS	159
2 - 5 - PHASES TRANSITOIRES ET ENCHAINEMENT PARAGENETIQUE	160
2 - 6 - ALTERATION EN CROUTE, ALTERATION EN PELURE D'OIGNON	162
3 - CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES	163
CONCLUSION	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	168
ANNEXES	
1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	180
2 - LA SPECTROMETRIE ESCA	182
3 - LA SONDE IONIQUE (SIMS)	194
4 - LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET LA MICROANALYSE	198

INTRODUCTION

Pour comprendre l'altération des minéraux et des roches, le géologue dispose à la surface de l'écorce terrestre des résultats de toutes les expériences qu'il puisse envisager. C'est en effet là que se trouvent réunis les matériaux et les conditions physico-chimiques qui ont présidé à leur mise en place et à leur évolution. Il pourra ainsi décrire et analyser sols et roches-mères, filons-épontes et roches encaissantes, altérations et sédimentations lacustres ou sous-marines. Mais, quelle que soit la finesse de ses observations, il n'arrivera que très difficilement à reconstituer le cortège des processus et les enchaînements divers qui ont conduit le matériaux "sain" (état initial) aux produits d'altération ("état final").

L'observation naturelle fournit donc les objets à étudier. Il reste cependant à corréliser ces derniers entre eux. C'est pourquoi, depuis plusieurs années, des études expérimentales ont été entreprises pour comprendre les processus mis en jeu au cours de l'altération. Nombre de ces recherches ont été effectuées sur la dissolution des minéraux (LUCE et al., 1972 ; PLUMMER et MACKENZIE, 1974 ; GRANDSTAFF, 1976 ; PERRUCHOT, 1976 ; BERNER et HOLDREN, 1977 ; PETROVICH, 1981 ; SCHOTT et al., 1981), l'altération des roches (PEDRO, 1964 ; SEYFRIED et DIBBLE, 1979) et des verres volcaniques (TRICHET, 1970 ; FURNES, 1975 ; HAJASH, 1975 ; THOMASSIN et al., 1976 ; DECARREAU, 1977). Les résultats sont essentiellement relatifs à l'analyse des solutions et, lorsque cela a été possible, à l'analyse des solides (surtout des phases néoformées).

Plusieurs voies pour le traitement de ces données peuvent être envisagées :

- le bilan géochimique (TRICHET, 1970 ; DECARREAU, 1977)
- la modélisation thermodynamique (GARRELS et CHRIST, 1965 ; TARDY, 1981 ; MASSART, 1982)
- l'interprétation cinétique (DELMAS, 1979 ; GARCIA HERNANDEZ, 1981).

Cette dernière voie semble la mieux adaptée à la "réalité", mais elle ne paraît pas encore très explorée du côté de l'interface solide-solution. En effet, si les auteurs s'attachent généralement à définir des paramètres d'équations cinétiques ajustés empiriquement sur les variations de composition des solutions d'attaque au cours du temps, très peu d'entre eux s'intéressent à la caractérisation de l'interface solide-solution pour étudier les divers mécanismes d'altération "du côté du solide".

L'objet de ce travail est de montrer comment, à l'aide de méthodes d'analyse de surface, on peut reconstituer les premiers stades d'évolution des matériaux silicatés mis en contact avec des solutions aqueuses. Ayant voulu nous attacher à l'analyse des solides, nous avons adopté des conditions expérimentales (surface spécifique, granulométrie, rapport solide/liquide) assez différentes de celles qui sont choisies d'habitude lorsque la dissolution est "vue" du côté de la solution (TOURAY, 1980).

Le choix des matériaux s'est porté sur les verres à cause de leur importance dans des milieux géologiques divers, mais aussi pour leur utilisation croissante dans le domaine industriel en conditions d'agressivité plus ou moins grandes. Il nous a paru en effet nécessaire de relier du mieux possible les données obtenues sur les verres naturels et les données relatives aux verres artificiels car, même si les matériaux varient dans leur composition, les processus d'altération sont comparables et les différents résultats s'éclairent mutuellement.

Les méthodes d'analyse employées ont permis l'étude des surfaces des matériaux et celle des profils d'altération sur des profondeurs d'investigation variées. La description des méthodes et les conditions d'analyse sont données en annexe. Retenons ici leurs caractéristiques essentielles :

- la spectrométrie ESCA (ou XPS) permet l'analyse chimique de la surface des solides sur une soixantaine d'angströms environ, selon l'incidence du faisceau de rayons X. C'est une méthode qui a d'abord

des applications qualitatives : tous les éléments sauf l'hydrogène peuvent être détectés au-dessus d'un seuil de concentration d'environ 1 %. Les aspects quantitatifs peuvent également être développés par référence à un étalon interne, en l'occurrence Si, et moyennant un étalonnage approprié. Les mesures sont reproductibles à ± 10 % et parfois mieux pour certains éléments (THOMASSIN, 1977) ;

- la microscopie électronique a été utilisée pour caractériser la morphologie des surfaces analysées par ESCA (fonction balayage) et pour étudier l'état de cristallinité des produits d'altération (fonction transmission). De plus, grâce à un dispositif de microanalyse, il a été possible de déterminer de manière semi-quantitative la composition chimique des différentes phases. L'utilisation conjointe de ces différentes fonctions s'est révélée très fructueuse pour l'étude de coupes à l'ultramicrotome réalisées dans certaines pellicules d'altération ;
- la sonde ionique a été mise en oeuvre pour déterminer les profils de concentration des éléments dans le verre et dans la zone altérée. Cette méthode est basée sur le bombardement du solide par un faisceau ionique et sur l'analyse des ions issus du matériau. La réalisation des profils de concentration peut être effectuée sur des épaisseurs allant d'une cinquantaine d'angströms à plusieurs microns, dès l'instant où la vitesse de pulvérisation est connue. Elle ne permet pas cependant l'analyse des atomes les plus proches de la surface.

La démarche qui a conduit à la réalisation de ce travail a été la suivante :

- quel est l'état de nos connaissances sur les verres et, en particulier, sur l'étude de leurs altérations ? Ceci fera l'objet du premier chapitre ;
- une deuxième partie sera consacrée à l'étude du comportement d'un élément au cours des tout premiers stades de la corrosion d'un verre industriel de composition simple. Deux voies seront envisagées selon que cet élément - en l'occurrence l'aluminium - a été introduit dans le système à partir du verre ou de la solution ;
- l'étude de l'altération en eau douce de verres de type volcanique constitue la troisième partie. Les matériaux étudiés dans cette partie, ainsi que dans la suivante, sont de composition plus complexe que celle du verre industriel précédent : ils sont formés de dix constituants et leurs compositions chimiques sont respectivement

celles d'un basalte, d'une andésite et d'une rhyolite. Dans ce chapitre, l'aspect cinétique de l'évolution de la composition de surface ainsi que la cristallisation de phases secondaires dans une solution initialement constituée d'eau pure sont présentés ;

- la dernière partie est consacrée à l'étude de l'altération des mêmes verres en milieu océanique. L'analyse de surface des solides et la caractérisation du cortège minéralogique qui constitue les pellicules d'altération permettent de relier l'expérimentation aux observations naturelles. On peut ainsi proposer des modèles pour l'altération des cendres volcaniques et des basaltes sous-océaniques.

N.B. : Les termes de dissolution et d'altération seront employés dans les sens suivants : passage en solution et transformation due à une modification physico-chimique des matériaux. Les notions de congruence, incongruence, dissolution sélective et non-sélective sont les mêmes que celles définies par TOURAY (1980).

GENERALITES

Le but de ce chapitre est de donner un rapide aperçu sur les connaissances relatives à la structure et à l'altération des verres. Le verre en tant que tel a largement été étudié pour ses propriétés physiques et ses applications industrielles. C'est pourquoi l'essentiel de cette présentation repose sur les résultats obtenus sur des verres industriels, les données sur l'altération des verres naturels étant exposées au début des deux chapitres consacrés aux altérations dans l'eau douce et en milieu marin.

1 - LES VERRES ET LEUR STRUCTURE

1 - 1 - LA NOTION DE VERRE

Selon ZARZYCKI (1982), *"le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux"*.

Cette définition est très générale ; elle recouvre une large partie des solides non-cristallins obtenus par n'importe quel procédé de synthèse (excluant cependant les gels). Elle déborde la notion de solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé. C'est cependant cette dernière définition que nous adopterons car les verres volcaniques naturels sont issus de bains silicatés .

1 - 2 - LES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES VERRES

Pour comprendre la structure des verres, de nombreux auteurs ont défini des critères permettant une corrélation entre la composition du verre et la structure de l'édifice vitreux.

Se basant sur des modèles élaborés en terme de polyèdres de coordination de cations entourés par un nombre variable d'oxygènes, ZACHARIASEN (1932) a établi des règles qui lui ont permis de classer les oxydes entrant dans la composition des verres. Ce classement est fourni dans le tableau 1.

Tableau 1 - Classification des oxydes entrant dans la composition du réseau vitreux (d'après ZACHARIASEN)

Formateurs	:	Modificateurs	:	Intermédiaires
SiO ₂	:	LiO ₂	:	Al ₂ O ₃
GeO ₂	:	Na ₂ O	:	PbO
B ₂ O ₃	:	K ₂ O	:	ZnO
P ₂ O ₅	:	CaO	:	CdO
As ₂ O ₅	:		:	
V ₂ O ₅	:		:	

ZACHARIASEN a donné le nom de *formateurs de réseau* aux cations des oxydes de Si, Ge, B, P, As et V car ces éléments associés à l'oxygène forment la charpente du réseau vitreux dans laquelle viennent se loger des *éléments modificateurs* qui, du fait de leur taille, de leur charge ou de leur électro-négativité, viennent perturber l'édifice vitreux. Entre ces deux catégories d'éléments, on distingue des *éléments dits intermédiaires* qui peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur (en particulier, selon leur concentration dans le verre).

STANWORTH (1950) a proposé une corrélation entre le degré de covalence de la liaison cation-oxygène et l'aptitude d'un oxyde à vitrifier. Reprenant les idées de PAULING pour déterminer le pourcentage d'ionicté de la liaison à partir de la différence entre des électro-négativités de deux éléments et en prenant la valeur de 3,5 pour l'électro-négativité de l'oxygène, il a également classé les éléments en trois catégories (Tableau 2) Cette classification recouvre celle de ZACHARIASEN tout en l'affinant.

Tableau 2 - Classification des éléments selon leur électro-négativité par rapport à l'oxygène (STANWORTH, 1950)

Groupe I	:	Groupe II	:	Groupe III
B 2,0	:	Be 1,5	:	Mg 1,2
Si 1,8	:	Al 1,5	:	Ca 1,0
P 2,1	:	Ti 1,6	:	Sr 1,0
Ge 1,8	:	Zr 1,6	:	Ba 0,9
As 2,0	:	Sn 1,7	:	Li 1,0
Sb 1,8	:		:	Na 0,9
	:		:	K 0,8
	:		:	Rb 0,8
	:		:	Cs 1,7

Groupe I : éléments dont les oxydes peuvent former des verres à eux seuls

Groupe II : éléments intermédiaires

Groupe III : éléments dont les oxydes doivent être associés à ceux du groupe I pour former des verres.

Pour caractériser les éléments constitutifs des verres étudiés dans ce travail, nous utiliserons la terminologie de ZACHARIASEN qui est la plus couramment employée dans le domaine verrier. C'est ainsi que nous parlerons d'éléments formateurs, intermédiaires et modificateurs du réseau vitreux.

1 - 3 - LA STRUCTURE DES VERRES

Trois théories peuvent résumer les idées actuelles sur la structure des verres : celle des cristallites, celle du réseau désordonné et celle des microdomaines (ou paracristallites).

Dans l'hypothèse la plus ancienne, le verre est considéré comme un assemblage de microcristallites, de très petite taille, qui ne fournirait pas de diagramme de diffraction de rayons X, mais seulement des anneaux de diffusion flous. Il est cependant difficile d'imaginer des "cristallites" qui auraient la structure d'un composé oxydé et dont la taille n'atteindrait pas celle de

quelques mailles élémentaires nécessaires à un début de diffraction (100 \AA au minimum).

La deuxième théorie est celle du réseau continu, désordonné et tri-dimensionnel de WARREN (1937) . Cette théorie admet pour les verres à base d'oxydes, l'existence d'une structure constituée d'un empilement désordonné de chaînes de formateurs, les cations modificateurs étant répartis de façon aléatoire.

Les études physiques de plus en plus précises montrent que, dans certains verres, il y a la possibilité d'avoir un ordre à courte voire à moyenne distance dans le réseau vitreux. Ces mesures affinent ainsi l'hypothèse d'une structure paracrystalline (PORAI - KOSHITS, 1953) qui suppose un assemblage en microdomaines qui pourraient être décelées en microscopie électronique par exemple. Cette structure peut être adoptée pour décrire des verres industriels particuliers, dont la silice vitreuse et les verres boratés.

En ce qui concerne les verres volcaniques, TRICHET (1970) propose d'adapter la théorie "cellulaire" des verres industriels à la structure des verres naturels. Se basant sur des observations réalisées par des méthodes directes après altération (microscopie électronique) et sur les analyses des résidus extraits lors de l'altération, il conclut *"à l'existence des domaines différenciés pressentis par les auteurs de la théorie dite des cristallites"*.

En fait, plutôt que de "cristallites" bien différenciés, il s'agit dans ce dernier cas de domaines de séparation de phases par démixtion qui présenteraient elles-mêmes une structure vitreuse puisque les diffractogrammes ne fournissent pas de raies de diffraction. Les phénomènes de démixtion sont fréquemment observés dans les verres industriels : ils s'accompagnent de la séparation de phases de composition différente. Cette séparation peut d'ailleurs être accentuée par le phénomène bien connu du mûrissement d'OSTWALD (ZARZYCKI, 1982). Dans les verres naturels, peu d'observations de ces démixtions ont été réalisées (PHILPOTTS, 1976, 1979). Leur description indique la présence de particules sphériques dont la taille est supérieure au micron. Des démixtions ont été récemment reproduites expérimentalement (FREESTONE et POWELL, 1983) dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et il est à souligner à nouveau que la taille des particules dépasse là encore le micron.

2 - L'ALTERATION DES VERRES

2 - 1 - LES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ALTERATION DES VERRES

De nombreux paramètres intrinsèques ou extrinsèques influencent l'altération des verres. Nous ne retiendrons dans ce paragraphe que ceux dont le rôle est prépondérant dans la compréhension des phénomènes que nous étudions, à savoir la nature de la solution altérante, la composition du verre, la microstructure, la température, la pression, le temps, le degré d'agitation de la solution et le rapport volume de la solution sur surface de l'échantillon.

2.1.1.- Le pH de la solution altérante

En milieu acide (RANA et DOUGLAS, 1961 ; BUDD, 1961 ; BUDD et FRAKIEWICZ, 1961, 1962 ; HOLLAND, 1966 ; SCHOLTZE, 1968 ; FRISCHAT, 1975 ; WOOD et BLACHERE, 1978), la surface du verre au contact de la solution laisse partir les éléments alcalins selon une réaction d'échange d'ions avec les protons de la solution.

La dissolution du verre est alors sélective, selon le processus suivant :

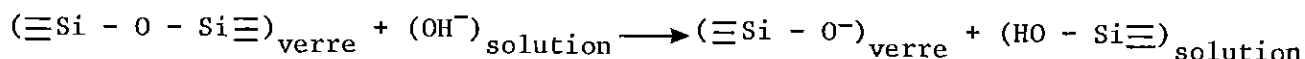


Cet échange conduit à la formation d'une couche superficielle pauvre en éléments alcalins et riche en silice. Cette couche, par la suite, limite l'extraction des alcalins. Dans le cadre de modèles simplifiés, l'épaisseur de la couche ainsi formée est dans une première phase fonction de la racine carrée du temps (HOLLAND, 1966). La diffusion vers la surface des éléments alcalins, puis des alcalino-terreux, s'accompagne d'une migration des protons en sens inverse de manière à respecter l'équilibre électrique local.

En fait, l'altération des verres par une solution ne s'arrête pas à un simple échange ionique car la couche lessivée riche en silice passe en solution. Un calcul classique montre qu'au bout d'un certain temps la vitesse d'avancement du front réactionnel (qui décroît avec le temps) devient égale à la vitesse de recul de l'interface (qui reste constante). Dès cet instant, la couche lessivée conserve une épaisseur constante (HOLLAND, 1966).

En milieu basique, la dissolution est plus rapide (BUDD, 1961) et provoque la désagrégation de l'édifice vitreux directement à partir de la surface.

Même si l'échange d'ions peut encore avoir lieu (exemple $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$, EL SHAMY et PANTANO, 1977), il se produit essentiellement une rupture de la liaison Si-O selon le schéma :



Cette réaction se traduit par une désagrégation du réseau vitreux : la silice passe ainsi en solution sous la forme d'acide orthosilicique. La dissolution correspond alors au mode congruent.

L'altération en *milieu neutre* comprend dans un premier temps un phénomène d'échange d'ions au voisinage de la surface (RANA et DOUGLAS, 1961) puis, dans un second stade, une attaque du réseau siliceux (BUDD, 1961 ; FRISCHAT, 1975).

Au total, quelle que soit la nature de la composition de la solution altérante, *l'altération des verres silicatés* (EL SHAMY et al., 1972) ne procède pas d'un phénomène unique mais d'un enchaînement de réactions qui se produisent à des vitesses différentes et qui, pour une solution donnée, vont dépendre entre autres de la composition du verre, de sa microstructure et de la température d'expérimentation.

2.1.2.- La composition du verre

La résistance du verre à l'altération par des solutions est fonction des éléments qui constituent son "réseau". C'est le cas en particulier des éléments alcalins dont la quantité passant en solution diminue lorsque la taille de l'élément considéré décroît, Li^+ remplaçant Na^+ par exemple (EL SHAMY et PANTANO, 1977). Il en va de même pour les éléments formateurs du réseau. C'est ainsi que des ajouts d' Al_2O_3 ou de ZrO_2 remplaçant SiO_2 améliorent notablement la résistance à la corrosion (DAS, 1969 ; HENCH, 1978).

Le comportement des éléments dits intermédiaires joue un rôle sur la résistance chimique. C'est le cas par exemple du calcium (YOUSSEFI, 1974). Jusqu'à une teneur de 10 % en CaO , les quantités de sodium et de silicium extraites à pH 10 restent faibles ; par contre, au-delà de 10 %, ces mêmes quantités augmentent de façon notable. Des observations analogues dans le cas de verres altérés dans l'eau (pH 6,5) ont été faites sur le comportement de l'aluminium (THOMASSIN et al., 1979 b).

Ces quelques illustrations montrent que la résistance chimique des verres silicatés varie beaucoup avec la nature du verre. Il faut donc, pour améliorer la résistance des verres à l'attaque chimique, modifier leur composition selon la nature de la solution corrosive (HOLLAND, 1966 ; HENCH, 1978).

2.1.3.- La microstructure

Certains "verres" peuvent être constitués de plusieurs phases cristallines ou non, englobées en fait dans une matrice vitreuse : c'est le résultat de l'immiscibilité et de la démixtion. Ces phénomènes jouent un rôle important sur les propriétés des verres industriels (propriétés optiques, résistance chimique, etc...)

Selon ZARZYCKI (1982), "la séparation de phases par démixtion modifie la texture d'un verre à une échelle qui peut aller de quelques dizaines à quelques milliers d'ångströms suivant la nature du système et les traitements thermiques qu'il a subis. La modification parallèle des propriétés physico-chimiques de tels systèmes peut être importante et quelquefois systématiquement recherchée. Ainsi, par exemple, l'inclusion d'une phase soluble à l'intérieur d'une autre insoluble explique la durabilité chimique des verres Pyrex".

Dans une étude consacrée à la résistance chimique des verres rendus hétérogènes par séparation de phases, par cristallisation et par incorporation de particules métalliques, YOUSSEFI (1980) a pu mettre en évidence l'influence des interfaces et des variations locales de composition. De la synthèse bibliographique relative à cet aspect, "il ressort que :

- d'une manière générale, la résistance chimique des verres non cristallisés est similaire ou supérieure à celle des "verres cristallisés" ;
- la résistance chimique des "verres cristallisés" contenant des cristaux de même composition chimique, varie notablement selon la texture, mais il faut toutefois préciser que la taille des cristaux ne détermine pas de façon absolue la résistance chimique".

2.1.4.- Autres facteurs

Ce sont les facteurs inhérents à l'expérimentation, en particulier la température, la pression, le temps, le degré d'agitation de la solution, le rapport v/s (volume de la solution altérante/surface du verre). Nous discuterons de l'influence de ces facteurs lors des chapitres consacrés aux altérations dans l'eau douce et en milieu océanique.

2 - 2 - LA MODELISATION DE L'ALTERATION

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'altération des verres dans différents milieux d'attaque (DOUGLAS et IZARD, 1949 ; RANA et DOUGLAS, 1961a, 1961b ; DAS et DOUGLAS, 1967 ; BOSKAY et al., 1968 ; DAS, 1969 ; WOOD et BLACHERE, 1978). L'essentiel des résultats obtenus par l'analyse des solutions, en particulier sur l'extraction des alcalins, amène à deux conclusions principales :

- pour des temps d'expérience courts, l'extraction des alcalins est proportionnelle à la racine carrée du temps ;
- pour des temps plus longs, elle devient linéaire en fonction du temps.

Ceci revient à dire que, dans un premier stade, le phénomène d'altération est contrôlé par un processus de diffusion à travers la couche qui se développe à la surface du verre, puis dans un deuxième stade, selon un régime quasi-stationnaire, par la diffusion qui se produirait au travers d'une couche d'épaisseur constante (avec ou sans recul de l'interface initial). C'est ce qui ressort de la relation empirique établie par DOUGLAS et IZARD (1949) :

$$Q = a \sqrt{t} + bt$$

Q = quantité d'alcalins dissous

t = temps

a et b = constantes empiriques qui se déduisent de l'expérience

Le premier terme de cette relation (c'est-à-dire $a\sqrt{t}$) caractérise le processus diffusif, tandis que le deuxième terme (bt) représente le régime stationnaire de la réaction.

Des corrélations avec les propriétés de surface de la couche altérée (par exemple, par la mesure de la conductivité électrique) ont par ailleurs été réalisées. On devine cependant les limites de ces modèles :

- tout d'abord, ils sont élaborés essentiellement en fonction des courbes d'extraction des alcalins à partir de verres binaires et ternaires ;
- si ces modèles envisagent la formation d'une couche lessivée superficielle, ils en ignorent la nature et les propriétés physiques (adhérence, porosité, tortuosité). Ces dernières conditionnent le passage en solution de toute ou partie de cette couche ;

- l'existence éventuelle de gradients complexes de concentration des éléments migrants à l'intérieur de la zone lessivée n'est pas prise en compte. Seuls sont envisagés formellement les gradients imposés par le modèle de diffusion retenu (gradients linéaires en conditions quasi-stationnaires).

Depuis quelques années, grâce au développement des méthodes d'analyse de surface des solides, les recherches se sont orientées vers la caractérisation des couches qui se développent à l'interface solide-solution et la détermination des gradients de concentration des éléments en fonction de la profondeur. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la sonde ionique (méthode SIMS), les spectroscopies AUGER, ESCA et infra-rouge par réflexion et la microscopie électronique à balayage. On a donc pu décrire l'interaction des verres silicatés et des solutions aqueuses en faisant référence à la seule structure de "l'épiderme" du verre altéré. A cet égard, nous prendrons comme référence les données de l'équipe des professeurs HENCH et HOLLOWAY de l'Université de GAINESVILLE (Floride, Etats-Unis). Les travaux de ces chercheurs ont porté sur l'altération de verres silicatés de compositions très diverses, notamment borés ou phosphatiques (HENCH et al., 1971 ; PANTANO et al., 1974 ; OGINO et al., 1980).

L'ensemble des modèles caractéristiques proposés par HENCH (1978 et 1982) est résumé dans la figure 1. Dans le cas du modèle I, la surface du verre se recouvre d'une mince couche hydratée (épaisseur inférieure à 50 Å). Aucun changement significatif de la composition de la surface ne se produit : la composition de la surface est la même que celle du verre en profondeur. Ce schéma s'applique par exemple à la silice vitreuse exposée à des solutions de pH neutre.

Dans le modèle II, il existe un film protecteur riche en silice du fait d'une désalcalinisation sélective de la surface du verre. Ce modèle correspond à un verre peu riche en alcalins. La durabilité chimique est bonne, surtout dans des solutions à pH < 9.

La caractéristique du modèle III est le développement d'une double couche protectrice à la surface du verre. L'ajout d'Al₂O₃ ou de P₂O₅ à la composition du verre a pour effet lors de l'altération, de former des couches SiO₂ - Al₂O₃ ou P₂O₅ - CaO recouvrant elles-mêmes une couche enrichie en silice. De tels verres présentent une bonne durabilité chimique du fait de cette double couche protectrice.

Le modèle IV, comme le modèle III, correspond à un enrichissement superficiel en silice. Cependant, la concentration en silice est insuffisante pour empêcher une attaque rapide par désalcalinisation ou dissolution du réseau vitreux. C'est le cas des verres binaires ou ternaires riches en alcalins et alcalino-terreux et des verres pauvres en silice. La durabilité chimique est médiocre.

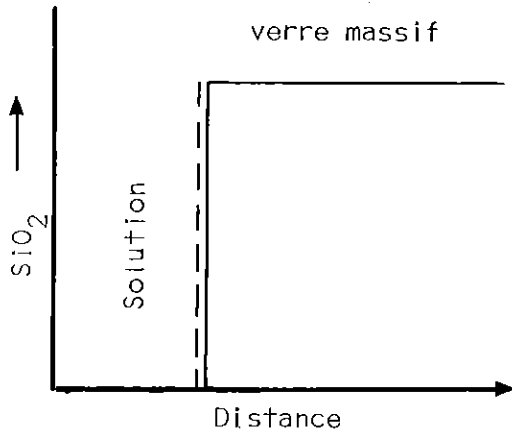
Dans le cas du modèle V, la dissolution est uniforme avec des pertes équivalentes d'alcalins et de silice. La composition de la surface est la même que celle du verre en profondeur. Par rapport au modèle I, on note une importante dissolution. Les verres silicatés exposés à des conditions de pH >9-10 tendent vers un tel comportement.

Au congrès de MONTPELLIER sur la Physique des Solides non-cristallins (juillet 1982), L.HENCH a proposé de subdiviser le modèle III en deux sous-ensembles IIIa et IIIb de manière à introduire d'éventuelles couches protectrices d'hydroxydes, telles que $Al(OH)_3$ par exemple, dont la présence modifie notablement la représentation du gradient de concentration de SiO_2 au travers de "l'épiderme" du verre altéré.

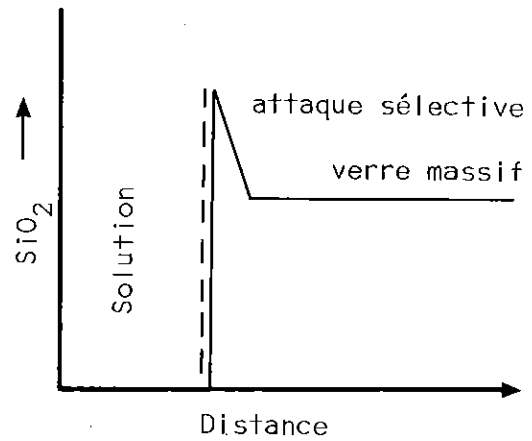
Enfin, pour être complet dans la description des modèles, une récente thèse portant sur l'étude de l'altération des verres phosphatiques à l'aide de la spectrométrie ESCA et de la sonde ionique (P. CARBONNEL-VADALA, 1982) a mis en évidence la formation d'une couche superficielle à l'intérieur de laquelle précipiterait de l'apatite. Le schéma réactionnel proposé est le suivant (figure 2) :

- le premier stade de l'interaction est caractérisé par la dissolution sélective du verre, conduisant au développement d'une couche superficielle de silice hydratée (a) ;
- dans une seconde étape, à la surface externe de la couche hydratée (données ESCA) et à l'intérieur de cette couche (données SIMS), on note la croissance d'un précipité de phosphate de calcium (b) ;
- enfin, il y a un recouvrement total de la surface par le phosphate de calcium (données ESCA) corrélativement à la progression du front d'hydratation du verre.

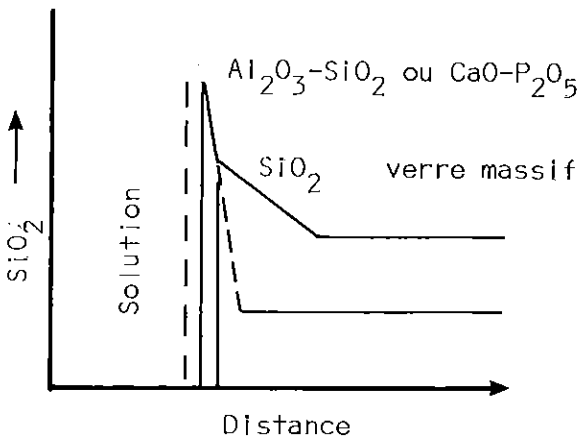
Modèle I : verre inerte



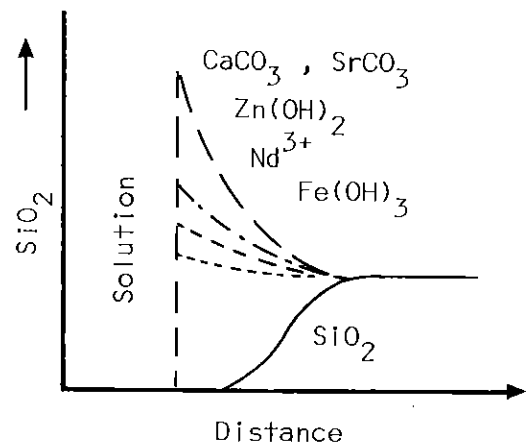
Modèle II : verre recouvert d'une couche protectrice



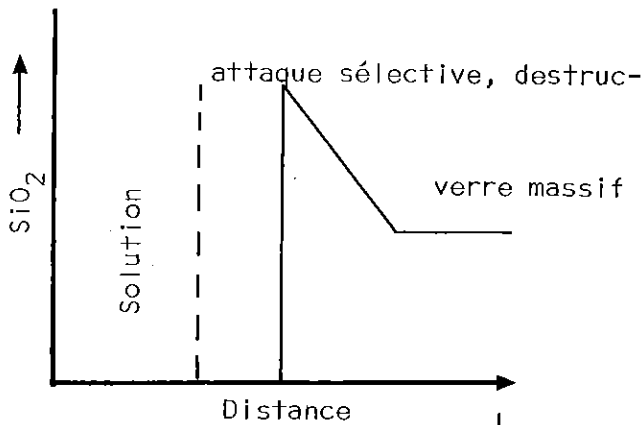
Modèle III_a : double couche protectrice



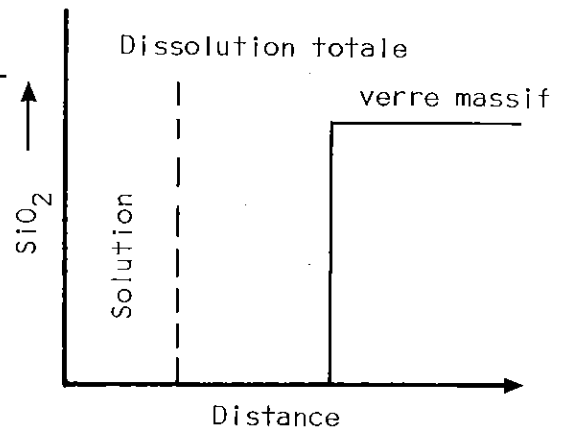
Modèle III_b : couches protectrices multiples



Modèle IV : couche non protectrice



Modèle V : verre soluble



--- : interface initial solide-solution

Figure 1 : les modèles de dissolution des verres silicatés, d'après HENCH (1982).

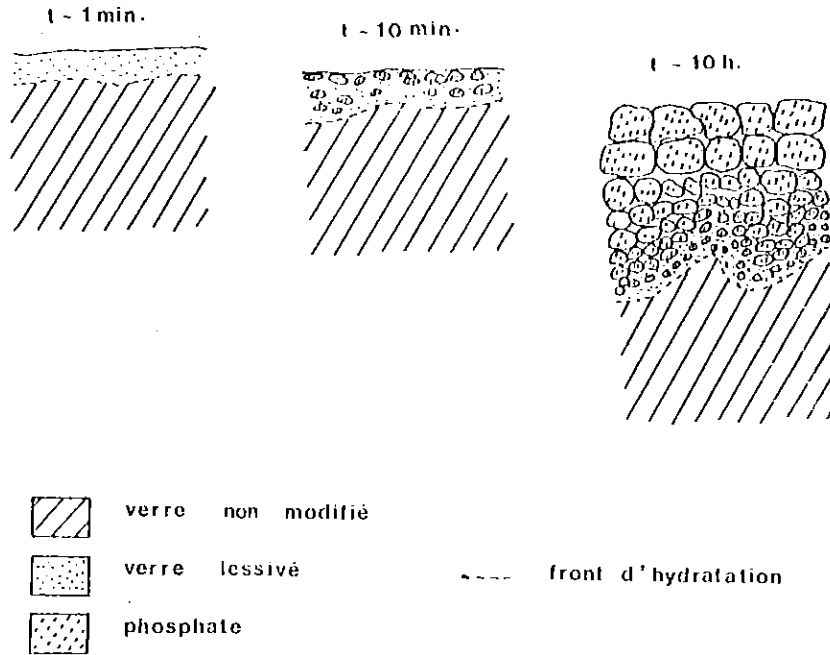


Figure 2 : Représentation schématique proposée pour les phénomènes de dissolution - précipitation de verres phosphatiques en présence de glycine, d'après P. CARBONNEL-VADALA (1982).

Il s'agirait dans ce dernier exemple d'un "modèle III" avec croissance de phases cristallisées dans la couche de verre lessivé. Des coupes à l'ultramicrotome ont récemment confirmé et précisé ce modèle en mettant en évidence la croissance de cristaux d'apatite selon des bandes régulièrement espacées, évoquant des anneaux de Liesegang.

D'une manière générale, l'altération des verres met en jeu les processus suivants : dissolution sélective, développement éventuel de couches lessivées plus ou moins protectrices, diffusion, nucléation-précipitation de phases à l'interface solide-solution ou dans la couche lessivée, dissolution non-sélective. Une étude cinétique plus approfondie, grâce à de nouvelles techniques (microsonde nucléaire par exemple) devrait permettre d'affiner l'enchaînement de ces processus et de perfectionner ces modèles.

CONCLUSION

En conclusion, de ce chapitre, nous soulignerons deux points essentiels :

- la microstructure des verres silicatés complexes reste encore mal connue, surtout s'ils ont été soumis à un certain vieillissement et coulés dans des conditions thermiques mal définies : c'est en particulier le cas des verres volcaniques naturels (PHILPOTTS, 1979). Nous avons donc choisi de travailler sur des verres synthétiques de composition voisine de celle de basaltes, d'andésites et rhyolites. Ces verres n'ont pas révélé de "structure" hétérogène à l'examen en microscopie électronique comme on peut le voir sur le cliché de la planche 11 .
- les conditions expérimentales, en particulier l'agitation et le renouvellement du milieu, jouent un rôle primordial sur la couche qui se développe à l'interface. Aussi avons nous choisi d'opérer dans des conditions expérimentales identiques, quel que soit le milieu envisagé. A cet égard, tous les essais ont été effectués en milieu non agité et non renouvelé et dans un même volume de solution (25 ml).

LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM LORS DE L'ALTERATION : ETUDE DE MODELES SIMPLIFIES

Dans le chapitre précédent, nous avons souligné les influences respectives de la composition du verre et de la solution altérante. Pour illustrer l'importance de ces paramètres, nous avons choisi d'étudier les transports de matière qui interviennent à petite échelle lors de la réaction en nous attachant plus particulièrement au comportement de l'aluminium.

Par référence à l'expérience des verriers, on sait que l'adjonction d'une faible quantité d'alumine (1 % ou moins) améliore notablement la résistance du verre à vitre à la corrosion. On peut admettre que l'aluminium se concentre à la surface du solide lors de la réaction soit par adsorption, soit par formation d'une couche protectrice de composition plus ou moins bien définie (HENCH et CLARK, 1978).

Le rôle que peut jouer l'aluminium sera illustré de deux manières :

- en fonction de sa teneur dans le verre ;
- en fonction de sa concentration dans les solutions altérantes.

Les méthodes d'analyse qui ont été mises en oeuvre pour étudier ces phénomènes sont la spectrométrie ESCA et la sonde ionique (SIMS). Les principaux résultats présentés ont été publiés par THOMASSIN et al. (1979) et TOURAY et al. (1980) ; ils sont le résultat d'une collaboration entre des chercheurs de l'Ecole des mines de NANCY (S. SCHERRER), de la Compagnie de Saint-Gobain (F. CHAMPOMIER et F. NAUDIN) et de l'Université d'ORLEANS (P. BAILLIF, J.C. TOURAY et J.H. THOMASSIN).

1. - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM DANS LE VERRE

1 - 1 - ETUDE PAR ESCA DE L'ENRICHISSEMENT SUPERFICIEL EN ALUMINIUM AU COURS DE L'ALTERATION

Pour mieux comprendre l'enrichissement superficiel en aluminium produit par simple interaction avec de l'eau initialement pure, nous avons procédé à une étude cinétique de l'altération de différents verres à teneur en Al_2O_3 comprise entre 0,35 % et 7 %. La composition de ces verres figure dans le tableau 3.

Tableau 3 - Composition des verres alumineux étudiés (données en pourcentages pondéraux)

Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	MgO
0,35	71,4	9,7	13,8	4,1
0,5	71,5	10	14	4
1	71	10	14	4
2	70	10	14	4
5	70	10	14	2
7	68	9	14	2

a) Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées à $90^\circ C \pm 2^\circ C$ dans des réacteurs d'acier gainés de téflon contenant 25ml d'eau permutée (pH 6,5 à $20^\circ C$). Le schéma du dispositif expérimental figure dans l'annexe I. Chaque échantillon a été immergé pendant des durées allant de quinze minutes à seize heures. Soulignons qu'à chaque expérience correspond un échantillon différent ; l'échantillon est constitué par une esquille de verre frais de manière à avoir une composition se rapprochant le plus de la composition globale du verre. Le rapport volume de la solution sur surface de l'esquille était voisin de 50 cm. A la fin de l'expérience, l'échantillon était rincé selon la méthode de BANCROFT et al. (1977 : plusieurs immersions dans l'eau douce) puis séché avant l'analyse par spectrométrie ESCA.

b) Résultats et discussion

Les données ESCA sont relatives à l'enregistrement des pics Na_{2s} , Al_{2p} , Si_{2p} , Mg_{2s} et Ca_{2p} . Les résultats obtenus sur les verres à 0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % et 7 % d' Al_2O_3 figurent dans les tableaux 4 à 8. Pour le verre float (0,35 %), nous n'avons étudié que les pics de l'aluminium, du silicium et de l'étain ; les résultats seront commentés ultérieurement .

Tableau 4 - Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 0,5 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C.

Temps	Ca/Si	Na/Si	Mg/Si	Al/Si
0 h	0,16	0,38	0,06	0,02
1/4 h	0,06	0,04	0,02	0,06
1/2 h	0,02	< 0,01	< 0,01	0,03
1 h	0,04	0,04	0,03	0,05
2 h	0,09	0,05	0,03	0,03
4 h	0,05	0,02	0,03	0,06
16 h	0,06	< 0,01	0,02	0,06

Tableau 5 - Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 1 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C.

Temps	Ca/Si	Na/Si	Mg/Si	Al/Si
0	0,15	0,39	0,06	0,01
1/4 h	0,07	0,04	< 0,01	0,06
1/2 h	0,04	0,04	< 0,01	0,05
1 h	0,16	0,05	0,04	0,09
2 h	0,14	0,06	0,05	0,05
4 h	0,04	0,05	0,02	0,04
16 h	0,03	< 0,01	< 0,01	0,06

Tableau 6 - Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 2 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C.

Temps	Ca/Si	Na/Si	Mg/Si	Al/Si
0	0,16	0,37	0,08	0,04
1/4 h	0,03	< 0,01	< 0,01	0,07
1/2 h	0,05	< 0,01	0,03	0,07
1 h	0,06	< 0,01	0,06	0,09
2 h	0,04	< 0,01	< 0,01	0,07
4 h	0,02	< 0,01	< 0,01	0,08
16 h	0,08	< 0,01	0,04	0,07

Tableau 7 - Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 5 % Al₂O₃ par l'eau douce à 90°C.

Temps	Ca/Si	Na/Si	Mg/Si	Al/Si
0	0,16	0,38	0,02	0,10
1/4 h	0,06	0,04	0,01	0,11
1/2 h	0,05	< 0,01	< 0,01	0,10
1 h	0,07	0,06	0,01	0,12
2 h	0,07	0,09	0,02	0,14
4 h	0,03	< 0,01	0,01	0,11
16 h	0,05	< 0,01	< 0,01	0,12

Tableau 8 - Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 7 % Al₂O₃ par l'eau douce à 90°C.

Temps	Ca/Si	Na/Si	Mg/Si	Al/Si
0	0,12	0,39	0,02	0,14
1/4 h	0,06	0,17	< 0,01	0,14
1/2 h	0,06	0,05	< 0,01	0,14
1 h	0,05	< 0,01	< 0,01	0,16
2 h	0,05	0,04	< 0,01	0,15
4 h	0,05	< 0,01	< 0,01	0,13
16 h	0,04	< 0,01	0,01	0,14

La lecture de ces tableaux amène aux constatations suivantes :

- dès le premier point d'expérience (1/4 d'heure) et pour toutes les autres échéances, le rapport Na/Si présente une décroissance très brutale, quel que soit le verre : ce fait caractérise donc une *désalcalinisation de la surface*.
- le comportement du magnésium est plus difficile à mettre en évidence car cet élément est présent en faible quantité. Les valeurs du rapport Mg/Si restent toujours voisins de la limite de détection de la méthode.
- en ce qui concerne le calcium, on note également une décroissance rapide du rapport Ca/Si, puis, après une légère remontée, une stabilisation à une valeur toujours plus faible que celle du rapport initial (sauf pour le verre à 7 % Al_2O_3). Ces fluctuations du rapport Ca/Si sont probablement à relier à l'incorporation de cet élément dans une couche superficielle.

Le fait le plus notable est l'enrichissement superficiel de la surface du verre en aluminium après altération. Nous avons représenté sur la figure 3 l'évolution du rapport atomique Al/Si (déterminé par ESCA) en fonction du temps. On peut remarquer qu'à l'échéance 16 heures, pour les verres dont les teneurs en Al_2O_3 varient de 0,35 % à 2 %, l'ensemble des valeurs du rapport Al/Si est proche de 0,07. Ce résultat suggère qu'après un recul plus ou moins important de l'interface initial un état d'équilibre avec la solution a été atteint, la couche superficielle ayant dans tous les cas même organisation et une composition voisine (TOURAY et al., 1980).

Pour les verres à 5 % et 7 % d' Al_2O_3 , le rapport est approximativement le double de la valeur précédente. Ce fait suggère l'existence d'une couche superficielle d'une autre composition et dont la nature reste à préciser. Pour comprendre le comportement des verres à forte teneur en Al_2O_3 , il est nécessaire de faire appel à la possibilité que présente cet élément de se mettre en site tétra ou hexacoordonné, c'est-à-dire en position de formateur ou de modificateur du réseau vitreux. En effet, le rayon de l'ion Al^{3+} est de 0,57 Å et le rapport $R_{\text{Al}^{3+}} / R_{\text{O}^{2-}}$ est 0,43. Selon SCHOLZE (1968) "la coordination dans $[\text{AlO}_4]$ est la même que dans $[\text{SiO}_4]$, et un ion Al^{3+} est effectivement capable d'entrer dans la structure vitreuse à la place d'un ion Si^{4+} . Mais il faut encore considérer le fait que ces deux cations possèdent des valences différentes : c'est par les ions alcalins qu'est atteint l'indispensable équilibre des valences (...). Mais si, dans les verres aluminosiliceux, le rapport molaire

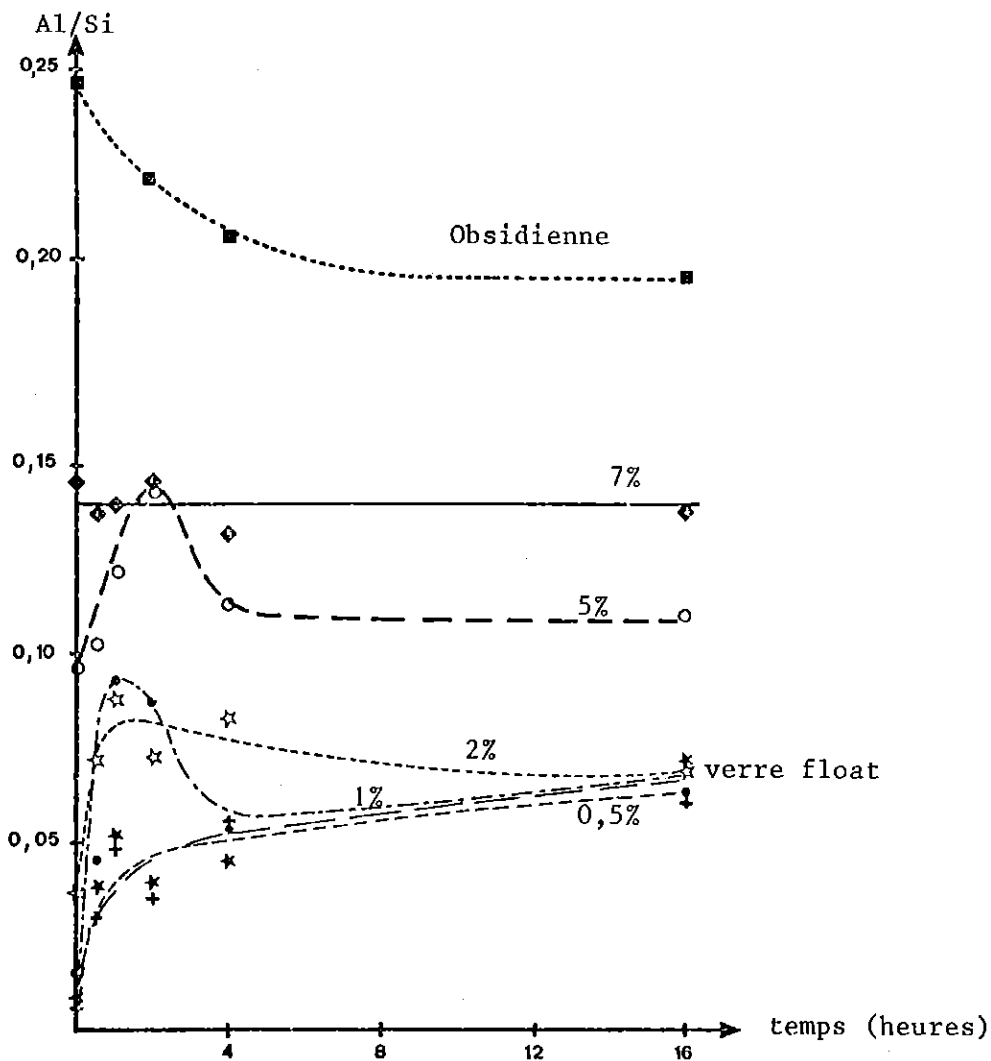


Figure 3 - Evolution du rapport atomique Al/Si (déterminé par ESCA) en fonction du temps d'altération des verres alumineux dans l'eau à 90°C.

R_2O / Al_2O_3 est inférieur à 1, il n'y a plus assez d'ions alcalins pour que l'équilibre valentiel soit satisfait lorsqu'ils adoptent la coordinance 4. Les ions Al^{3+} excédentaires adoptent alors la coordinance 6 sous forme de modificateurs, ce qui se remarque nettement sur certaines propriétés". Vis à vis de l'altération par l'eau douce, l'aluminium présente alors un comportement moins résiduel que le silicium : c'est ce que nous avons observé dans le cas de l'altération d'une obsidienne nettement plus riche en Al_2O_3 que les verres précédents (THOMASSIN et al., 1976 ; voir page 74).

Au total, ces données obtenues à partir de l'interaction eau douce-verres alumineux indiquent que, d'une part, la surface a tendance à se désalcaliniser et, d'autre part, il y a développement d'une couche superficielle riche en aluminium. Par référence aux modèles de HENCH définis dans le chapitre précédent, les verres à 0,35 % ; 0,5 % ; 1 % et 2 % d' Al_2O_3 se rattachent au modèle II et les verres à 5 % et 7 % d' Al_2O_3 au modèle III.

1 - 2 - MISE EN EVIDENCE DU PROFIL D'ALUMINIUM DANS LA COUCHE SUPERFICIELLE

La spectrométrie ESCA nous a permis de mettre en évidence un enrichissement superficiel en aluminium. Pour comprendre le processus d'altération, il est cependant nécessaire d'avoir des informations à plus grande profondeur dans l'épiderme du verre altéré. La sonde ionique (SIMS) permet la réalisation de profils de concentration sur des épaisseurs de plusieurs milliers d'angströms. Cependant elle permet difficilement l'analyse des atomes les plus proches de la surface (moins d'une vingtaine d'angströms).

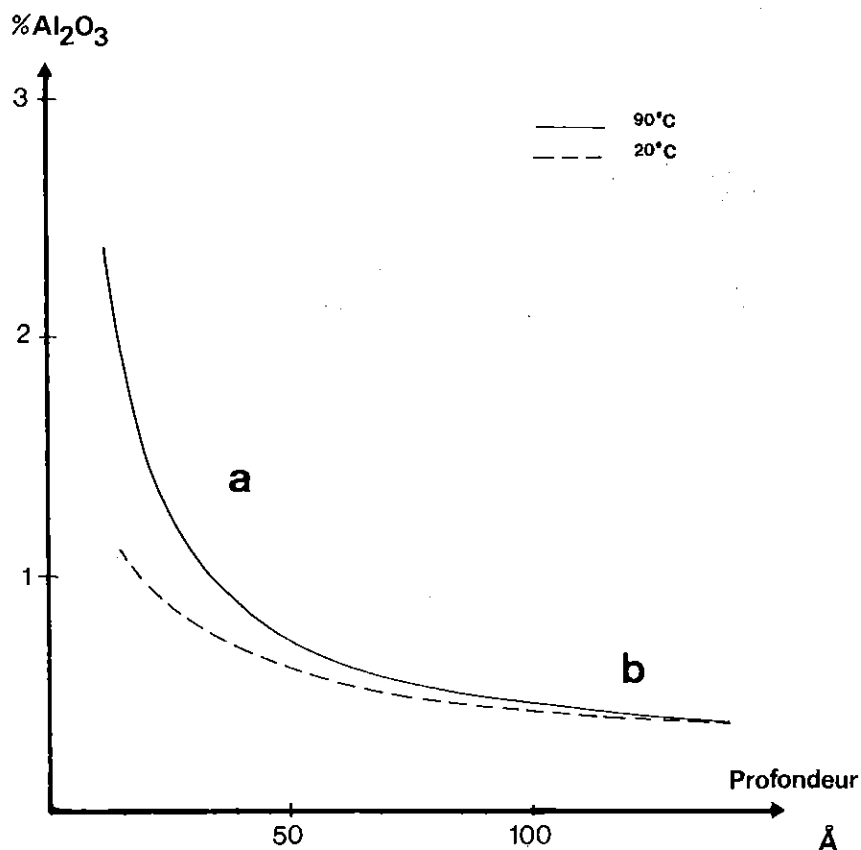
Pour tirer le meilleur parti de ces deux techniques d'analyse (ESCA et SIMS), on a choisi comme matériel d'étude des lames de verre flotté sur bain d'étain par un procédé industriel (verre 0,35% du tableau 3). Ce matériau présente deux caractéristiques remarquables :

- une excellente planéité permettant de procéder, même après corrosion, aux analyses à la sonde ionique et aux analyses ESCA à incidence variable ;
- un profil d'étain sur chacune des faces permettant ainsi d'apprécier le recul de l'interface initial après dissolution. Nous avons utilisé pour cette étude la face "atmosphère" qui présente un profil d'étain très abrupt pouvant servir à déterminer l'importance du recul de l'interface initial. On a admis que la présence de cet élément ne modifiait pas les mécanismes d'interaction verres-solutions aqueuses et que l'étain se comportait comme un élément "formateur" du verre et suivait le comportement du silicium.

Les expériences ont été réalisées de la même manière que précédemment (page 19). Les températures de l'eau étaient de 20°C et $90^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

a) Courbes de distribution de l'aluminium

Les données obtenues par la sonde ionique montrent que, quelle que soit la température, on constate un enrichissement plus ou moins important de la couche superficielle en aluminium.



a allure exponentielle

b raccordement à la composition à coeur

Figure 4 : Profils SIMS de l'aluminium après attaque dans l'eau à 20°C et 90°C, pendant 4 heures.

L'analyse des profils de la figure 4 fait ressortir deux parties :

- la première, d'allure exponentielle, concerne une zone allant de la surface à une profondeur de 40 Å ; c'est cette partie de la courbe qui caractérise l'enrichissement superficiel en aluminium qui est plus important à 90°C qu'à 20°C ;
- la deuxième partie correspond à un raccordement progressif à la composition à coeur du verre (0,35 % Al₂O₃).

L'allure exponentielle de ce gradient est compatible avec un mécanisme de diffusion à l'état stationnaire de l'aluminium, avec un recul de l'interface

initial à vitesse constante (THOMASSIN et al., 1979).

b) Profils de l'étain

L'hypothèse du recul de l'interface initial est confirmée par l'examen du profil de l'étain (figure 5), Bien que ces courbes soient représentées avec une échelle arbitraire (faute d'un étalonnage approprié), elles permettent cependant d'estimer le recul de l'interface initial.

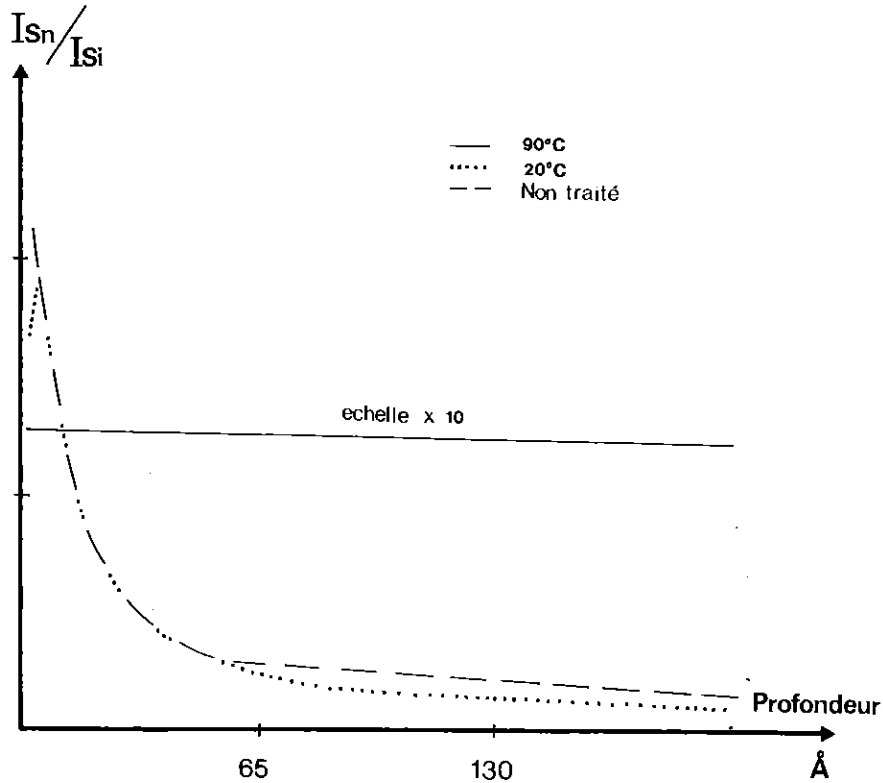


Figure 5 : Profils SIMS de l'étain après attaque dans l'eau pendant 4 heures.

Après quatre heures d'attaque à 20°C, on "rejoint" à une profondeur inférieure à 10 Å le profil mesuré sur le verre non altéré. Par contre, après quatre heures d'attaque à 90°C, les teneurs en étain sont extrêmement faibles ce qui indique un recul important de l'interface initial (probablement supérieur à 150 Å, valeur estimée sur le matériau initial pour une même concentration en étain).

c) Profils du silicium

Les profils du silicium révèlent en apparence des concentrations nettement plus importantes dans la zone superficielle que dans la masse du verre (figure 6).

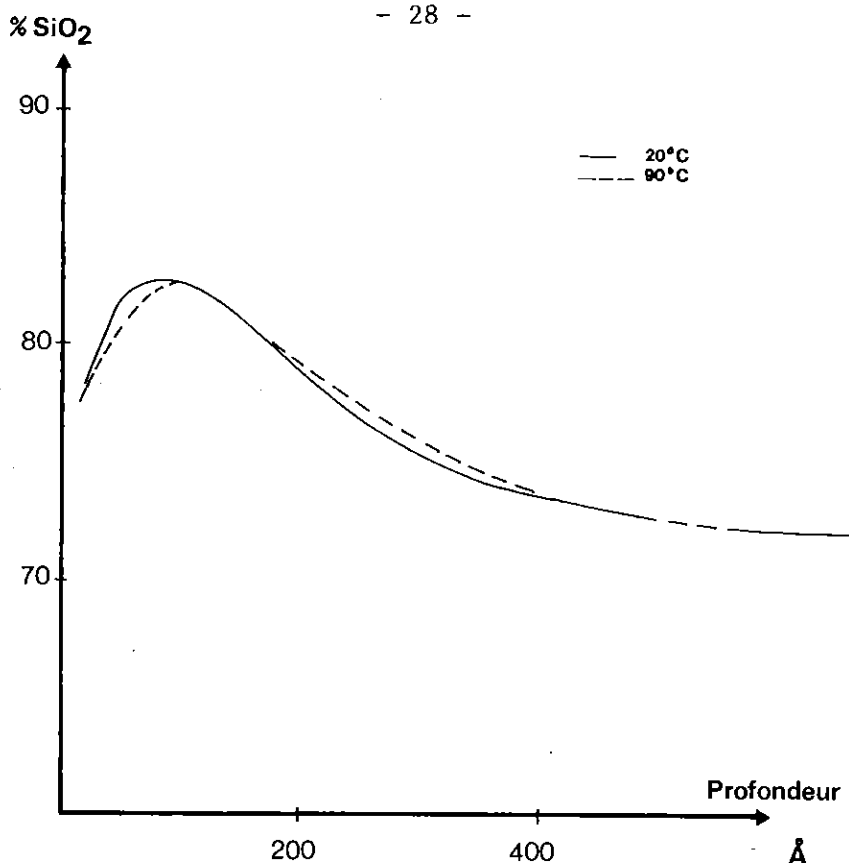


Figure 6 : Profils SIMS du silicium après attaque dans l'eau à 20°C et 90°C, pendant 4 heures.

Ces profils présentent une "bosse" vers une centaine d'angströms environ. On doit alors se demander si l'augmentation relative d'environ 20 % par rapport à la teneur en SiO₂ du verre sain est effective. En effet, on suppose explicitement que l'analyse des échantillons altérés est faite dans les mêmes conditions que celles réalisées pour l'établissement des courbes d'étalonnage. Selon toute vraisemblance, c'est l'hydratation superficielle qui est la cause, sur le plan quantitatif, des variations observées sur le début du profil du silicium. Cette hypothèse a été confirmée par des études relatives à des bioverres phosphatiques (CARBONNEL-VADALA, 1982 ; THOMASSIN et al., 1983, c) pour lesquels l'augmentation relative de l'intensité du signal du silicium peut atteindre 600 %.

D'ailleurs, en comparant les résultats obtenus à 20°C et à 90°C, on constate que le "pied" de la bosse est plus profond à 90°C. Comme il est raisonnable de penser que le verre ait été perturbé sur une profondeur plus grande à 90°C qu'à 20°C, on peut estimer que la bosse observée témoigne plus d'une augmentation de la vitesse de pulvérisation et/ou de la constante d'ionisation du silicium dans cette couche que d'une augmentation significative de la

concentration. Nous ferons donc l'hypothèse que la concentration volumique en silice varie peu dans la zone superficielle, le "pied de la bosse" représentant ainsi, avec une bonne approximation, la profondeur à laquelle le verre a été modifié par la solution aqueuse.

Corrélativement, si notre hypothèse est exacte, on peut penser que les gradients d'aluminium mesurés diffèrent des gradients réels. Cependant, l'existence d'une surconcentration superficielle en aluminium n'est pas un artefact puisqu'elle a été confirmée par ESCA (figure 3, page 24).

En conclusion de cette étude par la sonde ionique, on peut retenir que la réaction se traduit par un recul de l'interface initial, que l'hydratation du verre est plus profonde à des températures croissantes et que l'aluminium présente un gradient de concentration avec un enrichissement très net au voisinage de la surface.

1 - 3 - ESSAI D'UN MODELE D'ALTERATION DANS L'EAU

La combinaison de l'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes permet de proposer un schéma pour l'altération des matériaux de la famille du "verre à vitre", c'est-à-dire des verres siliceux sodo-calciques à faible teneur en Al_2O_3 .

La première étape est caractérisée par une dissolution sélective très rapide conduisant au lessivage du sodium sur une profondeur d'une centaine d'angströms en une demi-heure. On note également un départ moins rapide et plus irrégulier du calcium et du magnésium. Ces transports sont à rapporter à des échanges d'ions avec les H^+ de la solution amenant la formation d'un recouvrement silicique hydraté. Le développement de cette couche de silice hydratée aux propriétés très différentes de celles du verre se traduit par des modifications importantes dans les profils SIMS du silicium. Si l'on identifie front d'hydratation et pied de la bosse du silicium, on peut proposer une épaisseur de 300 Å pour la zone hydratée (expérience 4 heures à 20°C).

La dissolution du squelette silicique amenant le recul de l'interface initial se réalise plus lentement que la solubilisation de Na, Ca et Mg comme l'indiquent les comportements relatifs de ces trois éléments par rapport au silicium (données ESCA). L'aluminium qui est selon toute vraisemblance en position de formateur de réseau se trouve solubilisé en même temps que le silicium. Mais, si la mise en solution des modificateurs comme celle du silicium

est un phénomène irréversible, il n'en est pas de même pour l'aluminium. Cet élément présente systématiquement un enrichissement superficiel indiquant soit l'existence d'une couche alumineuse adsorbée, soit la présence d'un dépôt silico-alumineux. En outre, l'étude à la sonde ionique révèle un gradient de concentration de cet élément exponentiellement décroissant sur une profondeur de 50 Å environ. Une visualisation cinématique du recul de l'interface et de la formation de la couche alumineuse superficielle amène à penser, d'une part que le recul est fortement ralenti par la couche (cf figure 8), d'autre part que cette dernière, qui tend cependant à se dissoudre, se reforme continuellement.

2. - INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM DE LA SOLUTION ALTERANTE

Ayant introduit l'aluminium dans le système verre-solution à partir du verre, il était intéressant d'étudier également le comportement de cet élément en l'introduisant directement dans la solution. Nous avons également utilisé le verre flotté sur bain d'étain dont la teneur en Al est faible et qui permet la mise en oeuvre des techniques ESCA avec incidence variable du faisceau de rayons X et SIMS.

Les expériences ont été effectuées dans les conditions précédemment décrites, pendant une durée de quatre heures, à 20°C et 90°C \pm 2°C. Les solutions utilisées renfermaient 2 ppm et 100 ppm d'aluminium introduits sous la forme d'AlCl₃. Les pH étaient acides, respectivement 4,2 et 3,7. Après réaction, l'échantillon a été rincé à l'eau (trois à quatre immersions successives selon la méthode de BANCROFT et al. (1977) avant séchage.

2 - 1 - DONNEES SIMS

a) Profils de l'aluminium

Les différents profils de l'aluminium sont reportés sur la figure 7. On constate que les teneurs en aluminium sont beaucoup plus importantes que lors des traitements du même verre par l'eau pure.

L'allure de ces profils peut être directement reliée à la concentration de la solution et à la température d'expérience :

- la concentration superficielle et le profil en profondeur sont toujours plus importants dans le cas de la solution à 2 ppm ;
- pour une même concentration, les teneurs en aluminium sont plus importantes à 90°C qu'à 20°C.

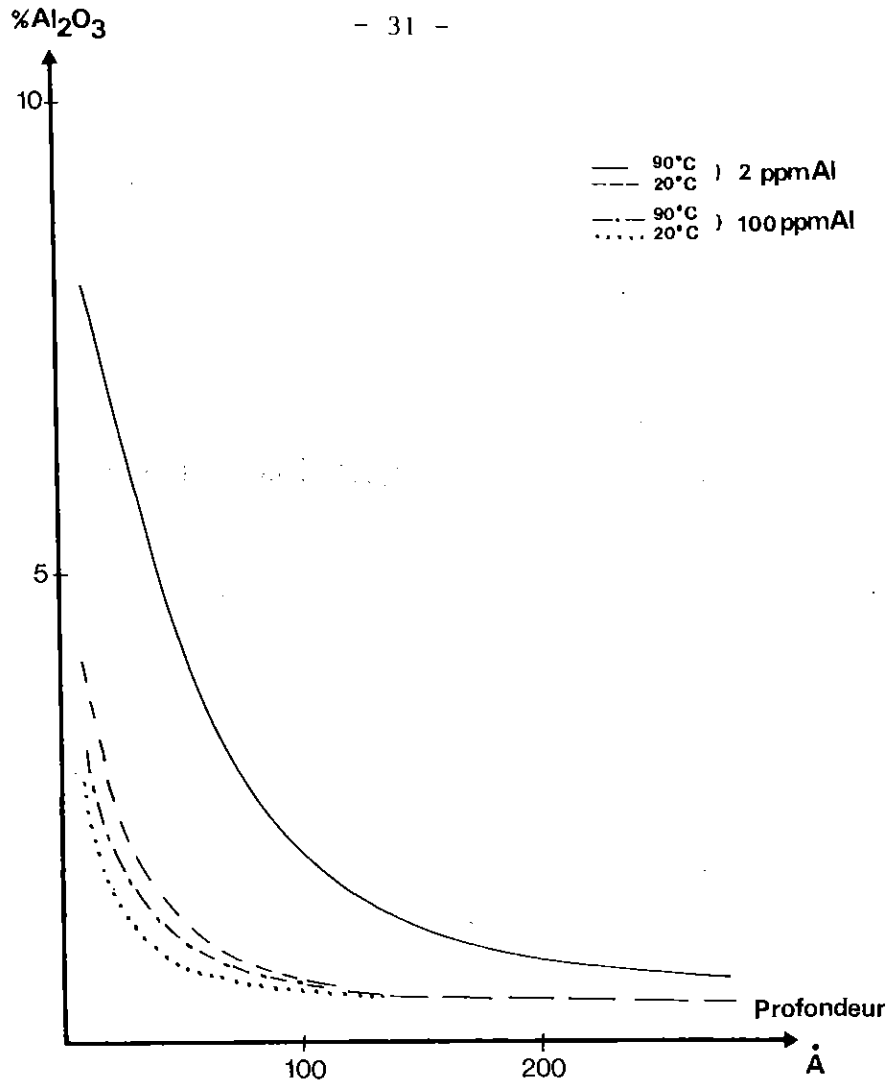


Figure 7 : Profils SIMS de l'aluminium après corrosion par des solutions diluées d' AlCl_3 à 20°C et 90°C, pendant 4 heures.

Notons toutefois que, pour les échantillons traités à 2 ppm, la reproductivité des profils n'est pas bonne sur un même échantillon, particulièrement à 90°C, et l'on peut suspecter la présence d'un précipité discontinu dont la nature n'a malheureusement pas pu être déterminée. Cependant, à titre de comparaison, il est intéressant de noter que GARCIA-HERNANDEZ (1981) a montré qu'il existait plusieurs étapes successives lors de la réaction à 25°C entre silice amorphe et une solution contenant 2ppm d'aluminium, conduisant à la nucléation d'une phase montmorillonitique.

b) Profils de l'étain

De manière à obtenir la meilleure précision possible sur les profondeurs d'analyse, les profils de l'étain ont été relevés en signal fixe. Les résultats sont représentés avec une normalisation par rapport à la teneur en étain mesurée en profondeur (au-delà de 150 à 300 Å), où ce signal reste constant. La

figure 8 montre d'importantes variations du recul de l'interface initial.

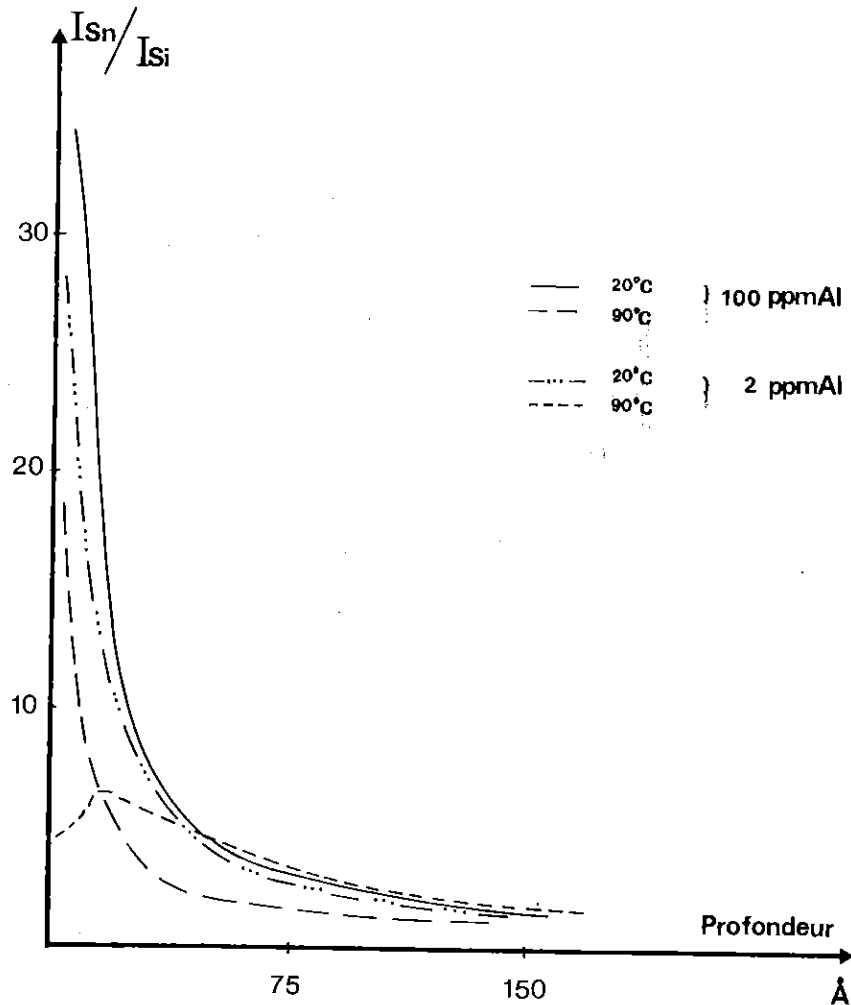


Figure 8 : Profils SIMS de l'étain après corrosion par des solutions diluées d' AlCl_3 à 20°C et 90°C, pendant 4 heures.

Les profils mesurés à 20°C en présence de 2 ppm et 100 ppm d'aluminium sont très comparables à ceux obtenus sur le verre non altéré ou altéré dans l'eau pure (position en profondeur du pied du profil vers 80 - 100 Å).

Par contre, à 90°C, on constate un net recul de l'interface initial. On observe, en particulier pour les expériences réalisées en présence de 2 ppm d'aluminium, une chute importante du signal de l'étain. Cette chute nous semble significative d'une abrasion notable et d'une modification de la forme générale du profil.

c) Profils du silicium

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 9. Comme pour les expériences effectuées en présence d'eau pure, les débuts de profils montrent

en apparence une augmentation des teneurs avec la profondeur. On considère donc que l'existence d'un gradient de concentration n'est qu'apparente et traduit simplement l'hydratation du verre.

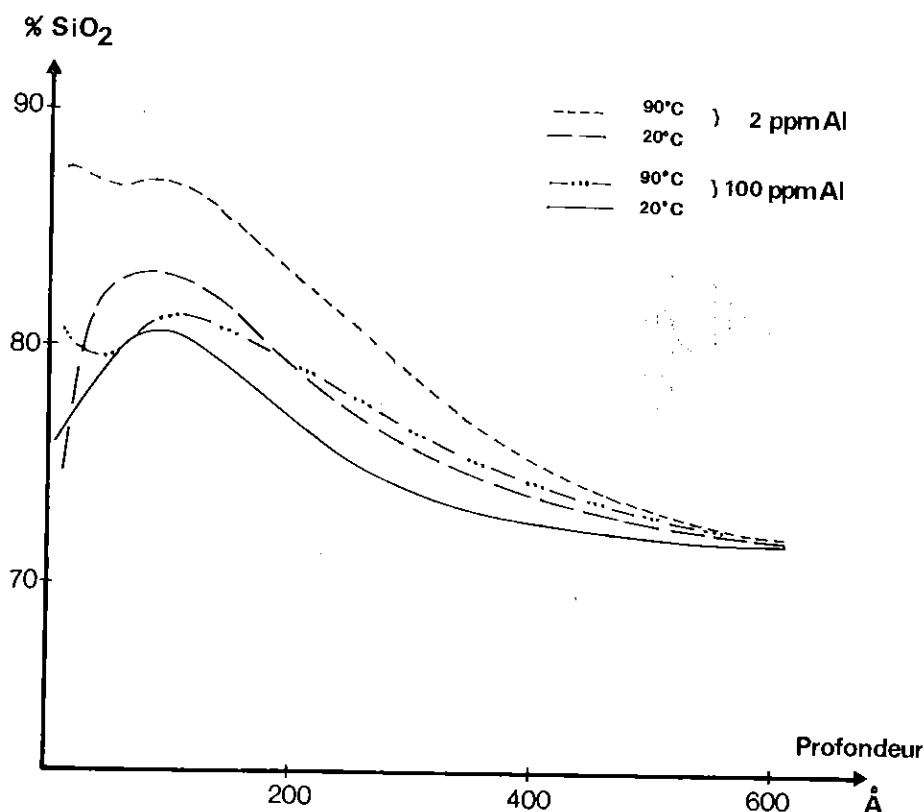


Figure 9 : Profils SIMS du silicium après corrosion par des solutions diluées d' AlCl_3 à 20°C et 90°C , pendant 4 heures.

Enfin, on constate qu'en présence de 100 ppm d'aluminium, le pied du pic de silicium se situe vers 300 \AA , alors qu'il se situe vers 500 \AA pour 2 ppm. Ce résultat laisse penser que l'interaction avec la solution aqueuse a été plus importante dans le second cas, ce qui est en bon accord avec le plus fort recul de l'interface initial révélé par les profils de l'étain.

2 - 2 - DONNEES ESCA

Afin de mettre en évidence un enrichissement superficiel en aluminium, les résultats ont été obtenus à deux incidences différentes ($\pi/8$ et $3\pi/8$; voir annexe II). L'interprétation qualitative des résultats a été effectuée en discutant successivement :

- la valeur absolue du rapport $(\text{Sn}/\text{Si})_{\pi/8}$, qui sera d'autant plus faible que le recul de l'interface aura été important (ceci suppose que la "couche de contamination superficielle en carbone" est restée constante d'une expérience à l'autre) ;

- les valeurs des rapports :

$$R = (Al/Si)_{\pi/8} / (Al/Si)_{3\pi/8}$$

$$\text{et } R' = (Sn/Si)_{\pi/8} / (Sn/Si)_{3\pi/8}$$

qui ne supposent aucune hypothèse particulière sur l'épaisseur de la "couche de contamination" et permettent de souligner un enrichissement superficiel ou un appauvrissement en aluminium ou en étain. En effet, un calcul trigonométrique simple montre qu'à l'incidence $3\pi/8$ la profondeur d'analyse est 2,4 fois plus faible qu'à l'incidence $\pi/8$ ($\cos \pi/8 / \cos 3\pi/8 = 2,4$).

Les résultats sont reportés dans le tableau 9 .

Tableau 9 - Valeurs des rapports R et R' après attaque des verres flottés (face atmosphère) par l'eau et par des solutions diluées d'AlCl₃ à 20°C et 90°C

Expériences \ Rapports ESCA	(Al/Si) _{π/8}	(Al/Si) _{3π/8}	(Sn/Si) _{π/8}	(Sn/Si) _{3π/8}	R	R'
H ₂ O 90° C, 1 H	0,024	0,033	0,07	0,08	0,72	0,9
H ₂ O 90°C, 4 H	0,04	0,06	0,025	0,022	0,67	1
H ₂ O 90°C, 16 H	0,037	0,07	0,02	0,02	0,56	1
20°C Al 2 ppm	0,095	0,14	0,145	0,136	0,08	1
20°C Al 100 ppm	0,07	0,16	0,132	0,04	0,44	3
20°C Al 2 ppm	0,12	0,13	0,96	0,02	0,9	5
20°C Al 100 ppm	0,99	0,14	0,11	0,02	0,64	5
90°C Al 100 ppm	0,09	0,175	0,103	0,05	0,51	2
90°C Al 2ppm	0,64	1,12	0,125	0,02	0,57	6

Ils confirment les résultats SIMS, en précisant :

- un recul notable de l'interface initial lors des attaques à 90°C dans l'eau pure et, corrélativement, un enrichissement superficiel en aluminium ;
- un "effet protecteur" dû à l'introduction de traces d'aluminium

dans les solutions d'attaque qui se manifeste par :

- + un recul peu sensible de l'interface initial (rapports $R' \gg 1$) ;
- + un enrichissement superficiel très notable en aluminium ($R \ll 1$) ;
- un entraînement superficiel de l'aluminium, maximum lors des essais à 2 ppm. La reproductibilité des expériences est toutefois médiocre (présence de précipités alumineux mis en évidence par microscopie à balayage). L'existence d'un tel précipité dans les solutions à 2 ppm Al pourrait surprendre alors qu'il n'est pas observé dans les solutions à 100 ppm Al. On doit cependant rappeler que le pH initial de ces solutions est différent (4,2 pour les solutions à 2 ppm et 3,7 pour les solutions à 100 ppm).

2 - 3 - INTERPRETATIONS

Il est possible, en modélisant la couche superficielle, d'affiner la connaissance de sa composition (sur une épaisseur de 0 à 20 Å).

En effet, les profils SIMS fournissent, dans cette zone, des informations qui ne sont probablement pas quantitatives. L'influence possible de l'hydratation du verre sur l'allure des profils a déjà été soulignée lors de l'interprétation des profils de Si. Il est certain que c'est au voisinage de l'interface que ces effets sont les plus notables : tout le problème consiste donc à savoir à partir de quelle profondeur les perturbations, dues à l'hydratation du verre, peuvent être négligées.

Une manière d'aborder ce problème consiste à supposer exacts les profils en profondeur et à leur superposer, sur une épaisseur ajustable, un profil de composition différent, de telle sorte qu'il soit possible d'intégrer la composition définie par les résultats ESCA.

Une telle démarche suppose l'élaboration d'un modèle décrivant la structure de "l'épiderme" du verre altéré. Physiquement, celui-ci pourrait être décrit, soit comme un précipité continu, soit comme le résultat d'une transformation du verre in situ, soit comme une combinaison des deux. Sans choisir entre ces hypothèses, on peut cependant définir un modèle en terme de profils de concentration. Les caractéristiques de ce modèle sont données dans les figures 10a, b et c.

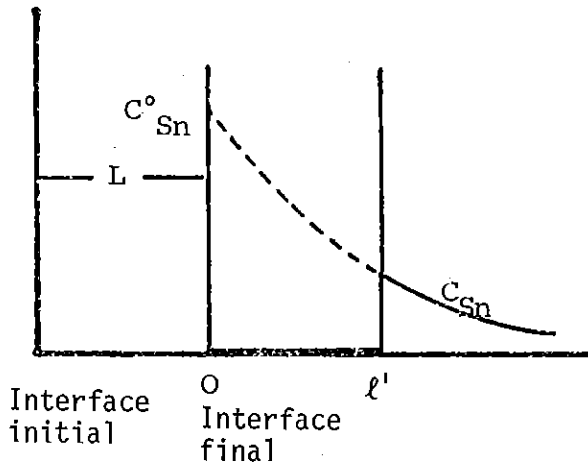
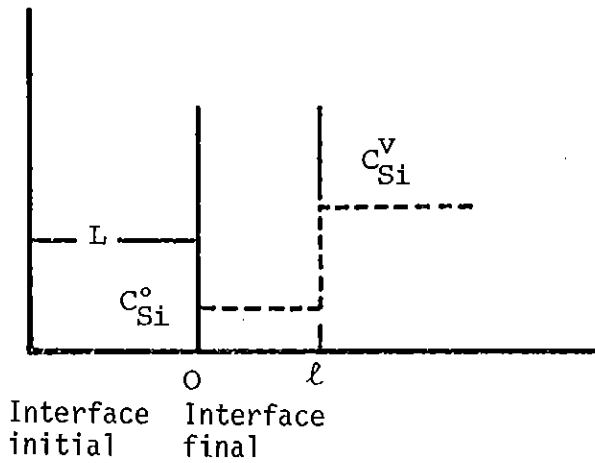


Figure 10 a

$$C_{Sn} = 0, \text{ pour } 0 < x < l'$$

$$C_{Sn} = C_{Sn}^0 e^{-0,061 x}, \text{ pour } x > l'$$

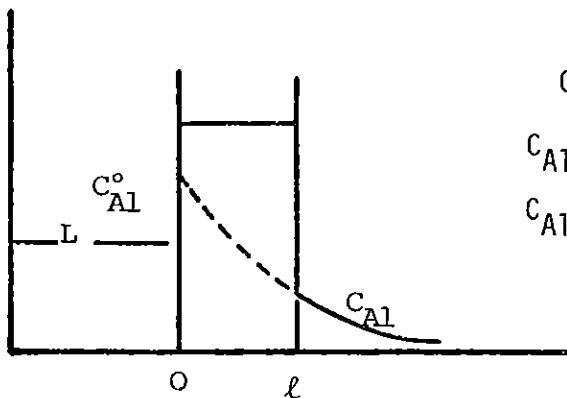
Figure 10 b



$$C_{Si} = C_{Si}^0 = \frac{C_{Si}^V}{m+1}, \text{ pour } 0 < x < l$$

$$C_{Si} = C_{Si}^V = 0,03 \text{ M.cm}^3 \text{ pour } x > l$$

Figure 10 c



$$C_{Al} = C_{Al}^0 \text{ pour } 0 < x < l$$

$$C_{Al} = 0,046 e^{-0,016 x} \text{ (2ppm-90°C)}$$

$$C_{Al} = 0,023 e^{-0,035 x} \text{ (100ppm-90°C)}$$

en M.cm^{-3}
pour $x > l$

Figure 10 : Modèles de gradient de concentration pour Sn, Si et Al permettant l'ajustement des données SIMS et ESCA.

Afin d'obtenir une interprétation quantitative, la démarche a consisté à superposer aux profils SIMS des épaisseurs variables de couches à composition constante et à calculer les valeurs de R et R' correspondantes puis à les comparer aux valeurs expérimentales.

a) Cas de l'étain

De manière à encadrer au mieux la réalité, le calcul de

$R = \frac{(Sn_{3d}^{5/2} / Si_{2p})_{\pi/8}}{(Sn_{3d}^{5/2} / Si_{2p})_{3\pi/8}}$ a été fait en envisageant deux cas extrêmes : d'une part en utilisant les données de la sonde ionique, d'autre part en supposant le profil de l'étain plat.

Le signal ESCA de l'étain a été calculé à partir des données fournies par la sonde ionique.

$$C_{Sn} = C_{Sn}^0 e^{-0,061 x}$$

$$I_{Sn} = A(\theta) \sigma_{Sn} K_{Sn} \int_{\lambda}^{\infty} C_{Sn}^0 e^{-0,061 x} e^{-x/\lambda_{Sn}} dx \cdot e^{-d/\lambda'_{Sn}}$$

K_{Sn} : facteur d'appareil pour l'étain,

$-d/\lambda'_{Sn}$: facteur d'atténuation due à la couche de contamination d'épaisseur d.

λ'_{Sn} : libre parcours moyen dans cette même couche

$$I_{Sn}(\theta) = A'(\theta) \sigma_{Sn} K_{Sn} \frac{\lambda_{Sn} e^{-0,061 \ell'}}{1 + 0,061 \lambda_{Sn}} e^{-\ell'/\lambda_{Sn}} e^{-d/\lambda'_{Sn}}$$

$$\rho'(\theta) = \frac{I_{Sn}(\theta)}{I_{Si}(\theta)} = \frac{\sigma_{Sn} K_{Sn} \lambda_{Sn} e^{-0,061 \ell'}}{\sigma_{Si} K_{Si} \lambda_{Si} (1 + 0,061 \lambda_{Sn})} \frac{e^{-\ell'/\lambda_{Sn}} e^{-d/\lambda'_{Sn}}}{1 + m e^{-\ell'/\lambda_{Si}} e^{-d/\lambda'_{Si}}}$$

En posant $\Lambda = \lambda \cos \theta$ (θ = normale à l'échantillon, direction d'émission des électrons et $R' = \rho'(\theta_1) / \rho'(\theta_2)$), on obtient :

$$R' = \frac{e^{-\ell'/\Lambda_{Sn} \cos \theta_1} (1 + 0,061 \Lambda_{Sn} \cos \theta_2) (1 + m e^{-\ell'/\Lambda_{Si} \cos \theta_2}) e^{-\frac{d}{\cos \theta_1} (\frac{1}{\Lambda'_{Sn}} - \frac{1}{\Lambda'_{Si}})}}{e^{-\ell'/\Lambda_{Sn} \cos \theta_2} (1 + 0,061 \Lambda_{Si} \cos \theta_1) (1 + m e^{-\ell'/\Lambda_{Si} \cos \theta_1}) e^{-\frac{d}{\cos \theta_2} (\frac{1}{\Lambda'_{Sn}} - \frac{1}{\Lambda'_{Si}})}}$$

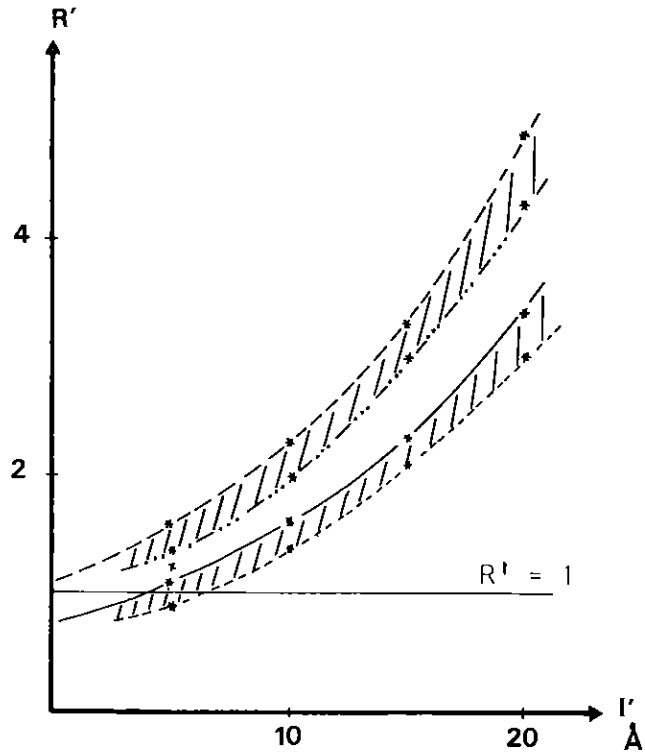
Dans le cas d'un profil plat de l'étain, l'expression de R' se simplifie :

$$R' = \frac{e^{-\ell'/\Lambda_{Sn} \cos \theta_1} (1 + M e^{-\ell'/\Lambda_{Si} \cos \theta_2}) e^{-\frac{d}{\cos \theta_1} (\frac{1}{\Lambda'_{Sn}} - \frac{1}{\Lambda'_{Si}})}}{e^{-\ell'/\Lambda_{Sn} \cos \theta_2} (1 + m e^{-\ell'/\Lambda_{Si} \cos \theta_1}) e^{-\frac{d}{\cos \theta_2} (\frac{1}{\Lambda'_{Sn}} - \frac{1}{\Lambda'_{Si}})}}$$

Pour calculer R' dans les deux cas, nous avons pris :

$$\Lambda_{Si} = \Lambda'_{Si} = 25 \text{ \AA} ; \Lambda_{Sn} = \Lambda'_{Sn} = 20 \text{ \AA} ; d = 5 \text{ \AA}$$

Les courbes correspondantes pour $m = 0$ et pour $m = 1$, $\ell = 5$ sont reportées figure 11



profil de l'étain supposé plat $\left\{ \begin{array}{l} \text{---} m=0 \\ \text{-...-} m=1 \end{array} \right.$
 profil de l'étain d'après les données SIMS $\left\{ \begin{array}{l} \text{—} m=0 \\ \text{---} m=1 \end{array} \right.$

Figure 11 : Relation entre le rapport R' et l'épaisseur ℓ' d'une couche appauvrie en étain.

On voit que, quel que soit l'ajustement des paramètres, il est nécessaire de supposer un appauvrissement superficiel en étain (d'une dizaine d'angströms au moins) pour obtenir des valeurs de R' supérieures à 1 (tableau 9).

b) Cas de l'aluminium

En raisonnant de façon similaire au cas de l'étain, on superpose des couches enrichies en aluminium et d'épaisseur déterminée aux profils SIMS d'équation connue en profondeur. Pour réaliser un tel modèle, il faut donc faire coïncider au mieux les données superficielles obtenues par ESCA (valeurs R du tableau 9) et le profil SIMS de l'aluminium.

Le calcul de $R \left(\text{Al}_{2p} / \text{Si}_{2p} \right)_{\pi/8} / \left(\text{Al}_{2p} / \text{Si}_{2p} \right)_{3\pi/8}$ a été fait de la manière suivante :

Les énergies cinétiques des électrons Al_{2p} et Si_{2p} étant voisines, on peut :

- négliger la couche de contamination en carbone,
- prendre le même libre parcours moyen $\Lambda_{\text{Si}} = \Lambda_{\text{Al}} = \Lambda$,
- prendre le même facteur de transmission de l'analyseur : $K_{\text{Si}} = K_{\text{Al}} = K$

Posons $\Lambda = \lambda / \cos \theta$, $\theta =$ (normale à l'échantillon, direction d'émission des électrons)

Signal ESCA de l'aluminium :

$$I_{\text{Al}} = I_{\text{Al}}^1 + I_{\text{Al}}^2$$

I_{Al}^1 = signal correspondant à l'enrichissement superficiel en aluminium,

I_{Al}^2 = signal ESCA calculé à partir des données du SIMS (profil n°2 ; 90°C, 2ppm).

$$I_{\text{Al}}^1(\theta) = A(\theta) \sigma_{\text{Al}} k \int_0^{\ell} C_{\text{Al}}^0 e^{-x/\lambda} dx.$$

$$I_{\text{Al}}^2(\theta) = A(\theta) \sigma_{\text{Al}} k \int_{\ell}^{\infty} 0,046 e^{-0,016 x} e^{-x/\lambda} dx.$$

σ_{Al} : section efficace de photoionisation

$A(\theta)$: constante expérimentale incluant : surface analysée, flux de rayons X, coefficient de rugosité

$$I_{\text{Al}}(\theta) = A(\theta) \sigma_{\text{Al}} k \left\{ \lambda C_{\text{Al}}^0 (1 - e^{-\ell/\lambda}) + \frac{0,0046 \lambda e^{-0,016 \ell}}{1 + 0,016 \lambda} \right\}$$

Signal ESCA du silicium

$$I_{\text{Si}} = I_{\text{Si}}^1 + I_{\text{Si}}^2$$

I_{Si}^1 = signal correspondant à la couche modifiée,

I_{Si}^2 = signal donné par le verre sous-jacent,

$$I_{\text{Si}}^1(\theta) = A(\theta) \sigma_{\text{Si}} K \int_0^{\ell} C_{\text{Si}}^0 e^{-x/\lambda} dx$$

$$I_{\text{Si}}^2(\theta) = A(\theta) \sigma_{\text{Si}} K \int_{\ell}^{\infty} C_{\text{Si}}^v e^{-x/\lambda} dx$$

C_{Si}^v : concentration du silicium dans le verre ($0,03 \text{ M.cm}^{-3}$)

Posons, $C_{Si}^V = (m + 1) C_{Si}^0$

$I_{Si}(\theta) = A(\theta) \sigma_{Si} K (1+m e^{-\ell/\lambda})$

Pour une incidence donnée, la valeur du rapport des intensités des signaux ESCA est la suivante :

$$\rho(\theta) = \frac{I_{Al}(\theta)}{I_{Si}(\theta)} = \frac{\sigma_{Al} \{ C_{Al}^0 (1 - e^{-\ell/\lambda}) + \frac{0,0046}{10,016} e^{-0,016 \frac{\ell}{\lambda}} \}}{\sigma_{Si} C_{Si}^0 (1 + m e^{-\ell/\lambda})}$$

D'où il vient, pour les deux incidences étudiées ($\pi/8$ et $\theta_2 = 3\pi/8$), le rapport R :

$$R = \frac{\rho(\theta_1)}{\rho(\theta_2)} = \frac{C_{Al}^0 (1 - e^{-\ell/\lambda \cos\theta_1}) + \frac{0,0046 e^{-0,016 \frac{\ell}{\lambda \cos\theta_1}}}{10,016 \lambda \cos\theta_1}}{C_{Al}^0 (1 - e^{-\ell/\lambda \cos\theta_2}) + \frac{0,0046 e^{-0,016 \frac{\ell}{\lambda \cos\theta_2}}}{1 + 0,016 \lambda \cos\theta_2}} \times \frac{1 + m e^{-\ell/\lambda \cos\theta_2}}{1 + m e^{-\ell/\lambda \cos\theta_1}}$$

En fixant R et m, on peut déduire $C_{Al}^0 = f(1)$, c'est-à-dire faire une hypothèse sur l'épaisseur et la concentration de la couche alumineuse superficielle. Les résultats reportés sur les figures 12a et b ont été obtenus en prenant une valeur moyenne de R égale à 0,6 (cf tableau 9). On calcule ainsi pour diverses valeurs de C_{Si} (m = 0, 1, 2) la valeur correspondante de C_{Al} en $M \text{ cm}^{-3}$.

Pour que la concentration superficielle en aluminium ne soit pas supérieure à celle indiquée par les profils SIMS, il est nécessaire de considérer que la concentration volumique en silicium dans l'épiderme du verre altéré ait une valeur très faible (m=2, c'est-à-dire $C_{Si}^0 = 0,001 M \text{ cm}^{-3}$). On est donc conduit à l'hypothèse de l'existence d'une couche très superficielle nettement enrichie en aluminium (5 à 10 Å).

2 - 4 - ESSAI D'UN MODELE D'ALTERATION DANS UNE SOLUTION DILUEE D'ALUMINIUM

Les différentes étapes semblent les mêmes que celles qui ont été décrites après altération dans l'eau avec toutefois un recul de l'interface initial plus faible (pic de l'étain bien visible sur les spectres ESCA). L'aluminium concentré en surface provient de la solution : les profils SIMS de l'étain confirment cette conclusion et montrent que le recul a été le plus faible dans les solutions à 100 ppm.

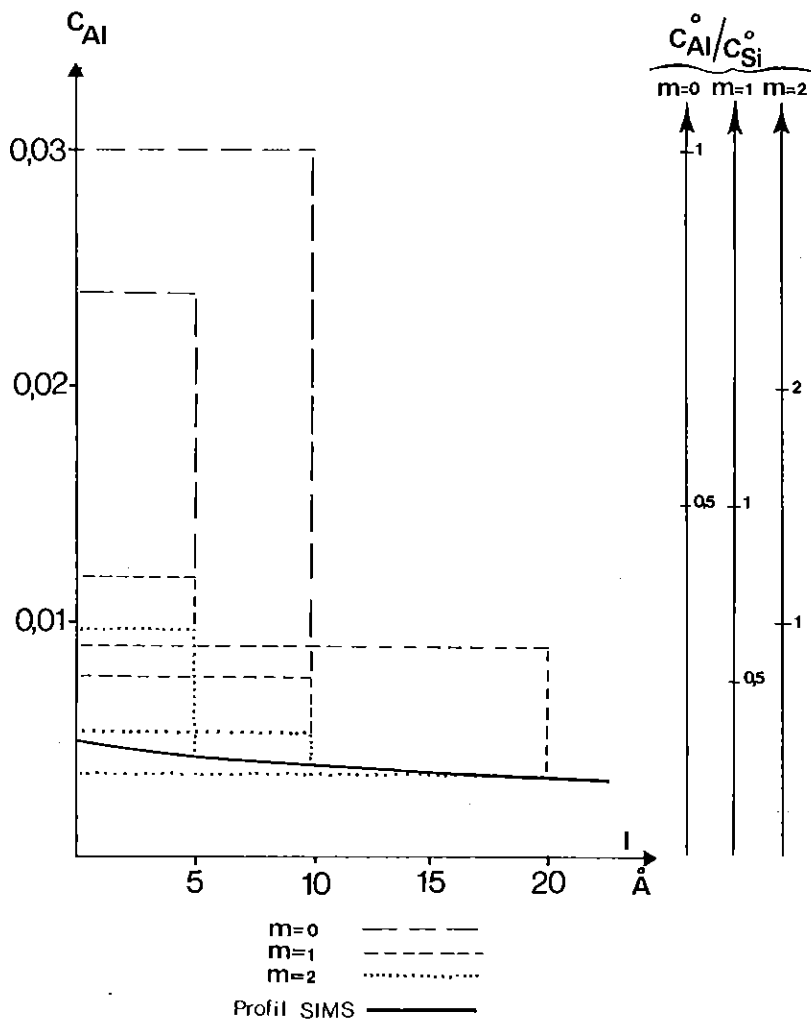
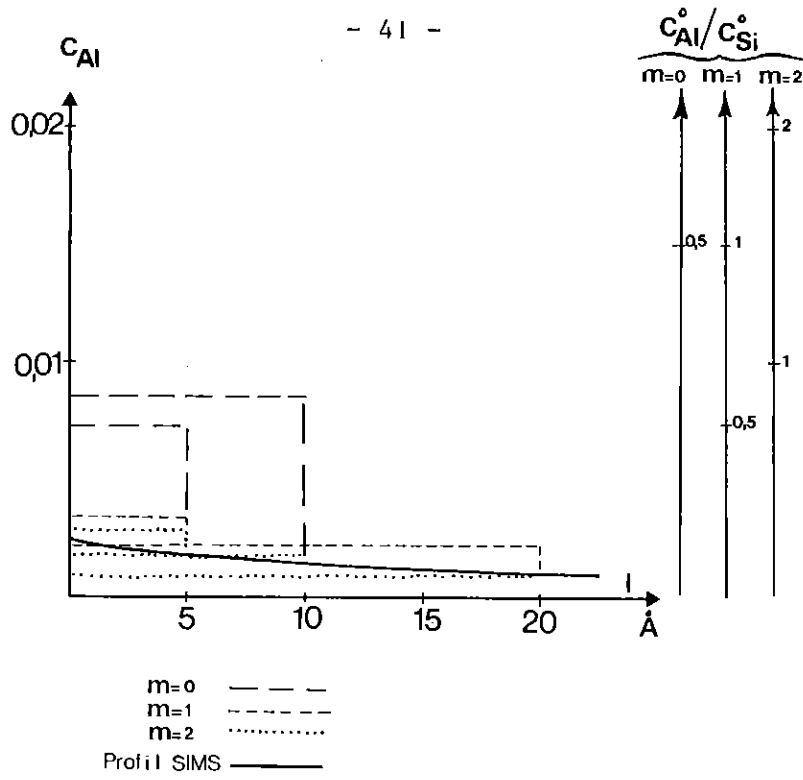


Figure 12 : Relations C_{Al} - épaisseur l .

a - 100 ppm Al - 90°C ; b - 2 ppm Al - 90°C

L'enrichissement en aluminium a été mis en évidence par les deux méthodes d'analyse utilisées. La sonde ionique indique l'existence d'un profil exponentiel de l'aluminium sur une profondeur d'environ 100 Å. Ce gradient n'est pas extrapolable à la surface comme l'indique les données ESCA et il faut admettre la présence d'une couche superficielle très riche en aluminium.

Au total, ces résultats confirment le caractère protecteur de traces d'aluminium contenues dans le verre lorsque celui-ci est attaqué par l'eau. En outre, comme le montre la comparaison entre l'eau pure et les solutions contenant 2 ppm et 100 ppm d'aluminium, il existe dans le domaine des traces une concentration optimale pour laquelle le squelette de silice hydratée qui constitue "l'épiderme du verre" présente une aptitude particulière à l'incorporation de l'aluminium.

Selon toute vraisemblance, il y a lieu d'envisager deux mécanismes distincts d'incorporation de l'aluminium dans le verre :

- *la diffusion à l'intérieur du verre hydraté, à vitesse contrôlée par les caractéristiques du squelette résiduel ;*
- *l'établissement d'une barrière superficielle inerte entièrement recouvrante et suffisamment organisée pour limiter fortement les échanges de matière entre le verre et la solution. Ce second mécanisme aurait une vitesse contrôlée par la concentration d'aluminium dans la solution. Cette barrière pourrait correspondre à une couche d'aluminium adsorbé .*

L'influence de ces phénomènes d'échange à la surface des solides est très importante, surtout sur la durabilité chimique de certains verres. A titre d'exemple, nous prendrons les résultats obtenus par BUCKWALTER et PEDERSON (1982) à partir de la résistance à la corrosion d'un verre de stockage de déchets nucléaires altérés dans l'eau à 90°C. Les expériences ont été conduites dans des réacteurs constitués de matériaux différents (cuivre, étain, aluminium, plomb, titane, téflon). Les analyses par sonde ionique reportés sur la figure 13 montrent l'influence de la nature du réacteur. Plus précisément, on notera que les profils caractérisant l'altération de surface sont peu marqués pour les expériences réalisées dans le réacteur en aluminium et encore moins pour le réacteur en plomb : l'explication proposée de cette moindre réactivité est l'adsorption de produits d'altération des réacteurs à la surface du verre et/ou un effet tampon de la solution altérante.

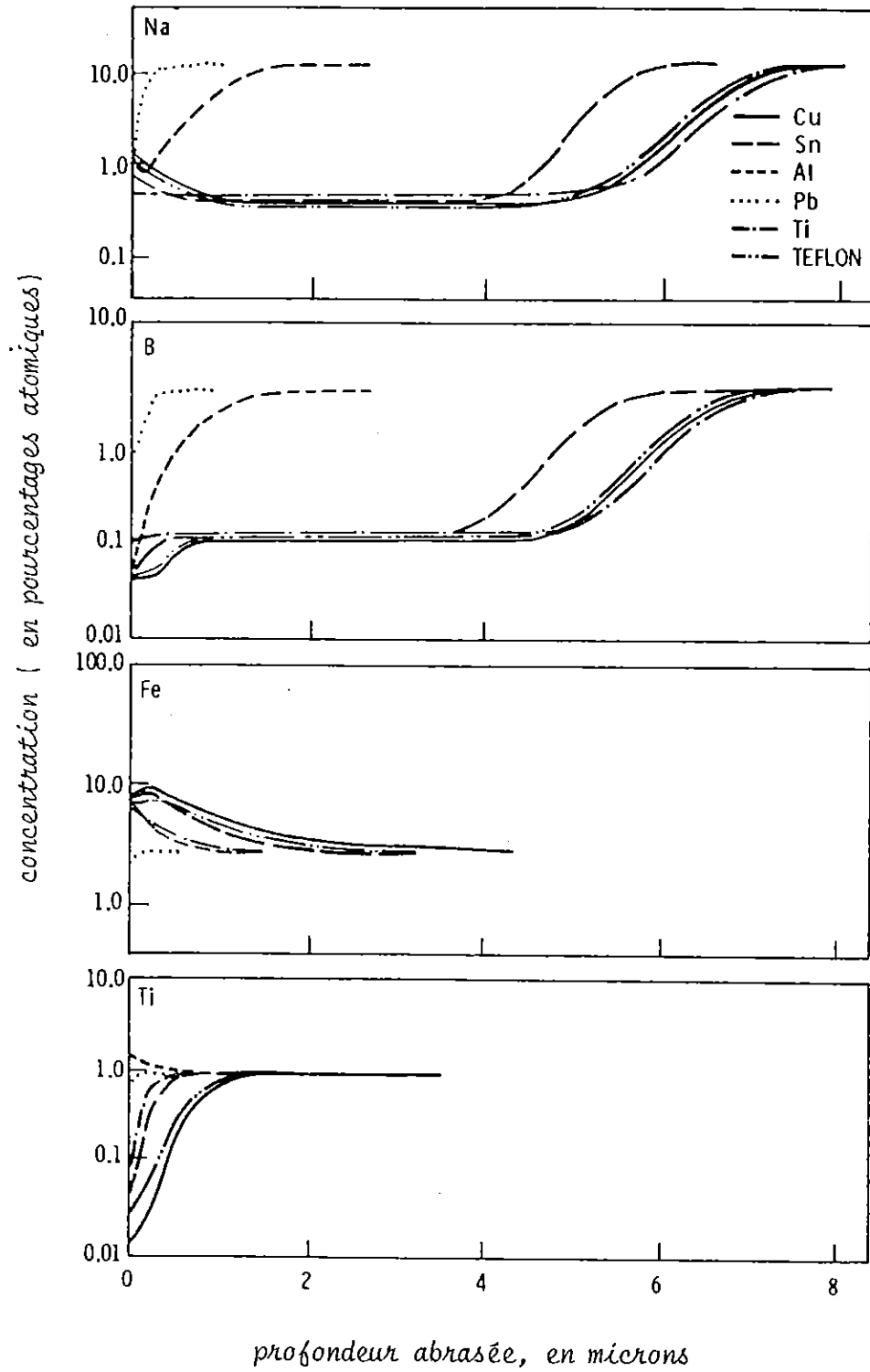


Figure 13 : Profils SIMS montrant l'influence de la nature du réacteur sur le développement de la couche d'altération. (d'après BUCKWALTER et PEDERSON, 1982)

CONCLUSION

A partir de l'étude du comportement de l'aluminium lors de l'interaction verre-solution aqueuse, nous pouvons tirer quelques conclusions générales sur l'altération des verres à faibles teneurs en Al_2O_3 en milieu confiné :

- la surface du verre dans tous les cas tend à se désalcaliniser ;
- lorsque l'aluminium provient du verre, il se concentre à la surface et forme un précipité silico-alumineux de composition plus ou moins bien définie ;
- lorsqu'il provient de la solution, le profil de concentration de l'aluminium à la surface du solide est plus marqué pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées. Les phénomènes d'échange avec la solution sont caractérisés, soit par la formation d'une phase superficielle, soit par la transformation du squelette silicique hydraté ;
- l'interface verre-solution recule pendant l'altération : plus la température est élevée, plus ce recul est important. D'un point de vue géométrique et dynamique, il est raisonnable d'admettre que la couche superficielle silico-alumineuse est continuellement redissoute et reformée : ses propriétés sont celles d'une phase bidimensionnelle adsorbée et c'est cette couche, dont l'épaisseur est de l'ordre d'une dizaine d'angströms, qui passive la surface du verre à vitre.

Plus généralement, ces résultats confirment le rôle protecteur des couches qui se développent à la surface de certains verres, soit par la formation d'un précipité superficiel (BUCKWALTER et PEDERSON, 1982), soit par transformation du squelette superficiel issu de la dissolution, soit par les deux phénomènes (THOMASSIN et al., 1983c).

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ALTERATION DE VERRES BASALTIQUES, ANDESITIQUE ET RHYOLITIQUE DANS L'EAU DOUCE

INTRODUCTION

L'étude du comportement de l'aluminium au cours des échanges verres-solutions aqueuses nous a permis de mettre en évidence la formation très rapide à la surface du verre d'une couche silico-alumineuse. Etant donné la courte durée des expériences (seize heures maximum), nous n'avons pas pu suivre l'évolution de cette couche et notamment caractériser sa cristallinité (hydroxydes, argiles). Néanmoins, pour ces expériences réalisées sur des systèmes relativement simplifiés, deux mécanismes ont pu être identifiés : d'une part, une modification du verre lessivé par suite de la diffusion de l'aluminium, et, d'autre part, la formation d'une couche d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine d'angströms par adsorption d'aluminium. Une telle couche, dans un système plus complexe, pourrait servir d'amorce au développement d'un précipité amorphe ou cristallin. Il était donc intéressant en poursuivant l'expérimentation par l'étude de l'altération dans l'eau douce de verres volcaniques à dix composants de voir à quelle échéance se forme une telle couche superficielle, de mettre en évidence les mécanismes de sa formation et de suivre son évolution minéralogique au cours du temps. De telles études conduisent en outre à préciser expérimentalement les processus d'altération des verres naturels.

On sait que l'altération météorique des verres volcaniques conduit à la formation de sols d'un type particulier : les andosols (termes anglo-saxons : andepts, andosoils, humic allophane soils ; WADA, 1977). D'après la littérature pédologique, de tels sols se développent principalement à partir de cendres volcaniques, de ponces, mais également au-dessus de la couche scoriacée des coulées de basaltes. Les constituants secondaires caractéristiques de ces sols sont des phases amorphes et des particules cristallisées (SIFFERMANN et MILLOT, 1969 ; WADA et al., 1972 ; WADA et WADA, 1976).

Les constituants qualifiés d'amorphes sont des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium et surtout des allophanes, alumino-silicates qui confèrent aux andosols leurs propriétés spécifiques du point de vue physico-chimique et hydrique (rétention de l'eau). Les allophanes se développent à partir de n'importe quel matériau volcanique. Mais le tableau 10 (FIELDES et CLARIDGE, 1975) montre que la proportion d'allophanes dépend essentiellement de la roche mère.

Tableau 10 : Influence de la roche-mère sur le développement des allophanes. Exemple de différents sols en Nouvelle Zélande, in Fieldes et Claridge (1975)

	Feldspath %	Verre %	Mica %	Amphi- bole %	Pyroxene %	Olivine %	Allophane %
Basalte	Basalte	20	12	5	10	10	-
	Red Loam	1	5	0,1	0,1	0,1	50
	Légèrement lessivé (horizon subsuperficiel)						
Andésite					Feldspath %	Verre %	Allophane %
	Cendres andésitiques				40	30	-
	Yellow-brown Loams				15	15	50
Rhyolite					Feldspath %	Verre %	Allophane %
	Cendres rhyolitiques				30	60	-
	Yellow-brown Pumice Soil				5	45	15
	Yellow-brown Loam				15	35	12

Les éléments cristallisés sont des oxydes de fer et d'aluminium (hématite, goéthite, boémite, gibbsite), et des argiles (Kaolinite, halloysite, montmorillonite, smectites, serpentines, chlorites).

Les facteurs qui règlent les proportions relatives entre les phases cristallisées et non cristallisées dans les andosols ne sont pas encore bien définis. Les études pédologiques semblent cependant dégager deux facteurs prépondérants : la nature du verre initial (TOKASHIKI et WADA, 1975) et l'intensité

de l'altération (WADA et WADA, 1976).

Parallèlement à ces observations, l'expérimentation permet de mettre en évidence certains comportements géochimiques et minéralogiques.

Les données obtenues à partir de l'altération réalisée sur des verres volcaniques en *milieu ouvert* dans un appareillage de type soxhlet (TRICHET, 1970 ; DECARREAU, 1977) ont montré que tous les éléments sauf le fer et le titane étaient éliminés : le maximum de lessivage était observé pour les alcalins. En fin d'expérience, le silicium et l'aluminium se trouvent concentrés dans les résidus d'altération sous la forme de particules argileuses (halloysite, smectites). Par ailleurs, ces auteurs signalent l'entraînement éventuel de particules silicatées sphériques, d'une taille de 800 Å à 2000 Å, préexistantes dans les verres probablement démixtés.

En *milieu fermé*, les essais ont été réalisés essentiellement à des températures comprises entre 25°C et 350°C. Les verres les plus étudiés sont des verres acides (rhyolite, obsidienne) qui sont utilisés comme modèle pour le stockage des déchets radioactifs des centrales nucléaires (SAVAGE et CHAPMAN, 1980 ; WHITE et CLAASSEN, 1980 ; KARKHANIS et al., 1980). Le principal résultat de ces études est la formation très rapide de phases aluminosilicatées parfois cristallisées, et dont la nature suit d'assez près la composition des verres.

Le but de notre étude est de mettre en évidence les changements qui se produisent à la surface des verres volcaniques soumis à l'altération dans l'eau douce et de suivre en particulier, le comportement des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg). Deux objectifs ont été poursuivis :

- l'examen de l'influence de la nature du verre sur la composition et la cristallinité des produits d'altération ;
- la mise en évidence des stades précoces de l'altération.

I. - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1 - 1 - MATERIAUX ETUDIES

Les expériences ont été réalisées sur quatre verres artificiels de composition différente : deux verres basaltiques qui se distinguent par leurs teneurs en fer et en manganèse, un verre andésitique et un verre rhyolitique. (Ces verres seront désignés dans ce travail par β_1 , β_2 , α et ρ). Le tableau II

fournit les analyses des verres exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes. Les analyses ont été réalisées par voie humide. Les quantités de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 et MnO_2 ont été déterminées par absorption atomique. Le phosphore et le titane ont été dosés par colorimétrie.

Tableau 11 : Analyse des verres (composition donnée en pourcentage pondéral)

	β_1	β_2	α	ρ
	Basalte 1	Basalte 2	Andésite	Rhyolite
SiO_2	50,00	50,00	58,00	70,00
Al_2O_3	16,17	16,51	15,23	14,01
CaO	11,58	11,11	7,35	2,44
MgO	7,56	7,14	5,71	2,52
FeO	0,78	0,35	0,12	n.d.
Fe_2O_3	9,80	8,21	5,18	2,09
Na_2O	2,81	2,60	3,60	3,74
K_2O	0,16	0,12	1,71	3,90
MnO	0,01	2,16	0,02	0,01
TiO_2	0,01	0,01	0,34	0,01
P_2O_5	0,07	n.d.	n.d.	n.d.
Perte au feu	0,85	0,58	0,79	0,08

Ces verres ont été élaborés pour cette étude par la Compagnie Saint-Gobain que nous remercions vivement. Ils se présentent sous la forme de matériaux isotropes en lame mince et aucune phase n'y a été décelée à l'examen aux rayons X. Par ailleurs, au cours d'une étude qui sera présentée ultérieurement,

nous avons pu réaliser une coupe à l'ultramicrotome dans le verre andésitique (planche 11). On peut voir sur le cliché que la structure paraît homogène à cette échelle et que le verre ne présente pas de sphérules de démixtion. Nous admettrons qu'il en est de même pour les trois autres verres.

1 - 2 - DESCRIPTION DES EXPERIENCES

Les conditions retenues ont été les suivantes :

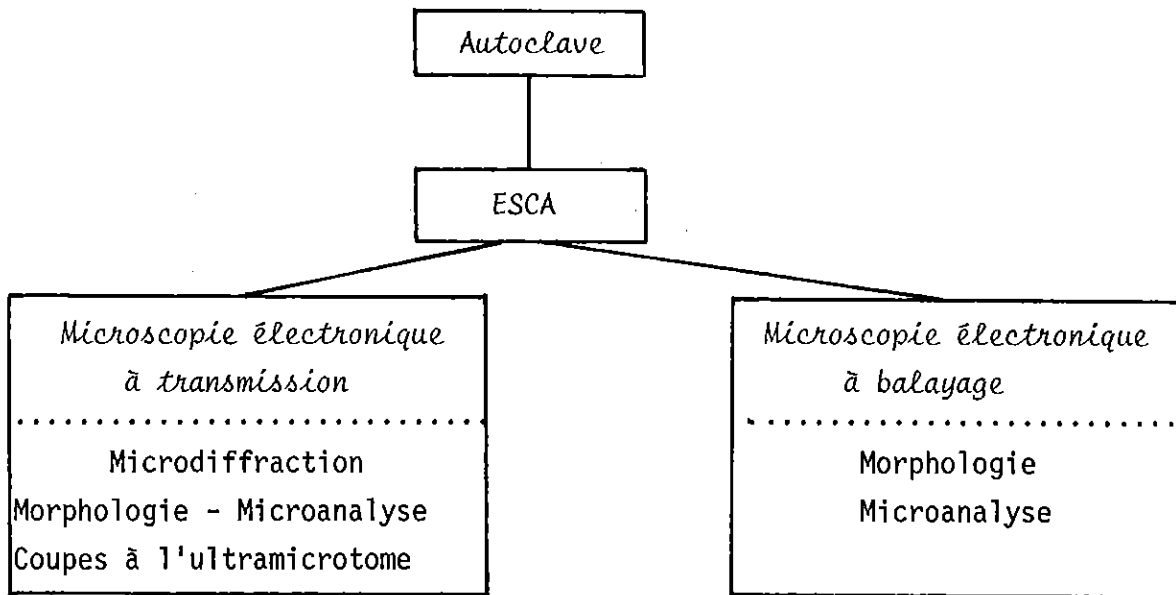
- la température de la solution a été fixée à $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- le pH de l'eau permutée était de 6,5 (mesuré à 20°C) en début d'expérience ;
- les durées d'expérience ont varié de 1/4 d'heure à deux mois ;
- tous les essais ont été réalisés sur des cassures fraîches de verre déposées au fond de réacteurs en acier gainés de téflon et hermétiquement fermés. Précisons qu'à chaque expérience correspondait une esquille particulière.

Le volume de la solution était de 25 cm^3 , le rapport volume de la solution/surface du verre était compris entre 50 et 100 cm, ce qui correspond à un rapport pondéral liquide/solide voisin de 100.

Afin d'éviter toute perturbation du microprofil d'altération et pour avoir des conditions expérimentales bien reproductibles, le milieu n'a été ni agité, ni renouvelé. Nos résultats ne pourront donc être extrapolés qu'avec prudence au domaine des sols correspondant généralement à un milieu ouvert.

1 - 3 - METHODES D'ANALYSE

Tous les échantillons ont été analysés par spectrométrie ESCA et microscopie électronique à balayage. Dès que le précipité pouvait être gratté, des études en microscopie électronique par transmission ont été réalisées. Enfin, pour être complet, nous avons tenté de déterminer aux rayons X les produits d'altération : cette technique s'est révélée infructueuse à cause de l'anticathode utilisée ($\text{Cu K}\alpha$) qui provoque des phénomènes de fluorescence avec les produits riches en fer, et du fait du peu de produit recueilli et de sa faible cristallinité. L'organigramme de la page suivante résume le cheminement de l'échantillon à sa sortie du réacteur.



L'analyse par spectrométrie de photoélectrons nous a permis la détection des éléments majeurs à partir des pics suivants : Na_{2s} , Al_{2s} , Al_{2p} , Si_{2p} , Fe_{3p} , K_{2p} , Ca_{2p} , Mg_{2s} et O_{1s} . Après la mesure des surfaces des différents pics, ces dernières ont été rapportées à la surface du pic d'un étalon interne, en général le silicium. Les rapports atomiques qui figurent dans les tableaux ont été déterminés en multipliant les rapports normalisés par des facteurs d'étalonnage appropriés (cf annexe II). Par ailleurs, nous n'avons pas analysé par ESCA les échantillons qui présentaient une pellicule d'altération non-adhérente, car celle-ci risquait de se décoller sous l'effet d'un vide trop intense (inférieur à 10^{-8} torr).

Les études morphologiques par microscopie électronique à balayage ont été réalisées après métallisation de l'échantillon à l'or. Les examens par microscopie électronique en transmission ont été entrepris dès que le précipité pouvait être gratté, à savoir après échéance de quinze jours pour le verre β_1 , et d'un mois pour les verres β_2 et α . De plus, nous avons pu réaliser deux coupes à l'ultramicrotome dans les pellicules d'altération développées sur les échantillons β_1 et α altérés pendant un mois.

2. - PRESENTATION DES RESULTATS

2 - 1 - CAS DES VERRES BASALTIQUES

2.1.1. Données ESCA

Le sodium et le manganèse (éléments peu abondants dans la composition initiale) sont totalement absents de la composition chimique de surface dès le premier point d'expérience (1/4 d'h). De ce fait, nous n'avons reporté dans les tableaux 12 et 13 que les données relatives à Mg, Ca, Al, Fe et Si. Elles concernent les expériences réalisées jusqu'à seize jours pour le verre β_1 et jusqu'à un mois pour le verre β_2 , c'est-à-dire tant que les pellicules d'altération restaient adhérentes au verre.

Tableau 12 - Réaction verre β_1 - eau douce. Evolution des divers rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA

Rapports Temps	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Référence	0,48	0,24	0,18	0,15
1/4 h	0,38	0,15	0,07	0,20
1/2 h	0,42	0,20	0,07	0,20
1 h	0,37	0,13	0,02	0,25
2 h	0,45	0,14	0,02	0,38
4 h	0,43	0,26	n.d.	0,59
16 h	0,63	0,22	n.d.	1,44
48 h	0,62	0,19	n.d.	5,08
72 h	0,85	0,13	n.d.	5,02
4 jours	1,89	0,18	n.d.	6,27
6 jours	1,10	0,18	n.d.	6,37
16 jours	1,15	0,24	n.d.	5,94

Tableau 13 - Réaction verre β_2 - eau douce. Evolution des différents rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA.

Rapports Temps	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Référence	0,47	0,23	0,13	0,10
1/4 h	0,26	0,13	0,14	0,13
1/2 h	0,36	0,14	0,07	0,10
1 h	0,39	0,12	0,05	0,13
2 h	0,33	0,08	n.d.	0,16
4 h	0,48	0,16	0,14	0,47
24 h	0,45	0,16	n.d.	1,07
48 h	0,42	0,15	n.d.	5,49
72 h	1,21	0,14	n.d.	1,43
8 jours	1,69	0,14	n.d.	1,75
15 jours	1,57	0,10	n.d.	2,04
1 mois	1,43	0,17	n.d.	1,24

Il ressort de la lecture de ces tableaux que le magnésium disparaît après quelques heures d'interaction. Le calcium présente un comportement plus fluctuant : pour le verre β_2 , après une légère décroissance, le rapport Ca/Si semble se stabiliser. Il n'en est pas de même dans le cas du verre β_1 pour lequel on note de légères variations. Les comportements les plus significatifs sont ceux du fer, de l'aluminium et du silicium.

Nous avons reporté à cet effet sur les figures 14 et 15 l'évolution des rapports Fe/Si et Al/Si en fonction du temps.

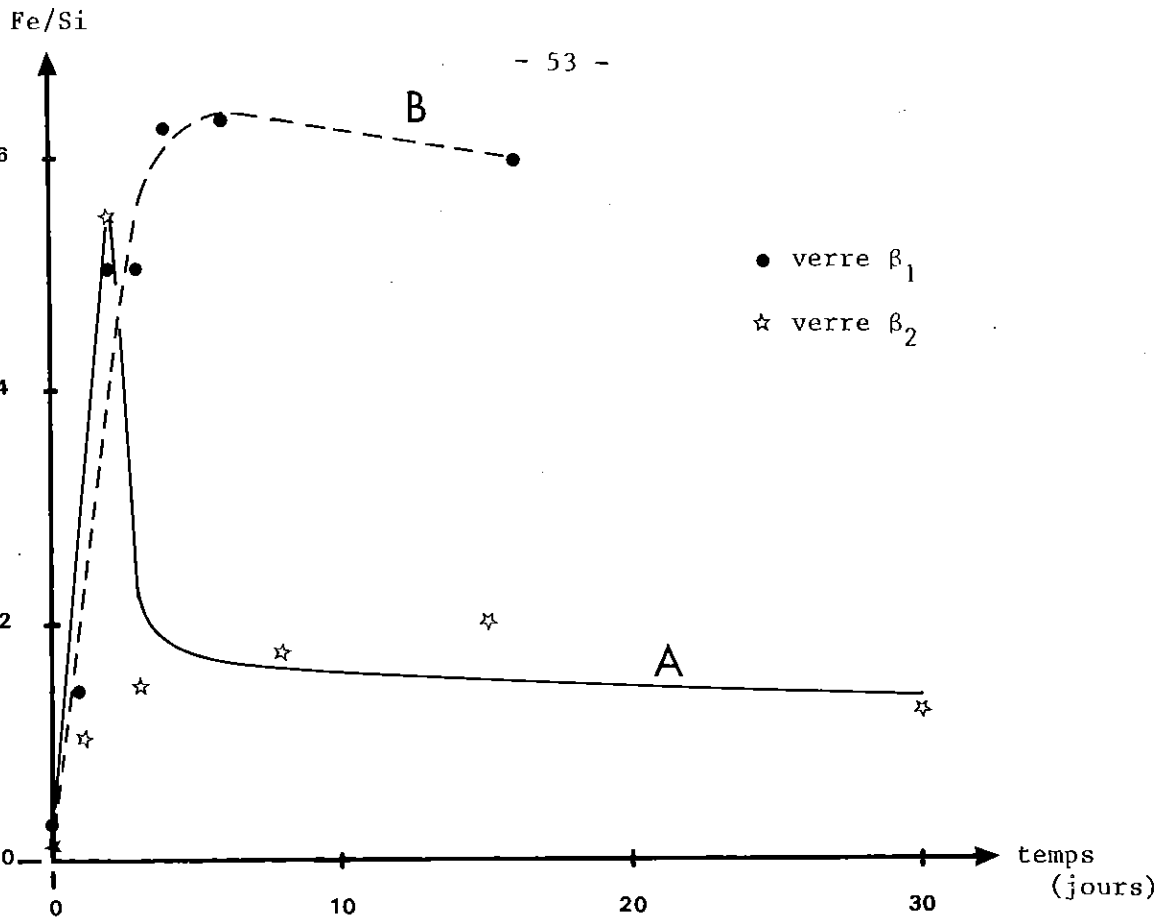


Figure 14 : Evolution du rapport Fe/Si déterminé par ESCA en fonction du temps . Réaction verres basaltiques - eau douce .

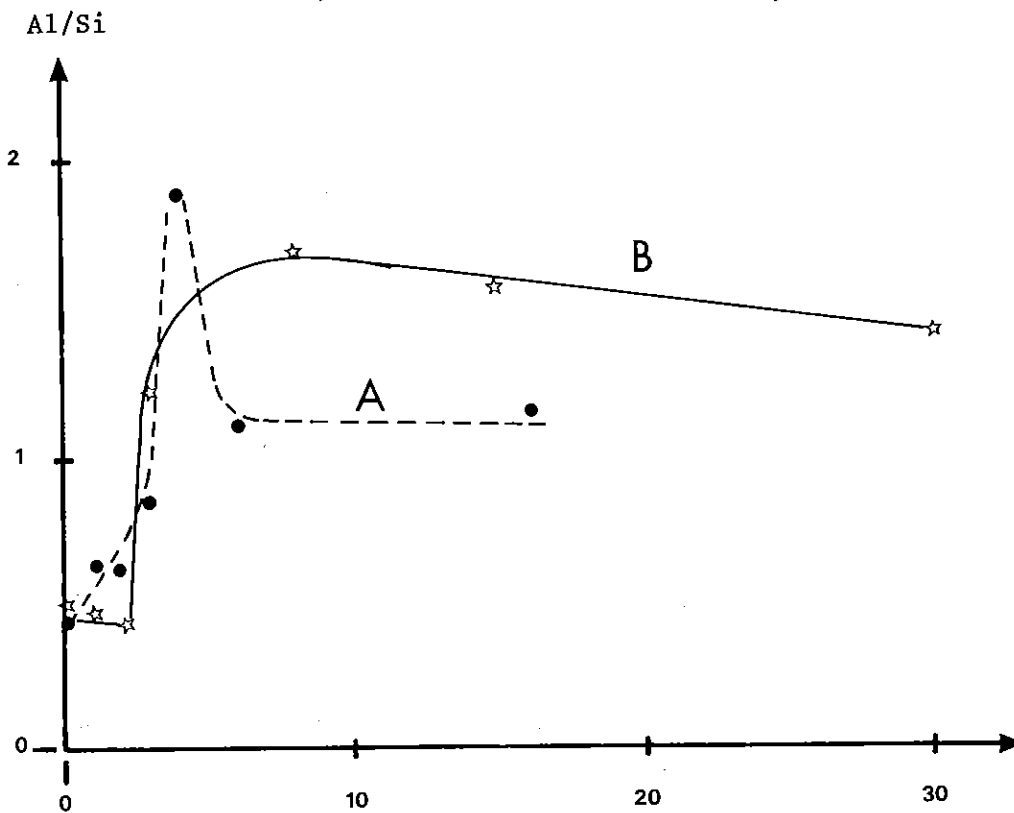
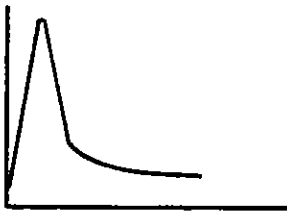



Figure 15 : Evolution du rapport Al/Si déterminé par ESCA en fonction du temps . Réaction verres basaltiques - eau douce .

Sur chacune de ces figures, on peut distinguer deux formes de courbes d'allure différente, dénommées A et B. Les courbes A passent par un maximum très marqué et se terminent par un plateau. Les courbes B croissent de manière régulière jusqu'à un plateau dont la position est supérieure à celle du plateau des courbes A. Ces courbes concernent soit Fe, soit Al selon le verre considéré (tableau 14).

Tableau 14 - Accumulation de Fe ou de Al à la surface des verres basaltiques. Relation entre la composition du verre, l'élément concerné et le type de la courbe.

Verre	Elément concerné	
	<u>Courbe de type A</u>	<u>Courbe de type B</u>
		
β_1	AL	FE
β_2	FE	AL

L'interprétation complète de ces courbes est délicate. Deux conclusions peuvent cependant être retenues :

- les courbes A caractérisent au niveau du plateau une néoformation silicatée. En effet, les rapports atomiques normalisés à Si diminuent brusquement après une croissance importante, ce qui ne peut s'expliquer que si la concentration superficielle en Si augmente. Cette phase

silicatée se développerait donc aux dépens d'une phase transitoire (maximum de la courbe), probablement de nature oxy-hydroxyde et engageant l'aluminium pour le verre β_1 et le fer pour le verre β_2 ;

- les courbes B indiquent une composition superficielle quasi-définie au bout d'un peu moins d'une semaine. Ces compositions sont celles d'un mélange de phases comme le montreront ultérieurement les analyses morphologiques (planches 1,4 et 7). Le caractère tout à fait constant de ces compositions montre donc que *la proportion des différentes phases reste la même au-delà d'une semaine*. Par ailleurs, soulignons dès à présent, au vu des analyses par ESCA, l'influence non négligeable de la composition du verre sur l'évolution de la composition de la couche superficielle après son altération. En effet, pour des teneurs en Fe_2O_3 ne différant que de 2 % environ entre les deux verres basaltiques, l'accumulation superficielle du fer est très nette pour le verre β_1 , verre le plus riche en cet élément : ce fait est certainement à relier à la position d'élément intermédiaire que le fer a dans le réseau vitreux.

L'apparition de phases nouvelles peut également être suspectée à partir des valeurs des différences d'énergie de liaison des électrons analysés. Ces données figurent dans le tableau 15. Bien qu'elles n'aient qu'une précision de $\pm 0,2$ eV, on peut constater que les différences d'énergie de liaison des électrons Fe_{3p} et Si_{2p} varient significativement dès la première mesure. On note également sur les deux verres et pour tous les éléments des variations très sensibles pour les points d'expérience 48 heures.

Sur le verre β_1 , il a été possible de décoller la pellicule d'altération à l'aide d'un ruban adhésif et de procéder ainsi à l'analyse ESCA de la surface interne du profil d'altération (partie la plus proche du verre) ainsi que celle du verre mis à nu (tableau 16).

On constate que la composition de la surface interne du dépôt est constituée de silicium, de magnésium, de calcium et de fer (échéance 16 jours) puis, pour l'échéance la plus longue (28 jours), de silicium, de magnésium, d'aluminium et de fer. Comme le laisse penser l'examen en microscopie électronique à balayage, les signaux enregistrés ont leur source à des niveaux divers de cette surface interne qui n'a pas été arrachée de façon uniforme. Nous retiendrons cependant comme faits significatifs l'accumulation du magnésium au pied du profil (contrastant avec sa disparition de la surface externe) et les

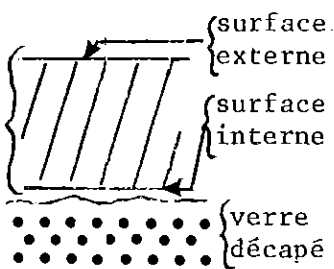
Tableau 15 - Valeurs des déplacements chimiques mesurés au cours de l'altération dans l'eau (différence des énergies de liaison exprimée en eV, erreur $\pm 0,2$ eV)

Verre β_1			
Temps \ δ	$Fe_{3p} - Si_{2p}$	$Al_{2p} - Si_{2p}$	$Ca_{2p} \ 3/2 \ Si_{2p}$
Référence	45,4	28,0	245,1
1/4 h	46,3	28,1	245,4
1/2 h	46,3	27,9	245,3
1 h	46,5	28,2	245,3
2 h	46,4	28,3	245,2
4 h	46,4	28,1	245,0
16 h	46,3	28,1	245,00
48 h	45,5	26,9	246,2

Verre β_2			
Temps \ δ	$Al_{2s} - Si_{2p}$	$Fe_{3p} - Si_{2p}$	$Ca_{2p} \ 3/2 \ Si_{2p}$
Référence	17,1	45,6	245,0
1/4 h	17,1	46,0	245,2
1/2 h	16,9	45,9	245,3
1 h	16,9	46,0	245,2
2 h	16,9	45,8	245,2
4 h	16,8	46,1	245,3
24 h	17,0	46,3	245,3
48 h	17,4	45,5	245,8

valeurs enregistrées sur le verre décapé, très proches de celles obtenues sur le verre non altéré : à cet égard, la valeur du rapport Na/Si est spécialement significative.

Tableau 16 - Réaction verre β_1 - eau douce. Composition des surfaces internes et externes des profils d'altération déterminées par ESCA.

		Ca/Si	Mg/Si	Na/Si	Al/Si	Fe/Si
Référence		0,24	0,18	0,11	0,48	0,15
16 jours		0,24	< 1.d.	< 1.d.	1,15	5,94
Pellicule d'altération		0,15	0,57	< 1.d.	< 1.d.	1,03
Verre		0,20	0,09	0,15	0,44	0,14
28 jours	surface interne	< 1.d.	0,57	< 1.d.	0,79	0,36

2.1.2. Données de la microscopie électronique

Cas du verre β_1

Les morphologies mises en évidence par microscopie électronique à balayage montrent que, dès 48 heures, la pellicule d'altération présente une nette stratification (planche 1a). En effet, au-dessus de la partie foncée du cliché représentant le verre, on peut voir deux couches recouvrantes ; la plus superficielle est plus riche en fer comme l'indiquent les images de répartition de cet élément.

Pour les échéances les plus longues (16 jours et un mois), on note - en décrivant le profil de la solution vers le verre - trois couches superposées :

- une pellicule riche en fer (planche 1d) ;
- une couche granuleuse dont la morphologie évolue entre les deux échéances (planche 1b et 1e) ;
- une couche adhérente au verre.

La morphologie et la composition des constituants de ces couches peuvent être précisées par l'étude en transmission et la microanalyse des particules obtenues par grattage du microprofil d'altération.

Pour l'échéance seize jours (tableau 17), les populations de particules sédimentées sur la grille-support sont représentées essentiellement par :

- des globules de composition ferrifère qui ne fournissent pas de diagramme de microdiffraction. Ils sont largement majoritaires dans l'examen des grilles (planche 2a) ;
- quelques rares sphérules siliceuses ;
- des lamelles aux contours plus ou moins bien définis, dans lesquelles seul le calcium a été détecté. Peut-être s'agit-il de calcite ?
- enfin, des particules silico-alumineuses qu'on peut rapprocher morphologiquement des allophanes naturelles décrites par WADA (1977).

Ces résultats recourent les données de l'analyse ESCA (tableau 12) qui nous avaient conduits à formuler l'hypothèse d'un mélange de particules ferrifères et de particules silico-alumineuses.

Tableau 17 - Microanalyses et données microscopiques obtenues sur les produits d'altération déposés sur grille. Réaction verre β_1 - eau douce (16 jours et un mois)

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃		
Echantillon 16 jours	Mélange de globules Fe et de fines particules Al-Si						Produits amorphes	Allophanes + globules ferrifères (pl. 2a)
Echantillon 1 mois	-	6	32	5	-	55	Lamelles	Nontronite ? (pl. 2b)
	2	8	12	2	-	76	Petits granules amorphes	-
	-	6	11	2	-	81	Globules instables sous le faisceau	Ferrihydrite ? (planche 2c)

N.B. Les résultats des microanalyses fournis dans tous les tableaux relatifs à cette technique sont exprimés en pourcentage pondéral. Pour le détail de la méthode, voir l'annexe IV.

Les informations dont nous disposons pour l'échéance un mois sont de deux ordres : analyses des populations de particules et étude en coupe mince. L'analyse de la grille (tableau 17) révèle toujours une prédominance de par-

ticules arrondies : globules instables sous le faisceau et granules de petite taille. La composition de ces éléments est essentiellement ferrifère (planche 2c). A côté de ces particules, on trouve des lamelles de composition Fe-Si (planche 2b). Les proportions entre SiO_2 et Fe_2O_3 déterminées dans les analyses semblent nous autoriser à rattacher ces particules à des nontronites ou des hisingérites (BRIGATTI, 1982). L'abondance du fer dans les produits déposés sur grille peut masquer certaines phases mieux cristallisées mais de plus petite taille. Il aurait été préférable de procéder à une defferification de l'échantillon (BADAUT et al., 1977), mais la faible quantité de produits recueillis ne nous a pas permis d'utiliser ce procédé.

L'étude de la coupe réalisée au microtome permet de mettre en évidence trois zones de composition différente (tableau 18) :

- une zone interne, très riche en fer (goethite alumineuse, planche 3b) ;
- une zone intermédiaire de composition Al-Si-Fe-Ca-Mg (planche 3c) ;
- une zone externe, d'allure structurée, dans laquelle on note des variations de composition entre le coeur et les bordures. La composition de cette couche est dominée par le fer et des clichés de microdiffraction caractéristiques de la ferrihydrite ont été obtenus (planche 3c).

Tableau 18 - Données microscopiques et microanalyses obtenues sur la coupe à l'ultramicrotome réalisée sur l'échantillon un mois. Réaction verre β_1 - eau douce.

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Fe_2O_3		
Zone interne	1	-	3	4	-	94	Diagrammes d'anneaux avec ponctuations	Goethite alumineuse Pl. 3b
Zone intermédiaire	2	9	18	36	6	31	Aspect fibreux. Halos de diffraction diffus	Nontronite ? Planche 3c
Zone externe	3	4	13	28	5	52	Diagrammes avec halos de diffusion centrale. Quelques anneaux : 2,50 - 2,20 - 1,94 - 1,70 - 1,45 Å	Ferrihydrite Planche 3c
	4	-	13	23	4	61		
	5	6	15	29	6	44		

L'ensemble des données analytiques (figure 16) relatives à la coupe souligne : 1) l'importance de la présence du fer dans tout le profil, particulièrement au contact du verre et au coeur de la partie externe. 2) le développement de composés silicatés, surtout dans la zone intermédiaire. 3) une corrélation inverse entre Mg et Fe tout au long du profil. La présence du magnésium à la base de la zone externe (analyse 2, tableau 18) confirme les données de l'analyse ESCA réalisée sur la surface interne de la pellicule (tableau 16).

Pour l'échéance deux mois, les études morphologiques (planche 4) ont été réalisées en distinguant trois surfaces différentes (cf. figure du tableau 16).

La surface externe est constituée d'au moins deux phases distinctes, la morphologie de la surface interne se révélant plus uniforme. Les analyses de ces différentes parties du microprofil figurent dans le tableau 19.

Tableau 19 - Microanalyses STEM obtenues sur les surfaces du profil d'altération (réaction verre β_1 - eau douce - échéance deux mois).
l.d. limite de détection

Analyses	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Surface externe (planche 4a)	0,50	0,30	< l.d.	0,35
Surface interne (planche 4b)	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,84

On constate que la surface interne du microprofil est toujours riche en fer et en silicium. Cependant, compte-tenu de la profondeur d'analyse de la méthode, on ne peut pas dire si ces deux éléments sont séparés ou associés dans une même phase minéralogique.

L'examen en microscopie électronique par transmission (planche 5) des populations déposées sur grille montrent la complexité du mélange. Les données figurent dans le tableau 20. On note toujours la présence de phases aux contours arrondis, certaines se détruisant sous le faisceau d'électrons. La composition chimique et la morphologie de ces phases sont caractéristiques de constituants

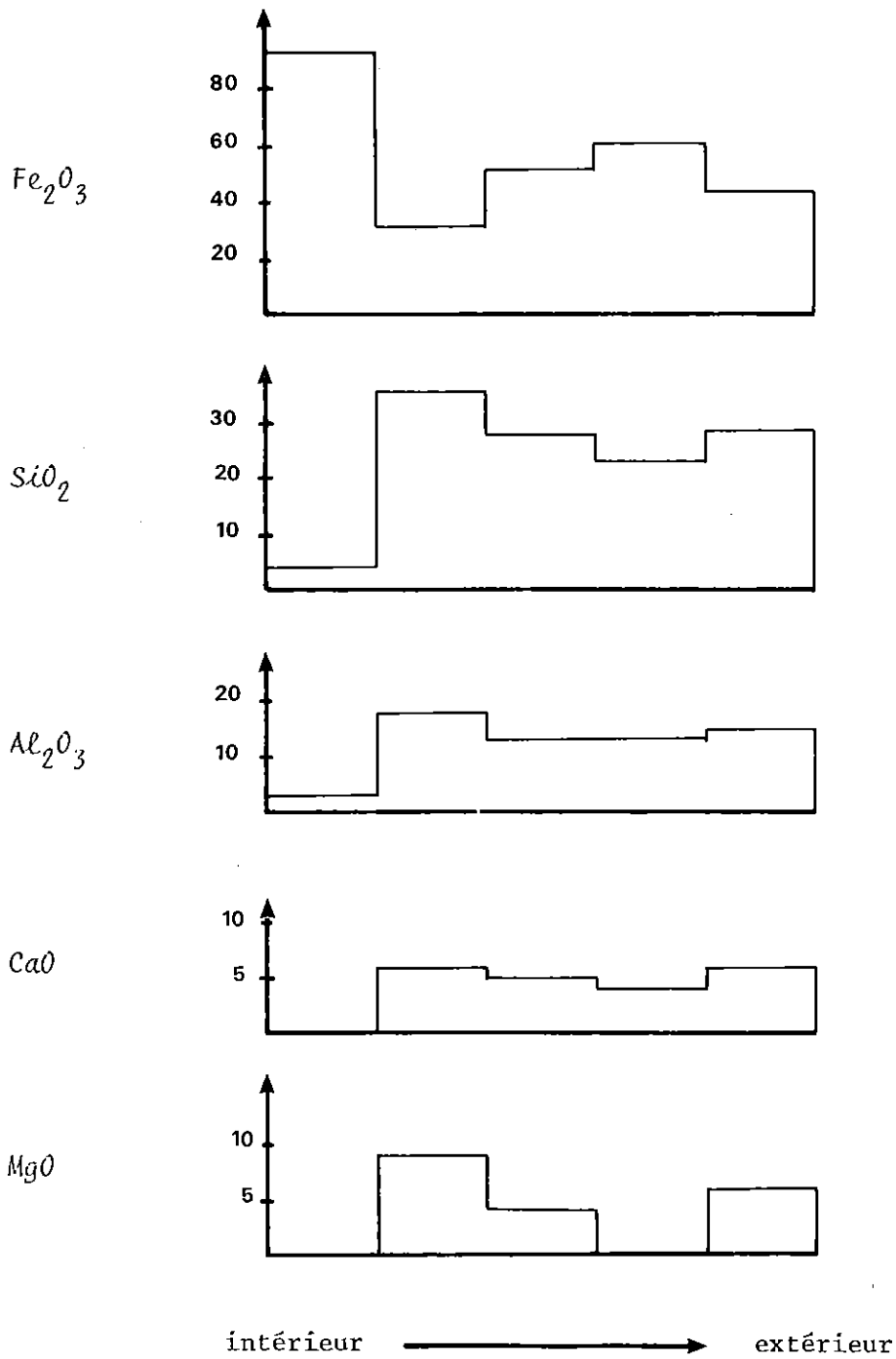


Figure 16 : Profils chimiques relevés le long de la coupe réalisée à l'ultramicrotome sur la pellicule d'altération développée à la surface du verre β_1 (échéance un mois).

amorphes et d'allophanes. Il est remarquable de constater également la présence de particules fournissant des clichés de microdiffraction caractéristiques de phyllosilicates. La composition chimique de ces particules déterminée par micro-analyse les rattacherait à la famille des smectites.

Tableau 20 - Données microscopiques et microanalyses obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre β_1 - eau douce (deux mois).

Composition chimique						Caractères cristallographiques et morphologiques	Interprétation
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃		
-	100	-	-	-	-	Pas d'observations caractéristiques	Hydroxydes d'Al.
-	9	28	7	2	54	Anas de petits globules faiblement cristallisés	Misingérite (Planche 5a)
-	-	96	-	-	4	Globules évoluant sous le faisceau	Silice (Planche 5b)
-	7	19	6	-	67	Particules évoluant sous le faisceau	
-	36	52	3	3	8	Particules lamellaires. Diagrammes d'anneaux ponctués : 4,49 ; 2,62 ; 2,24 ; 1,92 ; 1,51 Å	Smectite (Planche 5c)
22	4	56	2	-	12	Morphologie en lattes. Diagramme ponctué : 4,65 ; 2,66 ; 1,76 ; 1,54 Å	Smectite (Planche 5d)

Cas du verre β_2

Les données morphologiques (planche 6) montrent qu'il se développe également un microprofil d'altération à la surface du verre : signalons toutefois que la croissance de ce microprofil est plus lente que pour le verre β_1 .

A l'échéance d'un mois, de fines lamelles apparaissent ; leur croissance paraît perpendiculaire à la couche externe. Cette croissance s'accroît pour atteindre un dépôt uniforme après deux mois d'altération. De la même manière que pour le verre β_1 , on a pu analyser pour l'échéance deux mois les différentes surfaces de la pellicule d'altération et la surface du verre résiduel (planche 7). La composition chimique obtenue par microanalyse est reportée dans le tableau 21. Par comparaison au verre β_1 , on soulignera que la surface interne de la pellicule est essentiellement ferrifère.

Tableau 21 - Microanalyses obtenues sur les surfaces du profil d'altération (réaction verre β_2 - eau douce - échéance deux mois).

Analyses	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Surface externe (Planche 7d)	0,33	0,25	0,08	0,13
Surface interne (Planche 7e)	l.d.	l.d.	l.d.	Fe uniquement détecté

Les examens de grilles de microdiffraction révèlent aussi des différences entre les deux verres basaltiques. A un mois (tableau 22, planche 8a), on trouve une majorité de particules Fe-Si. Ces résultats confirment là encore les données ESCA qui, en l'occurrence, avaient montré l'existence d'une phase silico-ferrifère apparue au bout de quelques jours. Par ailleurs, de très fines lamelles de composition calcique sont observables ; leur nature minéralogique reste indéterminée.

Pour les grilles réalisées à partir de l'échantillon "deux mois", une grande variété de produits peut être mentionnée (tableau 22). On relève la présence d'au moins trois fractions différentes fournissant des diagrammes de microdiffraction compatibles avec des réflexions $hk0$ de phyllosilicates. Une d'entre elles possède en particulier une composition définie ($Mg/Si = 0,64$) qui nous permet d'envisager la présence d'un constituant de la famille des sépiolites. La morphologie en petites lamelles de ces particules tend à nous faire rattacher cette phase aux β -sépiolites (GRIM, 1953 ; SUDO et al., 1981). Les deux autres ensembles de particules sont plutôt à rapprocher de la famille des smectites. En outre, certaines particules à rapport Al/Si proche de 1, se présentent sous la forme de feuillets plus ou moins enroulés (Planche 8b), il s'agit probablement de kaolinite. Enfin, pour être complet dans cette description, signalons la présence de particules riches en SiO_2 et FeO_3 qui se détruisent sous le faisceau.

Tableau 22 - Microanalyses de particules déposées sur grille. Réaction verre B₂ - eau douce (échéances un mois et deux mois).

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃		
Echantillon un mois	-	-	-	-	-	100	Amas de globules faiblement cristallisés	Ferrihydrite ? (planche 8a)
	-	16	49	20	-	12	Globules. Diffraction non interprétable	(planche 8a)
	-	-	26	57	16	-	Morphologie filamenteuse	
Echantillon deux mois	-	45	55	-	-	-	Feuillet plus ou moins enroulé	kaolinite ? (planche 8b)
	-	4	69	4	1	16	Minéral mal cristallisé	(planche 8c)
	-	10	30	7	-	52	Globules évoluant sous le faisceau	Nontronite ? (planche 8c)
	15	-	59	17	-	6	Lamelles se détruisant sous le faisceau	(planche 8c)
	-	28	52	-	12	5	Lamelles. Diagramme ponctué : 4,24 ; 2,53 ; 2,15 ; 1,48 Å	Smectite (planche 9a)
-	-	-	-	-	-	5	Morphologie lamellaire. Diagramme ponctué : 4,62 ; 2,64 ; 2,29 ; 1,74 ; 1,54 Å	Smectite (planche 9b)
29	-	70	-	-	-	-	Lamelles. Diagramme ponctué : 4,62 ; 2,66 ; 2,33 ; 1,53 Å	Sépiolite (Planche 9c)

2.1.3. Synthèse des données obtenues sur les verres basaltiques

L'étude de l'altération dans l'eau douce de deux verres basaltiques nous a permis de mettre en évidence l'individualisation d'un "microprofil", dont les caractéristiques ont été déterminées à l'aide de deux méthodes différentes d'analyse de la surface solide. La spectrométrie ESCA nous a permis de montrer le comportement résiduel du fer par rapport aux autres éléments, et de suggérer la croissance d'autres phases associées aux phases ferrifères (silicatées à l'extérieur du profil, silico-magnésiennes à l'intérieur). La détermination de ces phases a pu être en partie précisée grâce à la microscopie électronique : on note l'abondance de produits ferrifères amorphes dans un premier temps, puis l'apparition de phases mieux cristallisées : ferrihydrite, goethite alumineuse pour les produits riches en fer et sépiolite, halloysite, smectite pour les phases silicatées. Les relations entre ces différentes phases et l'enchaînement de leur apparition seront abordés lors de la discussion.

2 - 2 - CAS DU VERRE ANDESITIQUE

2.2.1. Données ESCA

Les résultats de l'analyse de surface figurent dans le tableau 23. On n'a pas reporté les données relatives à Na et K, éléments qui disparaissent du profil dès les premiers essais. En ce qui concerne le magnésium et le calcium, il ressort que ces éléments sont toujours présents à la surface de l'échantillon, les rapports montrant cependant de légères fluctuations. Pour les échéances un mois et deux mois, ces deux éléments présentent apparemment un comportement inverse (Ca augmente et Mg diminue).

Tableau 23 - Réaction eau-verre andésitique

*Evolution des rapports atomiques en fonction du temps.
Données ESCA.*

Rapports Temps	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Référence	0,30	0,16	0,04	0,07
1/4 h	0,41	0,02	0,05	0,07
1/2 h	0,34	0,10	0,07	0,10
1 h	0,41	0,12	0,08	0,21
2 h	0,34	0,10	0,09	0,21
4 h	0,38	0,12	0,10	0,20
24 h	0,27	0,15	0,01	0,47
48 h	0,35	0,09	0,07	0,57
72 h	0,61	0,15	n.d.	0,55
8 jours	0,77	0,13	0,18	2,01
15 jours	1,04	0,09	n.d.	0,86
1 mois	4,14	n.d.	0,31	4,69
2 mois	3,95	0,13	n.d.	4,26

Le fait le plus remarquable mis en évidence lors des analyses par ESCA concerne l'accumulation superficielle du fer et de l'aluminium en fonction du temps (figure 17), les valeurs des rapports Fe/Si et Al/Si se stabilisent pour les échéances un et deux mois autour d'une valeur proche de 4.

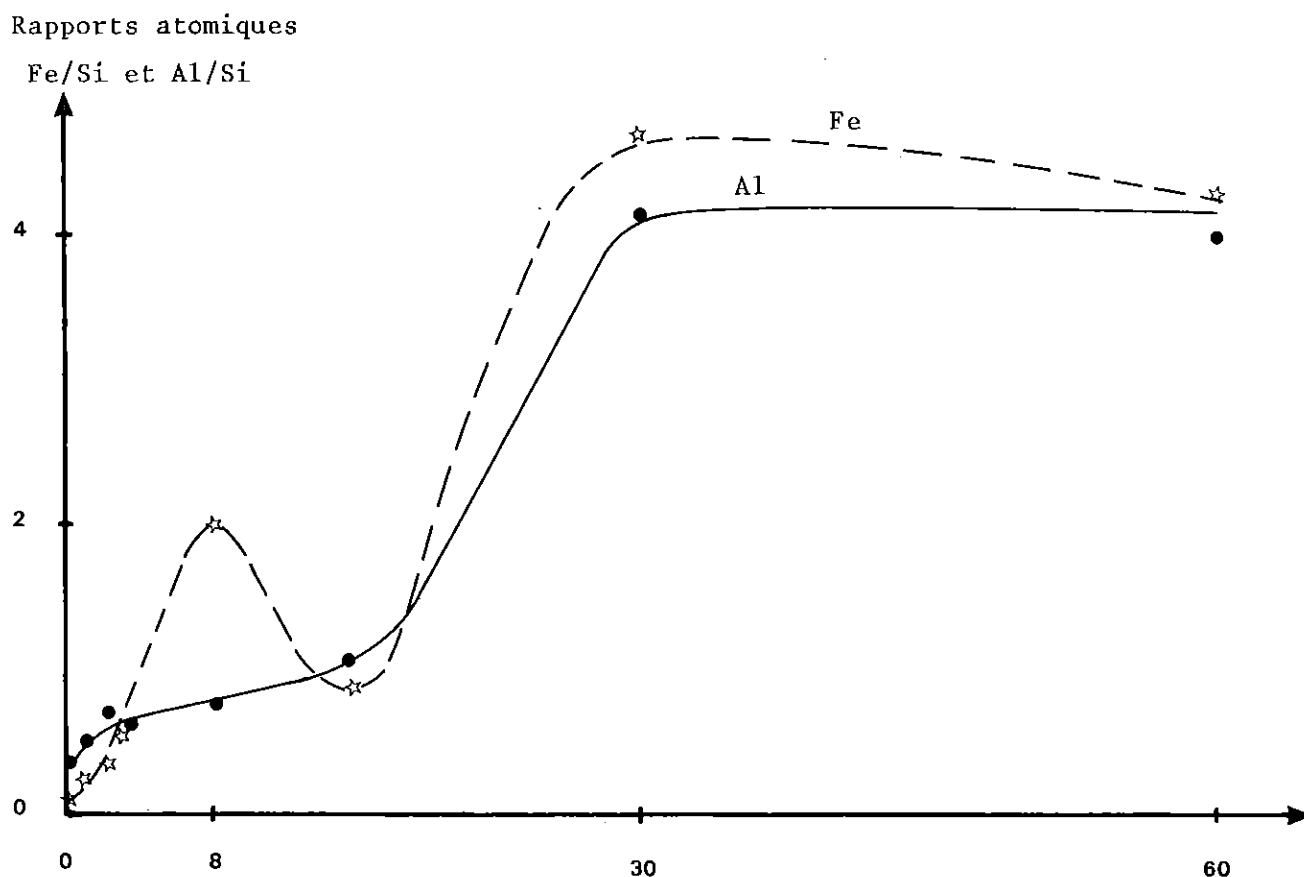


Figure 17 : Evolutions des rapports atomiques déterminés par ESCA en fonction du temps d'altération du verre andésitique par l'eau douce .

Pour l'échéance 15 jours, la valeur du rapport Fe/Si chute de façon a priori anormale. Ce fait pourrait être lié à la croissance très superficielle d'une phase non ferrifère renfermant Al, Ca et Si : c'est ce que suggère la variation brutale des différences des énergies de liaison des électrons Al_{2s} et Si_{2p} , et $Ca_{2p3/2}$ et Si_{2p} entre 8 jours et 15 jours alors que la différence relative à Fe_{3p} et Si_{2p} reste constante (tableau 24).

Tableau 24 - Valeurs des différences d'énergie cinétique des électrons mesurées au cours de l'interaction eau-verre andésitique.

Temps \ δ	Al _{2s} -Si _{2p}	Fe _{3p} -Si _{2p}	Ca _{2p} ^{3/2} -Si _{2p}
Référence	16,6	46,4	245,0
1/4 h	16,7	46,4	245,2
1/2 h	16,8	46,2	252,2
1 h	17,0	46,2	245,3
2 h	16,8	46,3	245,0
4 h	16,7	46,7	245,1
24 h	16,9	46,6	245,2
48 h	16,5	46,5	245,0
8 jours	17,0	46,4	244,7
15 jours	16,6	46,4	245,1

2.2.2. Analyse par microscopie électronique

Sur la planche 10, on peut voir les morphologies observées après 15 jours et un mois d'altération. Le dépôt est *très peu épais*, même après un mois ; il se présente sous la forme de granules plus ou moins coalescents. Sur le cliché "un mois" (bord gauche, en bas), il est intéressant de remarquer un dépôt d'aspect lamellaire qui a pu être identifié à une sépiolite grâce à la coupe réalisée à l'ultramicrotome dans le profil d'altération (tableau 25).

Les examens en transmission ont été effectués sur l'échantillon "un mois" à partir de l'étude des particules déposées sur grille et de coupes réalisées au microtome. Les résultats sont reportés dans le tableau 25.

L'analyse de la grille fait ressortir une nouvelle fois la prédominance de globules ferrifères (planche 11a), à côté desquels on note la présence de phases aluminosilicatées et de deux phases non identifiées riches en calcium et en potassium (planche 11b).

Tableau 25 - Microanalyses obtenues sur les points d'altération de la réaction verre andésitique - eau douce (échéance un mois)

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃		
<u>Particules déposées sur grille</u>	-	-	-	-	-	100	Globules peu cristallisés	Ferrihydrite ?
	-	18	60	8	3	7	Globules plus ou moins bien organisés	(planche 11a)
	-	-	32	15	51	-	Dépôt très fragile et diffus Faible hallos de diffraction	(planche 11b)
	-	-	23	46	31	-	Petites particules alignées Diagrammes d'anneaux diffus	(planche 11b)
<u>Coupe ultramince</u> Intérieur ↓ Extérieur	-	13	17	-	-	70	Couche uniforme en continuité avec le verre et constituée de globules peu structurés	(planche 11c)
	-	15	22	-	-	62		
	-	12	18	-	-	69		
	-	13	15	-	-	74		
	29	-	68	-	-	-	Diagramme ponctué : 4,30' ; 2,50 ; 2,17 ; 1,47 Å	Sépiolite ?

La figure 18 représente l'évolution des concentrations des éléments le long du profil d'altération déterminées à partir de l'examen des coupes à l'ultramicrotome (planche 11c). On notera l'abondance du fer dans ce profil et la présence à l'extérieur d'une particule à rapport Mg/Si = 0,64, valeur proche de celle des sépiolites déterminée dans le cas du verre β₂.

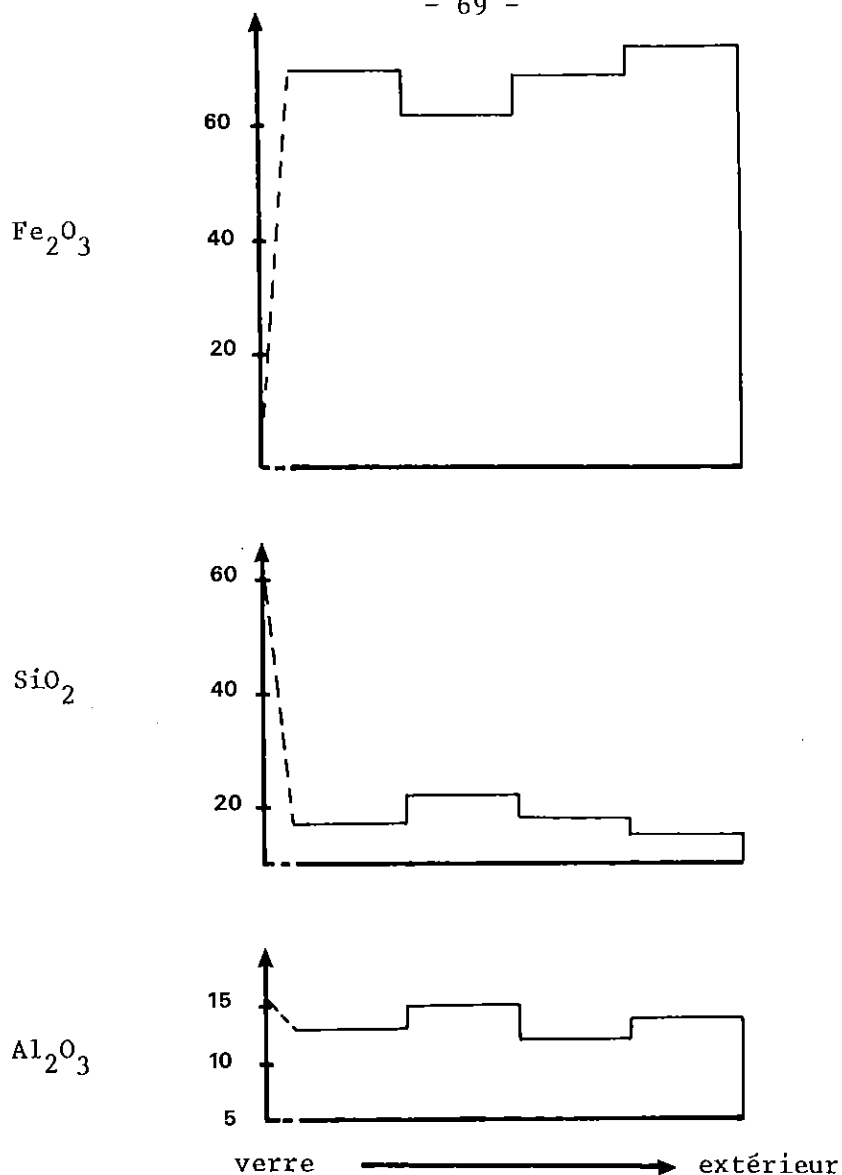


Figure 18 : Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule d'altération développée à la surface du verre andésitique (échéance un mois) .

Lorsqu'on compare l'ensemble des analyses obtenues sur l'échantillon altéré pendant un mois (particules déposées sur grille et coupes à l'ultramicrotome), il est remarquable de constater l'absence apparente des phases K-Ca-Si dans les coupes. Ces particules, très petites, sont probablement masquées par les composés ferrifères plus abondants. Ce fait souligne la complémentarité et les limites des deux méthodes d'analyse par microscopie électronique à transmission.

2 - 3 - CAS DU VERRE RHYOLITIQUE

2.3.1. Données de la spectrométrie ESCA

Les valeurs des différents rapports atomiques sont reportées dans le tableau 26. Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- jusqu'à une durée de huit jours, l'altération est *insignifiante* ;
- au bout de quinze jours, on note une décroissance des rapports normalisés au silicium. Elle est particulièrement nette pour le rapport Al/Si. Ce fait est à relier au comportement mobile de l'aluminium par rapport au silicium, comme cela a déjà été mis en évidence dans le cas de l'altération d'une obsidienne (THOMASSIN et al., 1976 ; cf. page 74) ;
- à l'échéance d'un mois, il y a croissance d'une phase alumino-silicatée à rapport Al/Si voisin de 0,4 ; en revanche, après deux mois d'altération, l'évolution observée nous conduit à suspecter la présence d'une nouvelle phase, plus riche en silicium et en potassium : ceci sera confirmé d'ailleurs lors de l'analyse morphologique.

Tableau 26 - Réaction verre rhyolitique - eau. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps. Données ESCA

Temps \ Rapports	Al/Si	K/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si
Référence	0,21	0,05	0,03	0,04	0,02
1/4 h	0,26	0,04	0,03	0,03	0,02
1/2 h	0,24	n.d.	0,03	n.d.	0,01
1 h	0,21	n.d.	0,03	0,03	0,03
2 h	0,22	0,02	0,03	0,04	0,03
4 h	0,25	0,02	0,05	0,06	0,03
24 h	0,25	0,05	0,04	n.d.	0,05
48 h	0,23	0,01	0,02	n.d.	0,01
72 h	0,23	0,02	0,07	0,02	0,08
8 jours	0,25	0,03	0,04	n.d.	0,08
15 jours	0,11	0,02	0,02	n.d.	n.d.
1 mois	0,41	0,05	0,03	0,03	0,06
2 mois	0,27	0,08	0,05	n.d.	0,07

Les valeurs des différences d'énergie de liaison des électrons $Al_{2s}-Si_{2p}$ et $Ca_{2p^{3/2}}-Si_{2p}$ soulignent ces changements, particulièrement à quinze jours et un mois (tableau 27).

Tableau 27 - Valeurs des différences d'énergie cinétique des électrons mesurées au cours de l'interaction eau-verre rhyolitique.

Temps δ	$Al_{2s}-Si_{2p}$	$Ca_{2p^{3/2}}-Si_{2p}$
Référence	16,3	244,6
1/4 h	16,4	244,9
1/2 h	16,5	245,1
1 h	16,3	244,9
2 h	16,5	245,2
4 h	16,4	244,9
24 h	16,6	245,0
48 h	16,5	245,0
72 h	16,5	244,9
8 jours	16,6	245,2
15 jours	15,7	245,2
1 mois	16,9	244,8

2.3.2. Etudes morphologiques

Les morphologies mises en évidence par microscopie électronique à balayage montrent une évolution très lente de la surface altérée. Sur la planche 12, on peut observer l'allure du précipité à un mois (couche uniforme) et l'apparition d'une nouvelle phase à deux mois. Etant donné le peu de produits d'altération à la surface du verre, il n'a pas été possible de réaliser une analyse en microscopie électronique par transmission.

3. - DISCUSSION

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'altération des verres dans l'eau douce permet de dégager quelques faits importants qui

méritent d'être développés :

- il existe un comportement des verres très différent vis à vis de l'altération selon leur nature ;
- le fer présente un comportement résiduel plus ou moins affirmé selon les cas ;
- dans un premier stade, il se développe à la surface du verre un microprofil d'altération constitué du verre résiduel hydraté et de composés plus ou moins amorphes. De part et d'autre de ces composés, c'est-à-dire vers l'extérieur et vers l'intérieur du profil, des phases cristallisées croissent, soulignant ainsi l'évolution géochimique constante du système.

3 - 1 - L'ALTERABILITE DES VERRES VOLCANIQUES. SCHEMA REACTIONNEL GENERAL.

L'analyse des données de la spectrométrie ESCA nous montre que, quel que soit le verre considéré, il se produit une réaction plus ou moins rapide à la surface du solide. Nous avons représenté sur les figures 19 et 20 les variations des rapports Fe/Si et Al/Si au cours de l'altération.

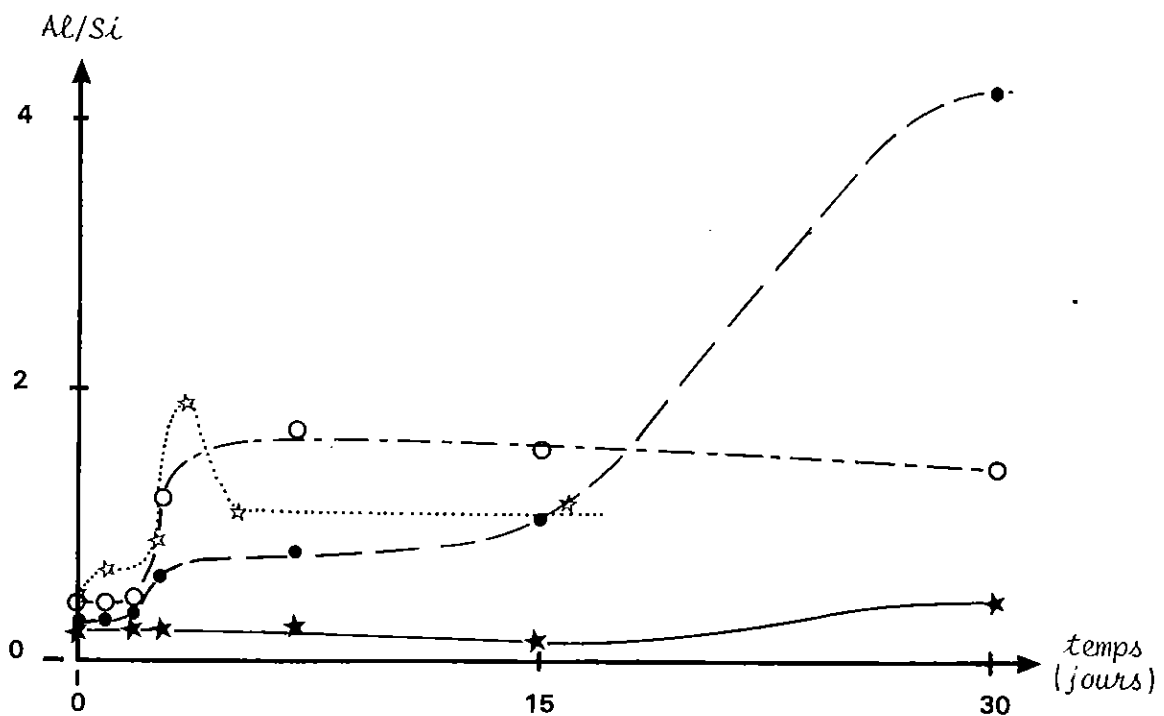
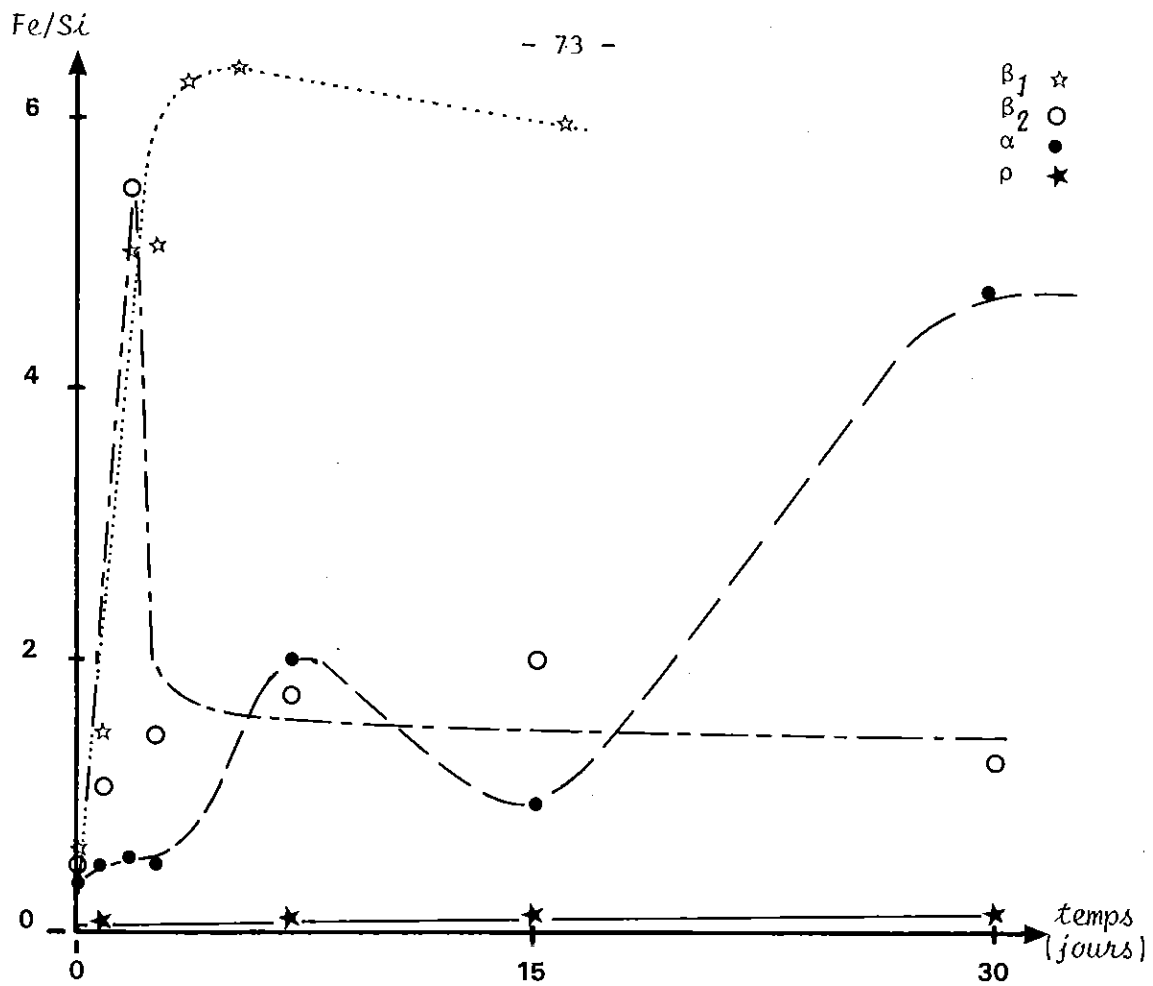
La comparaison des deux figures indique l'existence de deux grands types de comportement vis à vis de l'altération par l'eau douce :

- une évolution *lente* de la surface avec développement d'une couche alumino-silicatée : c'est le cas du verre rhyolitique ;
- une évolution *rapide* de la surface caractérisée par un rôle prépondérant du fer et de l'aluminium : c'est le cas des verres basaltiques et andésitique .

3.1.1. Cas du verre rhyolitique

En combinant les données ESCA et les analyses morphologiques obtenues par microscopie électronique à balayage, le schéma réactionnel de l'altération dans l'eau douce du verre rhyolitique à 90°C peut être décrit en trois étapes distinctes:

- Dans un premier temps, il se produit une désalcalinisation de la surface ; cette observation rejoint les conclusions de KARKHANIS et al. (1980) sur l'altération dans l'eau douce d'une rhyolite à 100°C. En effet, ces auteurs notent un net enrichissement de la



Comparaison de l'évolution des rapports Fe/Si (figure 19) et Al/Si (figure 20) déterminés par ESCA sur les différents verres après altération dans l'eau douce.

solution (3,1 ; 6,5 et 35,2 mgNa après respectivement, six heures, un jour et sept jours de réaction). Corrélativement à la désalcalinisation de la surface, ces auteurs indiquent une augmentation du pH qui traduit bien l'échange $H^+ - Na^+$ à l'interface.

- Cette étape est suivie d'un départ plus ou moins intense de l'aluminium dans la solution. Il se développe ainsi à la surface du verre une couche enrichie en silice. Un tel comportement (figure 21) a déjà été mis en évidence lors de l'altération d'une obsidienne dans les mêmes conditions expérimentales (THOMASSIN et al., 1976) et a été confirmé par les travaux récents de ALLNATT et al. (1983).

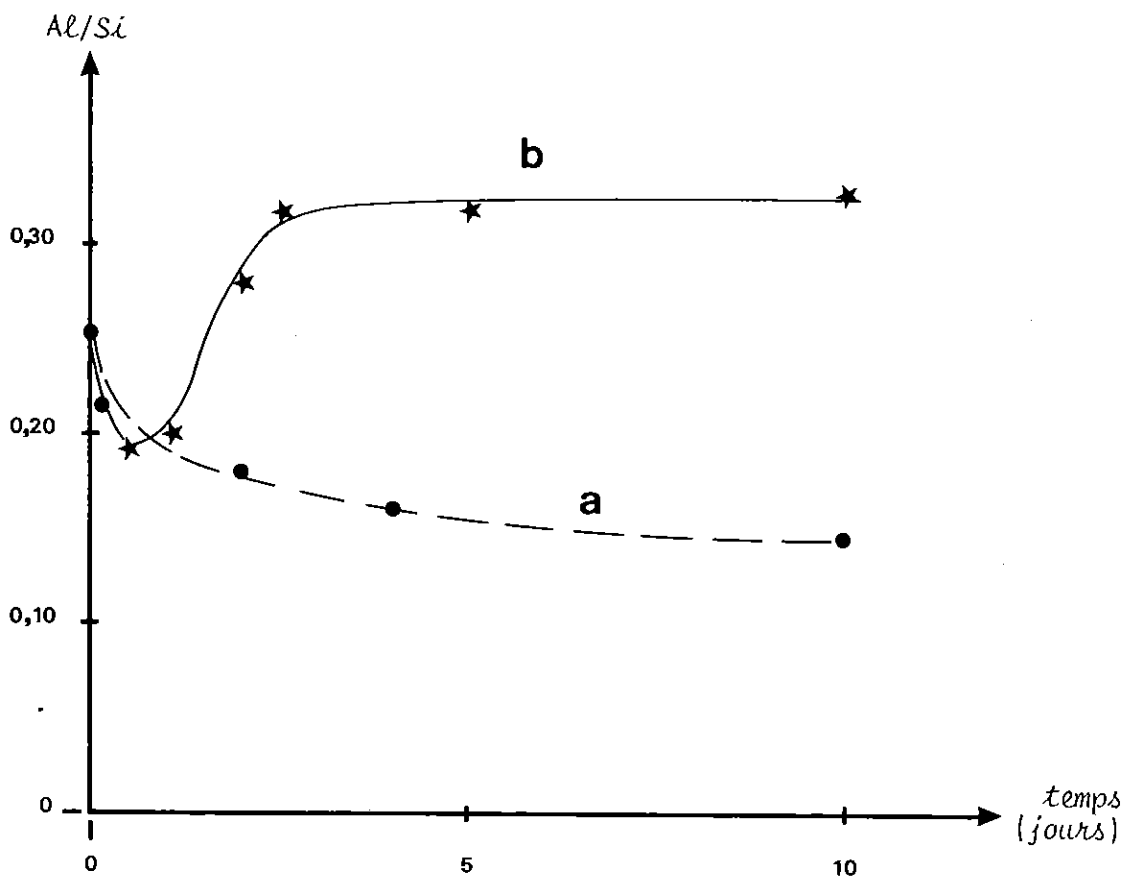


Figure 21 : Cinétique d'altération d'une obsidienne dans l'eau douce (THOMASSIN et al., 1976) - Etude du comportement relatif de Al et Si. Données ESCA
a - dans l'eau pure
b - dans l'eau contenant des traces de Cu

- Dans un stade ultérieur, on note la formation d'une phase aluminosilicatée contenant du potassium et du calcium. Nous n'avons pas pu identifier cette dernière phase ; signalons toutefois que d'autres travaux réalisés à des températures légèrement plus élevées ont fourni une réponse possible à cette question. C'est ainsi que WIRSHING

(1976) a obtenu à 150 °C une montmorillonite et quelques phases de type zéolitique, après 40 jours d'altération d'une rhyolite dans l'eau. Par ailleurs, la présence du potassium dans la couche analysée par ESCA montre que cet élément après passage en solution est, soit adsorbé par la couche superficielle (WHITE et CLAASSEN, 1980), soit incorporé dans une phase mieux cristallisée de type illite ou muscovite (KARKHANIS et al., 1980 ; ALLNATT et al., 1983).

3.1.2. Cas des verres basaltiques et andésitique

La description du schéma réactionnel paraît plus complexe. Au début de l'interaction, les mécanismes essentiels sont encore l'hydratation et l'échange d'ions entre les protons de la solution et les éléments modificateurs du réseau vitreux. En l'occurrence, pourront être considérés comme tels, *tous* les éléments *sauf le silicium et une partie de l'aluminium*.

Le stade suivant est caractérisé par la formation d'une couche riche en fer et en aluminium (données ESCA). Corrélativement au développement de cette couche se produit une dégradation du squelette silicaté résiduel. L'accumulation du fer à la surface des verres a été confirmée par une étude de BUCKWALTER et PEDERSON (1982). Ces auteurs ont étudié l'altération d'un verre nucléaire contenant environ 9 % de Fe_2O_3 dans des conditions expérimentales voisines des nôtres (eau douce, $T = 90^\circ C$ et milieu non agité ; rapport volume de la solution / surface de l'échantillon = 10 cm). L'analyse par SIMS (figure 22) a montré que le fer se concentrait préférentiellement dans la couche superficielle sur une épaisseur pouvant atteindre 1 μm après seize jours d'altération.

Dans notre travail, trois compositions de verres contenant du fer et de l'aluminium en tant qu'éléments majeurs ont été étudiées. Nous avons représenté sur les figures 23 et 24 l'évolution des rapports Al/Si et Fe/Si en fonction de la concentration de ces éléments dans les verres. Cette représentation cinématique des quinze premiers jours d'altération montre bien que :

- l'aluminium s'accumule régulièrement à la surface des trois verres (figure 23a). Il existe également une bonne corrélation de l'accumulation avec le rapport Al_2O_3/SiO_2 du verre initial ;
- la concentration en Fe_2O_3 joue un rôle important sur le comportement superficiel du fer (figure 23b). A cet égard, on remarquera les différences qui apparaissent entre les deux verres basaltiques : le fer

est accumulé à la surface du verre β_1 alors que, pour le verre β_2 , le rapport Fe/Si se stabilise à partir de l'échéance 72h à une valeur plus faible. On retrouve ici l'importance déjà mentionnée du facteur composition du verre.

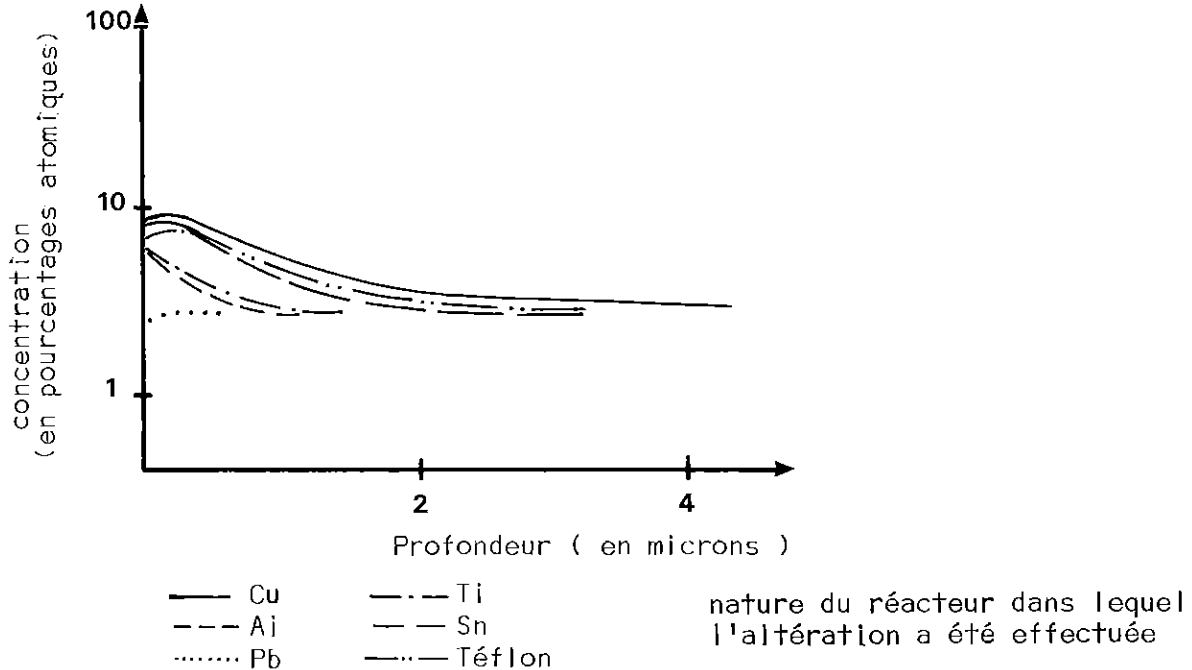


Figure 22 : Profils SIMS montrant la concentration superficielle du fer à la surface du verre après altération dans l'eau à 90°C, d'après BUCKWALTER et PEDERSON, 1982.

Ultérieurement, à la base du profil d'altération se produit un effet de confinement. On peut considérer que les propriétés de la couche superficielle vont se rapprocher de celle d'une "membrane semi-perméable" qui bloquerait le transport des cations mais laisserait passer l'eau. Le rôle de ce type de membrane a été évoqué en particulier pour expliquer l'évolution chimique des eaux interstitielles des sédiments océaniques (GRAF, 1982 ; FRITZ et MARINE, 1983). La figure 24 représente d'une manière schématique la formation et l'influence de cette membrane dans notre système.

Le sodium et les éléments "modificateurs" tendent à s'accumuler dès que cette propriété de semi-perméabilité a été atteinte. Pour des raisons d'équilibre électrique local, l'accumulation de Na^+ s'accompagnera d'une accumulation équivalente de OH^- provenant de la dissociation de l'eau, les H^+ correspondants diffusant en direction du verre sain :

Figure 23a

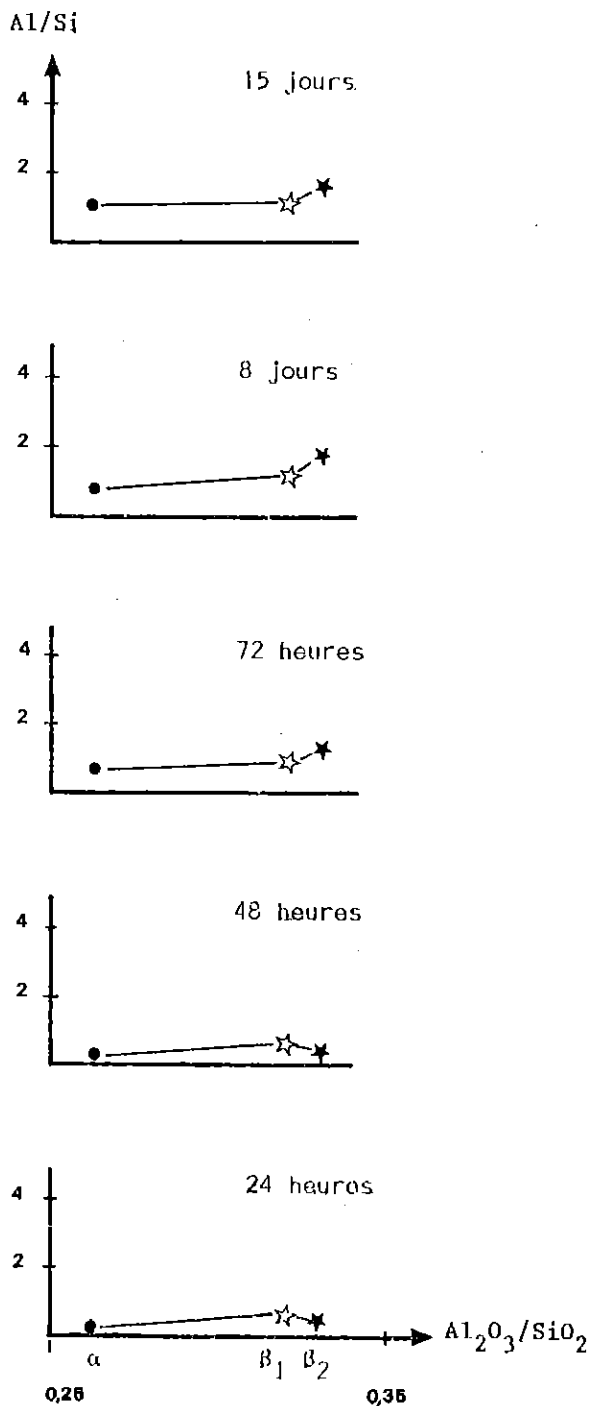


Figure 23b

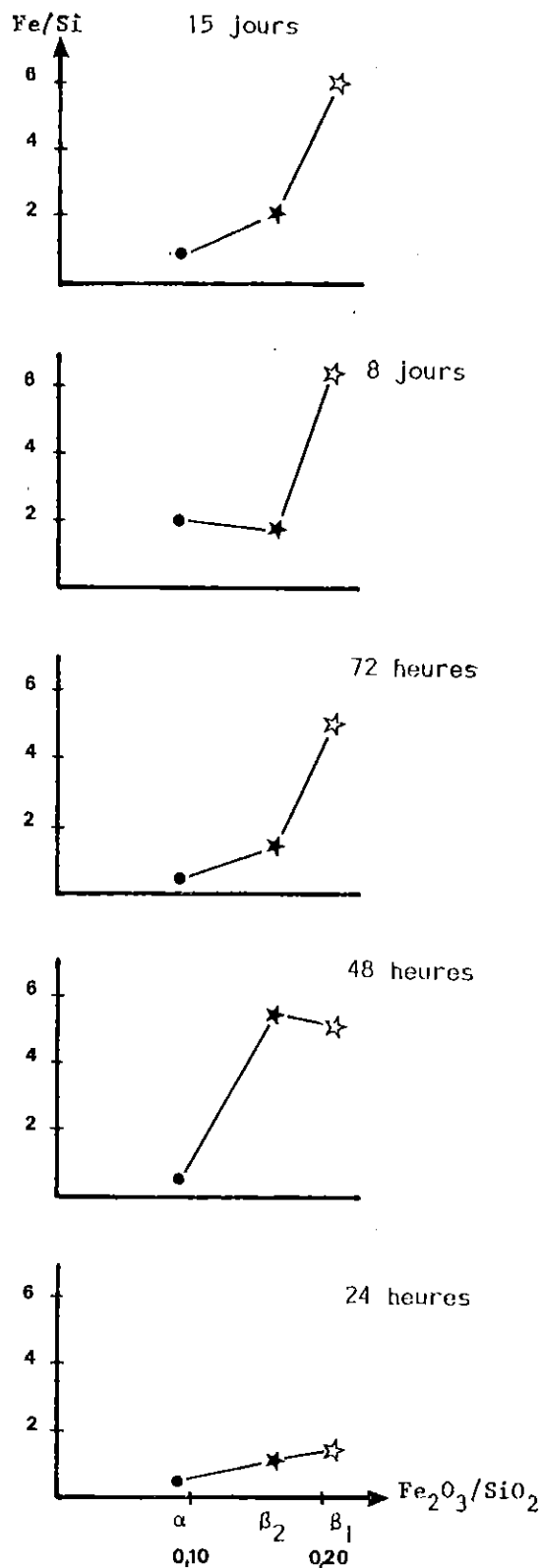
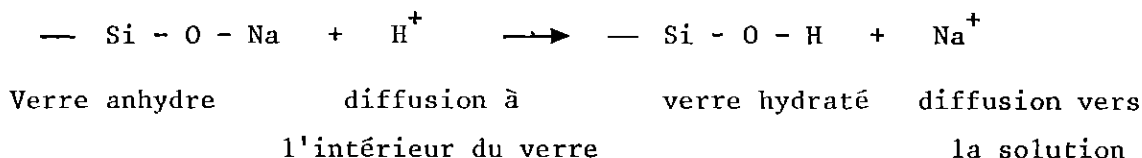


Figure 23 : Evolution des rapports Al/Si (23a) et Fe/Si (23b) déterminés par ESCA en fonction du temps d'altération et de la composition des verres.



On conçoit donc que des pH élevés puissent être atteints jusqu'à rendre possible l'hydrolyse de la liaison Si-O (ILER 1955).

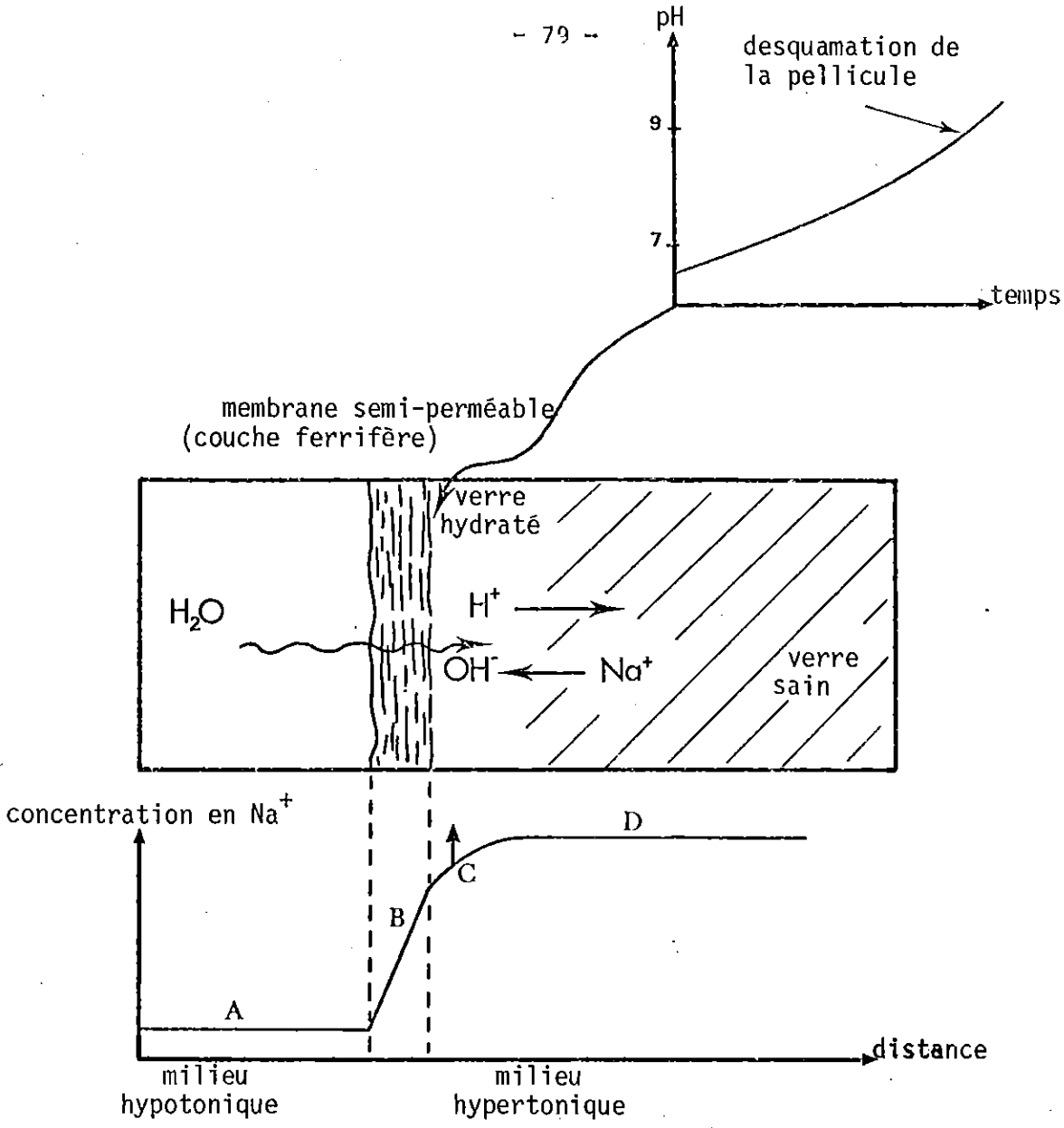
Sur la figure 24, on a supposé que la membrane semi-perméable était constituée par le précipité microporeux superficiel. Cependant, la part attribuable à la couche hydratée elle-même est difficile à apprécier. Il est certain que le phénomène de solubilisation dans la masse pourrait amener au bout d'un certain temps la formation d'un précipité microporeux dans lequel les transports s'effectueraient en solution et où les phénomènes osmotiques devraient être pris en considération. Toutefois, si la membrane semi-perméable était autre que la couche hydratée, le phénomène de rupture de la liaison Si-O *en profondeur* devrait être très général, ce qui ne paraît pas être le cas. Cet effet de confinement se matérialise par une facile desquamation de la pellicule d'altération, en particulier pour le verre β_1 (figure 24). Par ailleurs, l'hydrolyse de la liaison Si-O se produisant à des pH élevés, il est raisonnable de penser que la dissolution devient alors congruente (HENCH, 1977). Soulignons que les mesures de pH effectuées dans la masse de la solution en fin d'expérience ne montrent pas une telle augmentation de pH, illustrant bien les variations de cette grandeur au niveau des zones réactionnelles.

Le dernier stade à envisager est la croissance de phases cristallisées. Nous consacrerons un paragraphe spécial de la discussion générale à ce point précis (cf. § 3.3.).

3.1.3. Conclusion sur l'altérabilité des verres volcaniques

Cette étude nous a permis de mettre en évidence :

- les phénomènes d'échange à l'interface solide-solution, quel que soit le verre considéré ;
- un degré d'altération dans l'eau douce plus intense pour les verres contenant le plus de fer ;
- le développement de couches alumino-silicatées ou alumino-ferrifères, qui jouent un rôle important sur l'évolution du système verre-eau douce.



- A : concentration en Na^+ dans la solution.
- B : gradient de concentration très abrupt dans la membrane semi-perméable (hypothèse d'une diffusion à l'état stationnaire et d'un gradient de Na^+ supposé linéaire).
- C : gradient de concentration en Na^+ dans la couche hydratée. La forme représentée (qui correspond à celle d'une fonction erreur) est très hypothétique. Elle suppose en particulier que le coefficient de diffusion de Na^+ est constant dans l'ensemble du verre résiduel hydraté.
- D : concentration en Na^+ dans le verre sain.

La flèche au niveau de C indique le déplacement de la branche C au cours du temps, jusqu'à ce que le pH soit assez élevé pour qu'il y ait rupture de la liaison Si-O.

Figure 24 : Modélisation de la formation de la couche semi-perméable à la surface du verre (24a et 24b) et de ses conséquences sur le pH local et la desquamation de la pellicule d'altération (24c)

En se référant aux modèles définis par HENCH (1978), et présentés dans la première partie de ce travail, les deux premiers stades des mécanismes d'altération permettent de rattacher le verre rhyolitique au modèle II et les verres basaltiques et andésitiques au modèle III (figure 1).

3 - 2 - LE COMPORTEMENT DU FER LORS DE L'ALTERATION DES VERRS VOLCANIQUES DANS L'EAU DOUCE

L'ensemble des données expérimentales obtenues sur les verres α , β_1 et β_2 nous a permis de mettre en évidence une accumulation notable du fer à la surface des esquilles. Ce résultat rejoint les observations faites sur l'altération des verres basaltiques en milieu ouvert dans un appareillage de type soxhlet par TRICHET (1970) et DECARREAU (1977). Ces auteurs ont montré qu'il se produisait un entraînement intensif de tous les éléments sauf du fer et du titane. Il est remarquable de constater que, quel que soit le protocole expérimental (milieu agité ou non), le fer s'accumule préférentiellement aux autres éléments. Plusieurs questions se posent donc sur le comportement de cet élément :

- 1) Sous quelle forme est-il immobilisé ?
- 2) Quel rôle joue l'accumulation de cet élément sur la cinétique de l'altération (problème de l'existence d'une barrière protectrice ou semi-perméable) ?
- 3) L'abondance des phases ferrifères dans le profil d'altération masque-t-elle d'autres phases ou empêche-t-elle leur croissance ?

3.2.1. Les formes d'accumulation du fer

Les examens des grilles en microscopie électronique nous ont révélé que, dans la majeure partie des expériences, l'essentiel des populations était constitué de *globules ferrifères* plus ou moins stables sous le faisceau d'électrons. Dans le cas du verre β_1 , nous avons pu obtenir quelques clichés de microdiffraction en anneaux attribuables à la ferrihydrite. Sur ce même verre, à partir de coupes réalisées à l'ultramicrotome, l'existence d'une goéthite alumineuse a été suggérée (tableau 18, planche 3). Pour être complet dans cette récapitulation, nous devons signaler, pour les deux verres basaltiques, la présence de silicates ferrifères (nontronite, hisingérite) plus ou moins structurés. On peut se demander pourquoi l'on n'observe pas la croissance de phases ferrifères mieux cristallisées. Plusieurs raisons convergentes peuvent être avancées : le manque de vieillissement du précipité, la présence d'éléments inhibiteurs, les conditions expérimentales particulières. Reprenons en détail

ces différents points.

Le terme ferrihydrite désigne un hydroxyde ferrique montrant cinq larges raies de diffraction aux rayons X et des clichés de microdiffraction caractéristiques d'une structure d'hématite présentant des défauts (CHUKHROV et al., 1972). Les formes les moins organisées, appelées protoferrihydrite, sont considérées comme des précurseurs de la ferrihydrite. L'étude en microscopie électronique de la ferrihydrite naturelle (SCHWERTMANN et FISHER, 1973) montre "des agrégats arrondis d'une dizaine de microns qu'il est extrêmement difficile de disperser et qui semblent constitués de l'accolement de particules d'un diamètre voisin de 100 \AA ". Les microdiffractions en aire sélectionnée fournissent des raies à $2,48$; $2,20$; $1,98$; $1,72$; $1,48 \text{ \AA}$. Les raies à $2,5$ et $1,5 \text{ \AA}$ sont attribuables à la protoferrihydrite (CHUKHROV et al., 1972) ; la présence des trois autres raies implique un arrangement cristallographique justifiant le terme de ferrihydrite. Ce minéral peut évoluer en oxydes mieux cristallisés (goethite, hématite) par vieillissement ou sous l'effet de la température.

Dans notre étude, nous avons pu mettre en évidence l'accumulation du fer sous la forme ferrihydrite à l'aide de la microscopie électronique. Cette phase minérale se développe sur les trois verres ferrifères étudiés avec un degré d'évolution plus prononcé pour le verre β_1 . Le manque de cristallinité des produits uniquement ferrifères peut être attribué d'une part à une hydrolyse trop rapide de Fe^{3+} (SCHWERTMANN et TAYLOR, 1977) et, d'autre part, à l'influence d'éléments inhibiteurs tels que l'aluminium ou la silice (GASTUCHE et al., 1964 ; SCHWERTMANN et THALMANN, 1976 ; SCHWERTMANN et al., 1977 ; TAYLOR et SCHWERTMANN, 1978 ; SIEVER et WOODFORD, 1979). Leur présence en faible quantité (10 % maximum pour l'aluminium, 5 % pour la silice) conduit à une diminution de la cristallinité, voire à une inhibition de la cristallisation des oxydes de fer aux plus fortes teneurs. Dans notre étude, les deux hypothèses sont également plausibles.

Nous avons signalé aussi, principalement sur le verre β_1 , la présence de silicates ferrifères cristallisés (nontronite, hisingérite). Ces phases indiquent que le système étudié est en constante évolution. Leur apparition pose cependant un problème. En effet, DECARREAU (1982) a montré que, dans des conditions oxydantes, des mélanges de gels de silice et d'hydroxydes ferriques conduisaient par évolution à la genèse de particules smectitiques de petite taille, faiblement cristallisées ou amorphes ; en revanche, à partir de germes obtenus en faisant coprécipiter Fe(II) et la silice dans des conditions

réductrices, il est possible d'obtenir ensuite en passant en milieu oxydant, des smectites ferrifères très bien cristallisées (nontronite). Cette évolution indique ainsi que le passage par un stade Fe(II), donc l'existence de conditions réductrices, est quasi-nécessaire pour parvenir à la formation de nontronites cristallisées. HARDER (1976) avait également envisagé un tel processus pour obtenir la synthèse de nontronites à basse température (3° et 20°C). Pour de faibles concentrations en silice (20 ppm), un pH alcalin et un potentiel d'oxydo-réduction négatif, cet auteur considère comme nécessaire le stade Fe(II) pour la formation de ces silicates. Parallèlement à ces données expérimentales, PEDRO et al. (1978) proposent aussi le passage par un stade Fe(II) pour expliquer la formation de nontronites dans les sédiments récents du lac Tchad. La séquence envisagée est : 1) précipitation et coagulation de complexes et d'hydroxydes ferriques amenant la formation d'oolites. 2) création d'un environnement réducteur au centre des oolites. (en liaison probablement avec la matière organique) selon un enchaînement $Fe^{3+}_{solide} \rightarrow Fe^{2+}_{aqueux}, Fe^{2+}_{aqueux} + SiO_{2\text{solution}} \rightarrow$ complexes hydroxydés Fe - Si du type $(OH)_3 - Si - O - Fe^{II} - O - Si - (OH)_3$

3) Oxydation de ces complexes : $(OH)_3 - Si - O - Fe^{II} - O - Si - (OH)_3 + H_2O \rightarrow (OH)_3 - Si - O - \underset{OH}{Fe^{III}} - O - Si - (OH)_3 + H^+ + e^-$.

4) Polymérisation des unités oxydées conduisant à l'édification de nontronites.

Dans nos expériences, pouvons-nous envisager l'existence d'un milieu suffisamment réducteur pour que Fe^{2+} soit prédominant en solution à un moment donné ? Les coupes à l'ultramicrotome obtenues sur le verre β_1 après un mois d'altération nous permettent de localiser les silicates ferrifères dans une zone comprise entre les oxydes plus ou moins bien cristallisés qui se développent près du verre et la couche de ferrihydrite (figure 16). Cette position particulière souligne bien que la croissance de ces phases ne se fait pas de manière quelconque.

L'analyse chimique du verre β_1 indique qu'une partie du fer s'y trouve à l'état ferreux ($Fe_2O_3 / FeO = 12,5$). En début d'expérience, les conditions retenues sont oxydantes : tout le fer entrant en jeu dans les réactions se trouve donc à l'état ferrique. Ceci conduit à la formation de la couche de granules ferrifères, puis au développement de la couche ferrihydrite. Par la suite, nous avons noté que l'altération du verre produit un confinement de la solution. Dans l'hypothèse où la couche semi-perméable joue aussi un rôle ralentisseur sur la diffusion de l'oxygène dissous, il est tout à fait

vraisemblable que l'oxydation du fer (II) libéré du verre ne sera pas un phénomène rapide et on pourra invoquer un mécanisme réactionnel du type de celui proposé par PEDRO et al. (1978).

Nous admettrons donc pour expliquer la présence des silicates ferri-fères observés dans la pellicule d'altération que : 1) au début de la réaction, le fer (II) est totalement oxydé ; 2) après la formation de la couche de ferrihydrite, le milieu liquide confiné n'est plus très oxydant et une partie du fer (II) libéré ne se trouve pas immédiatement oxydée participant ainsi à l'édification de silicates ferrifères cristallisés selon un mécanisme faisant intervenir des complexes hydroxydes Si - Fe(II). Notons toutefois que la mise en évidence de phases Fe(II) présentes éventuellement dans le profil d'altération reste entière. On retrouve ici le problème de la stabilité de tels minéraux et de leur oxydation quasi-instantanée à l'air libre (TAYLOR et MC KENZIE, 1980).

3.2.2. Le rôle de l'accumulation du fer

Les données ESCA (rapports Fe/Si, valeurs des différences d'énergie de liaison $Fe_{3p} - Si_{2p}$) montrent que le fer est mobilisé très rapidement à la surface au cours de l'altération. Cette accumulation permet l'établissement d'une couche superficielle qui, à notre avis joue le rôle d'une membrane semi-perméable amenant ainsi à une évélation locale du pH à la base du profil.

Une confirmation de ce schéma est apportée par des expériences de PAUL et ZAMAN qui ont étudié à 70°C la solubilité de verres alumineux et ferri-fères en milieu agité et pH variable (tableau 28).

Tableau 28 - Composition des verres étudiés (en mole %)

Verres	Na ₂ O	SiO ₂	1/2Fe ₂ O ₃	FeO	1/2Al ₂ O ₃	MgO
1	12,53	73,42	12,55	1,50	-	-
2	12,53	74,32	11,26	1,87	-	-
5	12,53	73,42	-	-	12,55	1,50
6	12,56	74,32	-	-	11,26	1,87

Les résultats obtenus pour la libération du fer et de l'aluminium en fonction du pH sont représentés sur les figures 25a et 25b. On observe trois branches successives sur chacune des courbes :

- A : jusqu'à pH 4 environ, la solubilisation s'effectue sous forme Fe^{3+} ou Al^{3+} ;
- B : de pH 4 à pH 9 environ s'observe un minimum de solubilisation du fer; ce plateau s'étend jusqu'à pH 11 environ pour l'aluminium ;
- C : en milieux basiques, la solubilisation du fer et de l'aluminium s'accroît. Pour l'aluminium, on peut invoquer le caractère amphotère de cet élément et la formation d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Par contre, le fer ne peut être mobilisé sous forme ionique dans les conditions expérimentales retenues et l'on doit invoquer la dissémination de particules ferrifères.

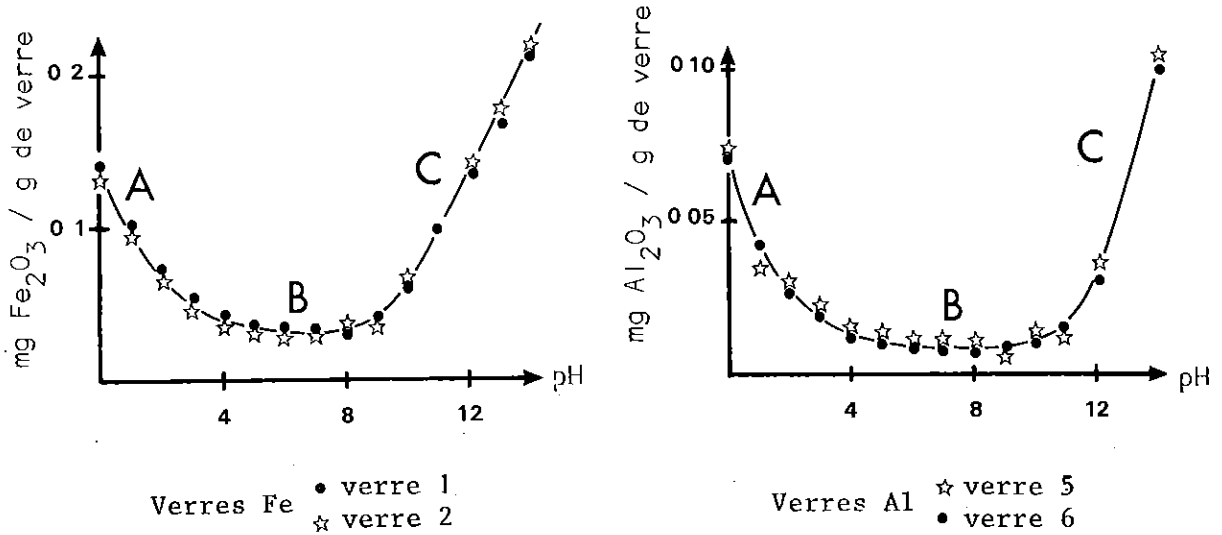


Figure 25 : Courbes de solubilisation du fer et de l'aluminium en fonction du pH de la solution (in PAUL et ZAMAN, 1978).

Parallèlement (figure 26), on notera que la libération de la silice, identique pour les deux types de verres jusqu'à pH 8, est ensuite plus élevée dans le cas des verres ferrifères. Ce fait confirme à la fois le caractère protecteur des précipités superficiels alumineux et la desquamation facile des précipités ferrifères.

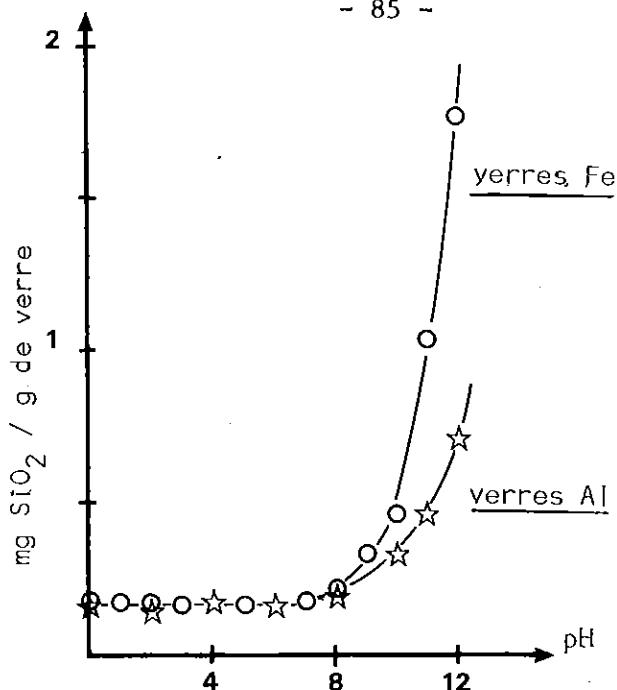


Figure 26 : Cinétiques d'extraction de la silice en fonction du pH
(in PAUL et ZAMAN, 1978).

Dans cette étude, Al et Fe n'ont pas été mis en compétition au sein d'un même verre. On peut toutefois admettre que le rapport Fe/Al joue un rôle essentiel sur la desquamation de la pellicule d'altération, expliquant ainsi dans nos expériences la meilleure adhérence de la pellicule sur le verre andésitique ($Fe / Al = 0,22$) que sur les verres basaltiques et, pour ces derniers, la différence existant entre β_1 (0,41) et β_2 (0,32).

3.2.3. La dualité abondance du fer - présence d'autres phases

La faible quantité de produits d'altération recueillie sur les esquilles ne nous a pas permis d'utiliser d'autres procédés ou techniques amenant à une meilleure détermination des produits ferrifères : spectroscopies infra-rouge et Mössbauer, diffraction différentielle des rayons X, analyse thermique différentielle, dissolution sélective des différentes phases à l'oxalate d'ammonium (SCHWERTMANN et al., 1982). Néanmoins, en dehors des produits ferrifères et des phases bien cristallisées, l'examen des suspensions sur grilles nous a permis d'observer quelques fractions minérales de composition particulière : certaines de nature silico-alumineuse, peuvent être attribuées

à la famille des allophanes, mais la plupart d'entre elles n'ont pas pu être déterminées de façon certaine. En outre, la proportion de ces phases par rapport aux produits ferrifères est faible. Les analyses des coupes au microtome soulignent bien que le mélange est intime puisqu'elles n'ont révélé que les phases Fe et les phases silicatées. A notre avis, cette abondance du fer et l'absence relative d'autres phases (allophanes, entre autres) sont à relier essentiellement aux conditions expérimentales retenues et témoignent du caractère intensif de l'altération des verres. En effet, l'abondance d'hydroxydes de fer plutôt que d'autres phases (allophanes, imogolite) caractérise les horizons B des sols volcaniques de type hydrandepts (andosols perhydratés de la classification française ; WADA et WADA, 1976 ; WADA, 1977). Selon ces auteurs, de tels sols sont le résultat d'un intense lessivage.

Ainsi, malgré l'absence de matière organique dans notre système expérimental, nous retiendrons que l'altération simulée présente le caractère intensif retrouvé dans certains types de sols volcaniques.

3 - 3 - CROISSANCE DE SILICATES CRISTALLISES

Les examens en microscopie électronique ont révélé l'apparition de phases silicatées présentant des diagrammes de diffraction dont la répartition des taches est compatible avec un réseau hexagonal hk0 de phyllosilicates. La composition de ces phases déterminées par microanalyse fait ressortir que ces minéraux peuvent être classés de la manière suivante (tableau 29).

Tableau 29 - Classification des minéraux phylliteux déterminés dans les produits d'altération

Minéraux		Al	Mg
Phyllosilicates	1/1	Kaolinite	-
	2/1	Smectites	-
Pseudophyllites	-	-	Sépiolite

La formation de tels minéraux dans nos conditions expérimentales résulte d'une néogenèse à la surface de la couche externe. Cette précipitation

est due à une surconcentration locale de Mg, Al et Si provenant de l'altération du verre : on a donc ici un bon exemple de *croissance en milieu confiné de phases bien cristallisées sur un support plus ou moins amorphe*. Les conditions particulières de cette croissance sont à rapprocher de celles (expérimentales ou naturelles) conduisant à la genèse de ces phyllosilicates en milieu confiné (WADA et KUBO, 1975 ; WADA, 1977 ; ZELAZNY et CALHOUN, 1977 ; PEDRO, 1981) : nous retrouvons là encore les caractéristiques du milieu (pH alcalin, milieu confiné) qui ont été évoquées lors des discussions précédentes.

4. - CONCLUSIONS

Cette étude de l'altération dans l'eau douce d'une série de verres silicatés avait pour but essentiel de montrer l'influence de la nature du verre sur l'évolution du système et de décrire les séquences primitives d'altération, dans des conditions expérimentales particulières. L'altération des verres de type rhyolitique n'a pas permis de mettre en évidence une évolution très significative : ceci est dû essentiellement à la durabilité chimique des verres de cette composition, caractère bien connu des verriers. Nous n'avons pas pu observer en particulier le développement de phases cristallisées identifiables, même après deux mois d'altération. Par contre, des modifications importantes ont été établies sur les verres basaltiques et andésitique. Nous avons représenté sur la figure 27 les différents stades de l'évolution superficielle des verres telle qu'elle peut être déduite de nos résultats.

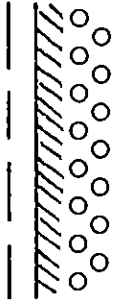
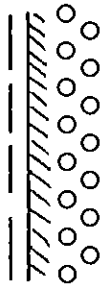
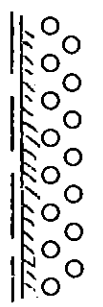
Nous retiendrons en priorité l'accumulation superficielle du fer, et dans de moindres proportions, celle de l'aluminium. La faible cristallinité des produits ferrifères est à relier à plusieurs facteurs convergents : une hydrolyse très rapide de Fe^{3+} conduisant à la formation de ferrihydrite, la présence d'éléments inhibiteurs, un milieu d'altération non agité et non renouvelé, et le facteur temps. L'apparition de phases silicatées ferrifères et l'explication de leur genèse conduit à introduire dans notre système expérimental les notions de pH locaux et de potentiels d'oxydo-réduction variables en fonction du temps et de la position dans le profil d'altération : on voit apparaître ainsi une évolution dans l'approche de l'altération hydrolytique, rejoignant par là les idées de PEDRO et DELMAS (1980) : "*Pour comprendre les mécanismes et les processus amenant à sa formation, le profil d'altération ne doit plus être considéré dans sa globalité mais dans un découpage en "microsystèmes" se transformant en fonction du milieu, un certain nombre de ces microsystèmes pouvant d'ailleurs être en équilibre métastable*".

Rhyolite

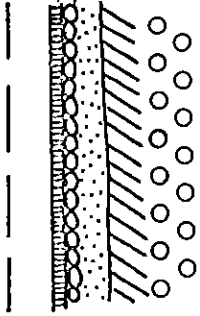
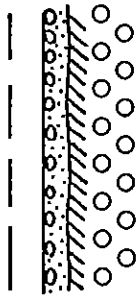
Andésite

Basalte 1

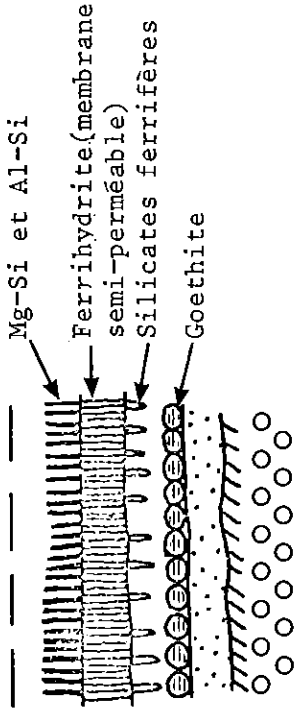
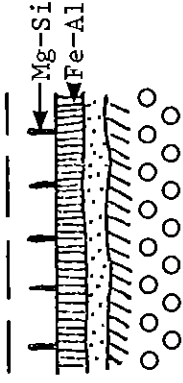
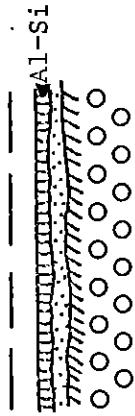
0 < t < 4 heures



4 heures < t < 15 jours



Un mois



- Interface initial
- ○ ○ Verre sain
- ///// Front d'hydratation
- ⋯⋯⋯ Squelette siliceux résiduel

Figure 27 : Modélisation en fonction du temps de l'évolution du système verre - eau douce à 90°C.

Nos résultats soulignent également l'importance de l'élément fer dans le réseau vitreux et la dualité Fe-Al. A cet égard, rappelons les différences observées sur les degrés d'altération qui varient avec le rapport Fe/Al du matériau initial.

Les évolutions ultérieures, faisant apparaître en particulier des argiles, montrent qu'à partir d'un matériel vitreux non cristallisé il est possible d'obtenir des néogenèses cristallisées. A l'opposé de TRICHET (1970), nous ne voyons pas d'influence de la structure vitreuse sur la formation des produits d'altération. En effet, nous n'avons jamais observé dans le verre et dans les néoformations les sphérules décrites par cet auteur. Ce fait est probablement à mettre au compte de différences entre la structure fine des verres artificiels que nous avons utilisés et celles des verres naturels que cet auteur a mis en oeuvre. En revanche, comme l'ont démontré les travaux de BESSON et al. (1975, 1977a, 1977b), nos résultats indiquent bien que *les néoformations cristallisées se produisent au voisinage des surfaces solides et non au sein de la phase liquide, soulignant ainsi le rôle de l'interface et l'intérêt de son étude.*

Comme nous l'avions suggéré au début de ce chapitre, les conditions expérimentales adoptées sont difficilement transposables au domaine pédologique. Néanmoins, l'altération développée sur les verres basaltiques et andésitique présente un caractère "andosolique", du fait de l'apparition d'un certain nombre de phyllosilicates cryptocristallins à structure plus ou moins turbostratique (kaolinite, nontronite).

Pour avoir une meilleure approche des séquences caractérisant l'évolution de notre système, les facteurs temps, température et régime hydrique devront être mieux pris en considération. Ils permettront d'affiner l'influence non négligeable de la composition du verre (TOKASHIKI et WADA, 1975) et d'étudier l'évolution des autres phases : croissance d'oxydes de fer cristallisés (goéthite, hématite), développement d'allophanes, associations avec d'autres phases silicatées telles que celles observées dans la nature (HETIER, 1968 ; SIEFFERMANN, 1969 ; KÜHNEL et al., 1975 ; BAIN et RUSSEL, 1980 ; WILSON et al., 1981).

Enfin, l'étude de la formation de ces pellicules d'altération présentant des propriétés sorptives certaines (YARIV et CROSS, 1979) peut avoir des

débouchés dans une recherche plus appliquée. Citons, par exemple, la modélisation de l'altération des verres de type nucléaire (SAVAGE et CHAPMAN, 1981, BATES et al., 1982) ou encore la mise en évidence de la concentration - ou, à l'opposé, de la mobilité - de certains éléments comme l'uranium (WALTON et al., 1981).

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ALTERATION DES VERRES BASALTIQUES, ANDESITIQUE ET RHYOLITIQUE EN MILIEU OCEANIQUE

INTRODUCTION

L'évolution des phases vitreuses dans des conditions sous-marines est connue depuis plus d'un siècle et demi, notamment dans le cas de basaltes. Cependant, depuis une quinzaine d'années environ, le développement des campagnes océanographiques et des grands forages profonds marins a permis d'accumuler une somme considérable d'observations et de matériels d'étude qui conduisent à aborder ce problème sous un angle nouveau.

L'altération des verres basaltiques, connue généralement sous le terme de "palagonitisation" a fait l'objet de nombreuses descriptions notamment dans les rapports des programmes IPOD (International Phase of Ocean Drilling) et les "Deep Sea Drilling Reports". Parmi les articles synthétiques relatifs à ce sujet, nous retiendrons les travaux de HONNOREZ (1972,1980), FURNES (1978) et NOACK (1979, 1981). La "palagonite" se caractérise principalement par un assemblage de minéraux argileux (saponites, céladonites, chlorites, talc, smectites, interstratifiés) associés à des zéolites (phillipsite, clinoptilolite), des carbonates (calcite), des oxydes de fer et de manganèse, et des sulfates. Diverses relations entre ces minéraux ont permis d'établir des séquences caractéristiques du degré d'évolution de l'altération (SEYFRIED et al., 1978 ; NOACK, 1979 ; JUTEAU et al., 1979 ; DESPRAIRIES, 1981). La description de ce cortège minéralogique et de son développement dépend bien évidemment du matériel initial comme des conditions d'altération (DESPRAIRIES et BONNOT-COURTOIS, 1980 ; BESSE et al., 1981 ; NOACK, 1981).

En ce qui concerne les verres de caractère acide (rhyolites, andésites), les paragenèses provenant de l'évolution en milieu sous-marin sont essentiellement constituées d'argiles (smectites) et de zéolites (HEIN et

SCHOLL, 1978). Lorsqu'il est peu modifié, ce type de matériel volcanique (en général des cendres) se caractérise également par une surface de verre peu marquée par l'altération (CADET et FUJIOKA, 1980 ; CADET et al., 1981).

L'apport des études relatives aux altérations sous-marines des verres est très varié. Les principaux points qui méritent d'être retenus sont :

- *l'influence de la nature des verres sur la sédimentation argileuse* (DESPRAIRIES et BONNOT-COURBOIS, 1980 ; STAUDIGEL et al., 1980) ;
- *les implications géodynamiques*, en particulier à partir de l'étude des cendres provenant du volcanisme explosif (NINKOVITCH et al., 1977 ; CADET et al., 1981) ;
- *l'accumulation des éléments* (en particulier les métaux) et *la reconstitution de la géochimie des fonds océaniques*. Cet aspect recouvre en partie l'hydrothermalisme sous-marin (HART et al., 1974 ; HUMPHRIS et THOMPSON, 1978a et b) et la mobilité des éléments au cours de l'altération (SHANKS et BISCHOFF, 1977 ; FURNES, 1978 ; MOTTL et al., 1979 ; BLOCH, 1981 ; LEW, 1981 ; MORBY et CRONAN, 1981).

Parallèlement à toutes ces observations et données "naturelles", on a essayé de reproduire les altérations sous-marines par voie expérimentale. Plusieurs aspects ont été étudiés, en fonction des applications recherchées :

- *le rôle de la température* : selon la valeur de ce paramètre, on distingue altération hydrothermale ($T > 100^{\circ}\text{C}$) et altération de basse température. Quel que soit le domaine de température, il se produit une altération plus ou moins prononcée (FURNES, 1975), mais la nature des produits néoformés n'est pas déterminable au début des réactions à basse température (SEYFRIED et BISCHOFF, 1979) ;
- *l'influence du magnésium sur la formation des fractions argileuses*, en particulier des smectites (HAYASH et CHANDLER, 1981 ; SEYFRIED et MOTTL, 1982) ;
- *la mise en évidence*, à partir de l'analyse des solutions, *d'une corrélation inverse Ca-Mg* : la solution s'enrichit en Ca et s'appauvrit en Mg (MOTTL et HOLLAND, 1978) ;
- *la reconstitution*, notamment pour les expériences de haute température, *du cortège minéralogique de l'altération* (jusqu'au stade zéolite) ;

- *l'importance de la mobilisation des éléments métalliques* tels que Cu, Zn, Mn,... qui peuvent jouer un rôle sur la formation des dépôts métallifères d'origine exhalative (BISCHOFF et DICKSON, 1975 ; SEYFRIED et BISCHOFF, 1977) ;
- *le rôle du rapport eau de mer / solide* qui détermine le développement de l'altération, influençant notablement la chimie des solutions réactantes et la minéralogie de l'altération (HAJASH et ARCHER, 1980).

Peu de travaux ont été entrepris sur l'étude de l'évolution de l'interface solide-solution au cours des tout premiers stades de l'altération. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les recherches que nous avons entreprises (THOMASSIN et TOURAY, 1979, 1980, 1982, 1983 a et b) en collaboration avec l'équipe de T. JUTEAU de l'Université de STRASBOURG (CROVISIER et al., 1981, 1982, 1983 a, b, c) et que nous présentons ci-dessous.

1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1 - 1 - DESCRIPTION DES EXPERIENCES .

Les expériences ont été réalisées de façon identique à celles décrites pour l'altération dans l'eau douce. Les verres utilisés sont les mêmes ; la solution altérante est une eau de mer élaborée selon la méthode de KESTER et al. (1967). Les éléments contenus dans cette eau de mer ont été limités aux composants majeurs (à savoir NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, MgCl₂, CaCl₂). Le pH de l'eau ainsi synthétisée a une valeur de 7,85 à 20°C.

L'eau de mer utilisée renferme en particulier 2,3 millimoles par litre de NaHCO₃, ce qui correspond au pH considéré à une valeur proche de celle indiquée pour l'océan Pacifique profond par BROECKER (1974). La quantité de CO₂ renfermé dans le volume d'air restant au-dessus du liquide peut par ailleurs être négligée.

La température d'expérience était de 90°C ± 2°C. Les temps de réaction ont varié de quinze minutes à neuf mois. Le milieu était non agité et non renouvelé. Par ailleurs, le rapport pondéral eau de mer/solide était voisin de 100, ce qui place nos expériences dans le type "sea-water dominated" défini par SEYFRIED et MOTTI (1982). En fin d'expérience, les échantillons ont été rincés pour éliminer la contamination due à l'eau de mer selon une méthode décrite par BANCROFT et al. (1977).

1 - 2 - TECHNIQUES D'ANALYSE

Pour les durées d'expériences inférieures à trois mois, tous les échantillons ont été analysés par spectrométrie ESCA et microscopie électronique à balayage.

L'analyse par spectrométrie ESCA a porté sur les photoélectrons suivants : Al_{2s} , Si_{2p} , Fe_{3p} , Ca_{2p} , Na_{2s} , Cl_{2p} , Mg_{2s} , K_{2p} , C_{1s} et O_{1s} . Le soufre a quelquefois été détecté mais n'a pas été étudié de façon systématique.

En ce qui concerne les expériences d'une durée supérieure à trois mois, les produits d'altération ont été étudiés par microscopie électronique et par diffraction des rayons X.

A l'aide de la microscopie électronique, nous avons réalisé :

- des études morphologiques sur tous les échantillons métallisés à l'or ;
- des études en transmission et des microanalyses à partir des suspensions sur grilles et sur coupes à l'ultramicrotome (échéances les plus longues).

Enfin, selon l'adhérence des pellicules d'altération, nous avons réalisé des diagrammes de diffraction des rayons X (méthode DEBYE-SCHERRER).

2 - RESULTATS

2 - 1 - CAS DES VERRES BASALTIQUES

2.1.1. Données de la spectrométrie ESCA

Seuls les essais d'une durée inférieure ou égale à un mois ont permis d'effectuer des analyses ESCA ; la pellicule d'altération s'est en effet révélée trop fragile aux échéances ultérieures. Les résultats sont reportés dans les tableaux 30 et 31, par référence au silicium, choisi comme étalon interne.

Les points suivants ressortent de l'analyse de l'ensemble des résultats :

- le fer, le sodium et le calcium sont absents (ou présents en très faible quantité) à la surface de l'échantillon, dès l'échéance la plus courte ;

Tableau 30 - Réaction verre basaltique 1 - eau de mer. Variations des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA

Rapports Temps	Al/Si	Mg/Si	Ca/Si	Na/Si	Fe/Si	Mg/Al
Référence	0,48	0,18	0,24	0,11	0,15	0,37
1/4 h	0,58	1,13	0,06	n.d.	0,05	1,95
1/2 h	2,03	8,40	n.d.	n.d.	n.d.	4,14
1 h	1,31	6,40	n.d.	<0,01	n.d.	4,88
2 h	1,32	6,00	n.d.	n.d.	n.d.	4,54
4 h	0,93	6,70	n.d.	n.d.	n.d.	7,20
24 h	1,69	1,34	n.d.	n.d.	n.d.	7,93
48 h	0,87	2,48	n.d.	n.d.	n.d.	2,95
72 h	2,54	8,00	n.d.	n.d.	n.d.	3,15
15 jours	0,76	5,02	n.d.	n.d.	n.d.	6,60
1 mois	0,89	3,10	n.d.	n.d.	n.d.	3,49

Tableau 31 - Réaction verre basaltique 2 - eau de mer. Variations des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA

Rapports Temps	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si	Mg/Al
Référence	0,47	0,23	0,13	0,10	0,27
1/4 h	0,65	0,15	1,66	0,06	2,55
1/2 h	1,04	0,19	4,67	0,08	4,49
1 h	1,03	0,10	4,42	n.d.	4,29
2 h	1,15	n.d.	10,74	n.d.	9,34
4 h	5,81	n.d.	34,04	n.d.	5,86
24 h	Si	ε Ca	Si	n.d.	3,95
48 h	Absent	ε Ca	Absent	n.d.	4,56
72 h	4,00	0,27	26,45	n.d.	6,61
8 jours	0,54	n.d.	2,58	n.d.	4,78
15 jours	9,3	n.d.	35,65	n.d.	3,83
1 mois	7,4	0,43	2,07	n.d.	2,80

- on note la présence d'un pic de carbone C_{1s} ($E_L = 288,5$ eV) différent du pic de "carbone de contamination" ($E_L = 285,0$ eV). Ce pic est caractéristique de l'ion carbonate (figure 28) ;

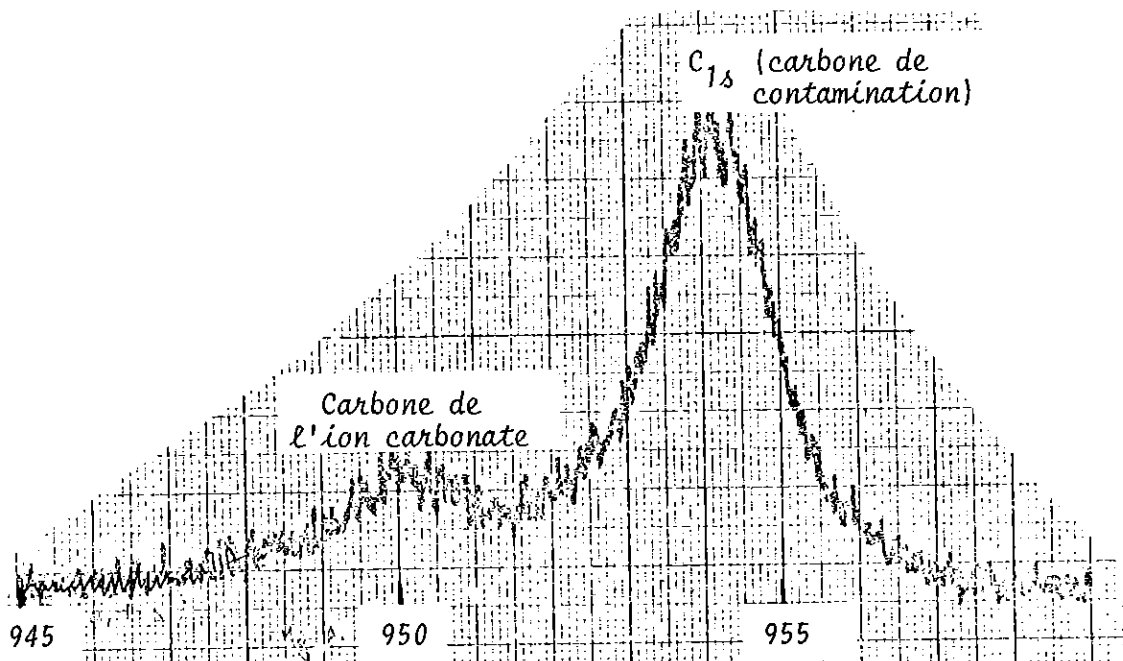


Figure 28 : Spectre ESCA montrant la présence d'un pic attribuable au carbone de l'ion carbonate à côté du pic C_{1s} du carbone de contamination.

- le chlore est présent de façon constante, malgré le rinçage de l'échantillon. La présence de cet élément n'est pas cependant due à une contamination par l'eau de mer car les ions Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} sont absents des analyses ;
- il existe une variation légère mais significative des différences d'énergie de liaison des électrons ($Mg_{2s}-Si_{2p}$) et ($Al_{2s}-Si_{2p}$) qui se manifeste dès quinze minutes. Elle témoigne de l'apparition d'une phase nouvelle (tableau 32). Cette phase est essentiellement magnésienne et alumineuse comme l'attestent les rapports figurant dans les tableaux 30 et 31.

Les fortes augmentations du rapport Mg/Si notées entre 1/2h et 24h peuvent témoigner, soit d'une adsorption de Mg^{2+} à la surface du verre, soit de la formation transitoire de brucite ($Mg(OH)_2$). En effet, dans d'autres expériences mettant en jeu le verre rhyolitique, ce minéral a pu être détecté (THOMASSIN et TOURAY, 1980).

Tableau 32 - Evolution des différences des énergies cinétiques des électrons δ au cours de l'interaction eau de mer - verre basaltique

Temps δ	Verre β_1			Verre β_2		
	Al _{2s} -Si _{2p}	Mg _{2s} -Si _{2p}	Mg _{2s} -Al _{2s}	Al _{2s} -Si _{2p}	Mg _{2s} -Si _{2p}	Mg _{2s} -Al _{2s}
Référence	17,1	13,2	30,3	17,0	13,2	30,2
1/4 h	16,7	13,8	30,5	16,6	13,8	30,4
1/2 h	16,7	13,7	30,4	16,7	13,5	30,2
1 h	16,8	13,6	30,4	16,7	13,6	30,3
2 h	16,5	13,8	30,3	17,1	13,3	30,4
4 h	16,6	13,8	30,4	16,7	13,5	30,2
24 h	16,3	13,7	30,0	Si	Absent	30,2
48 h	16,9	14,2	31,1	Si	Absent	30,3
72 h	16,4	13,5	29,9			

Aux échéances ultérieures, les valeurs des rapports atomiques Mg/Si et Al/Si tendent à se stabiliser. Celle de Mg/Al atteint pour l'échéance 72 heures une valeur proche de 3, qui est compatible avec la présence d'un revêtement continu d'hydrotalcite - $Mg_6 Al_2 CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (THOMASSIN et TOURAY, 1979) et dont la détermination précise a pu être faite par diffraction des rayons X sur l'échantillon un mois. La présence de l'ion carbonate est alors expliquée de même que celle du chlore, élément substitué aux OH^- dans les hydroxycarbonates (BISH, 1980). L'incorporation d'un peu de fer, mise en évidence sur les cartes de répartition des éléments (cf. planche 14), laisse penser qu'il s'agit d'une solution solide hydrotalcite - pyroaurite.

Pour le verre β_2 , on notera que le recouvrement par l'hydrotalcite est continu pour les échéances 24h et 48h. Il est suffisamment épais puisqu'on ne décèle pas le silicium qui pourrait correspondre à une contribution du verre sous-jacent. C'est la seule différence notable qui a pu être mise en évidence par ESCA entre les deux verres.

Enfin, on soulignera qu'à l'échéance un mois, les rapports Mg/Si et Al/Si diminuent. Sachant que l'épaisseur du précipité a augmenté, on en déduit qu'il a incorporé superficiellement de la silice.

La spectrométrie ESCA ayant révélé une évolution comparable des deux verres basaltiques (confirmée par les études morphologiques au microscope à balayage), nous n'avons par la suite étudié de manière approfondie que le verre β_1 .

2.1.2. Etude par diffraction des rayons X

L'ensemble des résultats obtenus sur des poudres provenant du grattage des pellicules d'altération après divers temps de réaction sont reportés dans le tableau 33. Pour l'échéance cinq mois, il a été possible de séparer manuellement deux types de pellicules de couleur différente (orange et blanche). Cela n'a pas été réalisable pour les autres échéances.

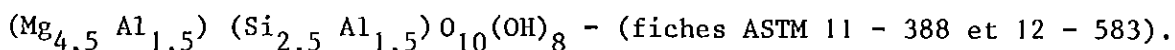
Le résultat essentiel de ces investigations est la permanence de raies caractéristiques de l'hydrotalcite, qui montrent toutefois un affaiblissement net pour les échéances les plus longues.

Tableau 33 : Réaction verre β_1 -eau de mer. Valeurs des d_{hkl} (Å) pour les produits d'altération aux échéances un, cinq et huit mois.

			1 mois		5 mois				8 mois						
Hydrotalcite : fiche 22-700			Serpentine : fiche 11-388		CuK α	CuK α	CuK α	CoK α	CuK α	CoK α	CuK α	CoK α	CuK α	CoK α	
hkl	d	I	hkl	d	I	d	I _{obs}	d	I _{obs}	d	I _{obs}	d	I _{obs}	d	I _{obs}
003	7,84	100	-	-	-	7,75	100	7,80	30	7,78	100	7,81	30	7,79	80
-	-	-	006	7,09	100	-	-	7,19	100	7,30	80	7,18	100	7,19	100
-	-	-	020	4,59	35	-	-	4,55	30	4,60	20	4,56	20	4,60	50
-	-	-	021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
006	3,90	60	-	-	-	3,84	50	3,85	20	3,87	60	3,90	20	3,92	20
-	-	-	00.12	3,55	100	-	-	3,60	80	3,72	50	3,58	70	3,69	70
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,91	10	2,90	10
-	-	-	202	2,635	55	-	-	2,66	40	2,67	40	2,65	40	2,66	40
009	2,60	40	-	-	-	2,58	40	-	-	-	-	-	-	2,60	30
012	-	-	208	2,38	80	-	-	2,40	30	2,40	20	2,39	40	2,41	50
015	2,33	25	-	-	-	2,32	20	-	-	-	-	-	-	2,32	10
018	1,99	30	20.14	2,00	30	2,02	20	-	-	-	-	-	-	2,07	10
-	-	-	20.20	1,66	15	-	-	1,71	10	-	-	-	-	1,71	10
110	1,54	35	060	1,534	65	1,53	30	1,55	50	1,55	50	1,54	50	1,54	50
113	1,498	25	066	1,499	10	-	-	1,51	10	1,52	30	1,51	20	1,52	20
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,33	20

Le second fait notable est l'absence de raies autres que celles de l'hydrotalcite à l'échéance un mois : on peut donc suggérer que les phases silicatées décelées par ESCA (tableau 30) sont à cette échéance, soit des phases mal organisées non diffractantes, soit des phases localisées très superficiellement et présentes en quantité insuffisante pour être détectées par diffractométrie.

Enfin, compte-tenu des données de la microanalyse (tableau 35), nous pensons qu'à l'échéance cinq mois est apparue une serpentine alumineuse (encore qualifiable de septechlorite) et correspondant à la composition :



On peut attribuer à ce minéral les raies $7,12 \text{ \AA}$; $3,55 \text{ \AA}$; $2,37 \text{ \AA}$ et $1,53 \text{ \AA}$ (cette dernière est confondue avec une raie de l'hydrotalcite). L'absence d'une raie vers 14 \AA nous permet d'écarter l'hypothèse de la présence d'une chlorite ; ce point sera développé à la fin de ce chapitre.

2.1.3. Analyses morphologiques

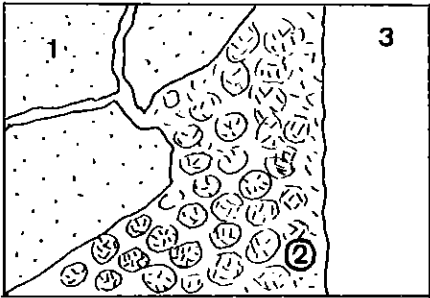
Les planches 13 à 15 illustrent divers aspects de la pellicule développée sur le verre basaltique lors de l'altération par l'eau de mer.

Dès l'échéance quinze minutes, on observe un recouvrement très partiel du verre par des lamelles d'hydrotalcite (planche 13a). Ultérieurement (planche 13b et c), après quelques jours d'altération, on note un recouvrement de plus en plus complet du verre par l'hydroxycarbonate. L'épaisseur du recouvrement peut être estimée à environ un micron. Nous avons reporté sur la planche 14 les répartitions chimiques des éléments enregistrées sur la pellicule d'altération (à gauche) et le verre sous-jacent (à droite). Il ressort nettement que la couche de lamelles est composée de magnésium et d'aluminium.

A un mois, on note deux morphologies différentes (planche 13d) : une couche de lamelles qui tendent à s'exfolier et, sous cette couche, des granules composés essentiellement de fer et de silicium. Nous interprétons la morphologie particulière des lamelles comme le début de la transformation de l'hydrotalcite en serpentine alumineuse (planche 13e).

Aux échéances cinq mois et huit mois (planche 15), le recouvrement est nettement stratifié. On a déjà signalé à cinq mois l'existence d'une couche orange surmontant une couche blanche (cf. données des rayons X). A l'échéance huit mois, il semble qu'il y ait au moins trois couches de morphologie et de composition différente (tableau 34).

Tableau 34 - Réaction verre β_1 - eau de mer. Microanalyses obtenues sur les différentes parties de la pellicule d'altération

Schéma de la morphologie observée (planche 15)		Mg/Si	Al/Si	Fe/Si
		1	0,78	0,21
2		0,29	0,34	0,05
3		Ca et Fe détectés		

2.1.4. Microdiffraction et microanalyse

La combinaison des méthodes précédentes ayant permis l'analyse des recouvrements jusqu'à l'échéance d'un mois, nous n'avons utilisé la microscopie par transmission et la microanalyse qu'aux échéances cinq mois et huit mois pour lesquelles l'analyse ESCA était d'ailleurs impossible, compte-tenu de la fragilité de la couche superficielle.

Echéance cinq mois

.....

Trois types de particules ont pu être caractérisées à partir de l'étude des dépôts sur grille. Certaines d'entre elles (planche 16a) nous ont fourni un cliché de microdiffraction électronique comparable en tous points à ceux obtenus sur une hydrotalcite de synthèse (aimablement fournie par S. MIYATA) et sur une hydrotalcite naturelle (provenance SNARUM, Norvège ; aim-

blement fournie par J.L. CROVISIER). L'absence de ponctuations à 4,5-4,6 Å permet une identification aisée de l'hydroxycarbonate dans nos échantillons : ceci nous permettra de le distinguer des phyllosilicates également présents. La composition chimique déterminée par microanalyse (tableau 35) indique que cette phase contient un peu de fer et de silicium.

Tableau 35 - Données obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre β_1 - eau de mer (échéance cinq mois).

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O	Chlore		
48	21	13	-	19	+	Lamelles. Diagrammes ponctués 2,64 ; 1,53 ; 1,39 Å	Hydrotalcite (pl. 16a)
31	30	36	-	4		Particules lamellaires bien cristallisées. Diagrammes ponctués. 4,60 ; 2,64 ; 2,42 ; 1,54 Å	Serpentine Al. pl. 16b)
22	19	34	-	27	-	Lamelles aux contours plus ou moins réguliers. Diagrammes en anneaux ponctués 4,52 ; 2,64 ; 2,44 ; 1,75 ; 1,55 Å	Berthiérine (pl. 16c)

La seconde population de particules est caractérisée par une morphologie en lamelles sur lesquelles il est possible d'obtenir des clichés de microdiffraction ponctués (planche 16b ; tableau 35). Leur composition déterminée par microanalyse indique une proportion élevée de MgO. Ces résultats, intégrés dans la formule structurale d'une serpentine, correspondent à la composition $(Mg_5 Al_1) (Si_{3,3} Al_{0,7}) O_{10}(OH)_8$. Compte-tenu du caractère semi-quantitatif des analyses, cette formule n'est pas très éloignée de celle de la serpentine alumineuse dont les raies les plus intenses ont été observées dans nos produits par diffraction des rayons X (tableau 33).

Enfin, d'autres particules, présentant en bordure un aspect plumeux évocateur de minéraux argileux, nous ont fourni d'une part des diagrammes de poudres, d'autre part des diagrammes de points répartis suivant un réseau hexagonal (planche 16 c). Ces observations sont compatibles avec l'existence de réflexions hk0 d'un phyllosilicate (tableau 35). L'analyse chimique indique une quantité notable de fer. L'absence d'éventuels cations interfoliaires tels que Na, K et Ca, et la faible teneur en silice semblent écarter une smectite (GRIM et GÜVEN, 1978). Si l'on considère que le fer joue le rôle de cation structural et remplace une partie du magnésium, il est alors possible de rattacher ces minéraux à la famille des berthiérines (CAILLERE et al., 1982).

Echéance huit mois
.....

L'étude des populations (planche 17) de particules déposées sur grille montre une évolution très nette de la composition chimique. En effet, à côté de particules de composition voisine de celles de la serpentine alumineuse et de la berthiérine identifiées à cinq mois (tableau 36), on note la présence de particules riches en silice dans lesquelles on détecte également du potassium (smectite ?) ainsi que des particules globuleuses riches en fer qui se détruisent sous le faisceau.

Tableau 36 - Microanalyses et données microscopiques obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre B₁ - eau de mer (échéance huit mois)

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
MgO	Al ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Chlore		
23	20	32	-	26	-	Lamelles aux contours mal définis. Diagrammes en anneaux. 4,60 ; 2,65 ; 2,10 ; 1,56 Å	Berthiérine (pl. 17a)
29	19	38	-	14	-	Morphologie en lamelles bien développées. Diagrammes ponctués. 4,66 ; 2,61 ; 2,26 ; 1,76 ; 1,52 Å	Serpentine (pl. 17b ₁)
3	21	49	5	18	-	Amas de particules aux contours irréguliers. Diagrammes en anneaux ponctués. 4,46 ; 2,60 ; 2,46 ; 1,73 ; 1,51 Å	Smectite ? (pl. 17b ₂)
14	12	26	2	43	-	Globules instables sous le faisceau	-

L'examen de coupes minces réalisées à l'ultramicrotome permet de replacer les différentes phases dans un microprofil d'altération. Il révèle l'existence d'au moins trois zones, d'aspect, de composition et de nature minéralogique différents (planche 18) comparables à celles observées par CROVISIER et al. (1982) :

- une zone externe, d'aspect plumeux, qui fournit un cliché de microdiffraction sous la forme de halos plus ou moins ponctués (il faut cependant

- noter que la présence de l'or nous a contraint à réaliser ce cliché dans une zone qui représente peut-être le début de la zone suivante) ;
- une zone intermédiaire très épaisse ($\approx 3\mu\text{m}$) dont la texture est difficile à définir ; elle correspondrait à un empilement de couches, identique à celui représenté sur la morphologie générale de la planche 15. Quelques clichés d'hydrotalcite et de serpentine ont pu y être relevés ;
 - une zone interne d'aspect fibreux dans laquelle un diagramme d'anneaux a été décelé.

La composition chimique de ces zones déterminée par microanalyse est reportée dans le tableau 37. On notera les variations de composition en fonction de l'éloignement du verre, la zone fibreuse étant considérée comme la plus proche de ce dernier (rappelons en effet que l'extérieur de la pellicule d'altération a été "marqué" par la métallisation à l'or).

Tableau 37 - Données microscopiques et microanalyses relevées le long de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule développée lors de l'altération du verre B₁ par l'eau de mer (échéance huit mois).

		Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
Intérieur ↓ Extérieur	a	12	18	29	26	13	+	Zone fibreuse Diagramme d'anneaux diffus	? planche 18b
	b	16	22	38	4	20	+	Mélange de lattes, lamelles et fibres	
	c	22	23	37	3	14	+	Trois types de diagrammes ponctuels en microdiffraction 2,6 - 1,49 Å	Hydrotalcite (pl. 18c)
	d	30	23	37	e	11	+		
	e	23	23	37	e	17	+	4,5 ; 2,6 ; 2,5 ; 2,1 ; 1,55 Å	Berthiérine (pl. 18c)
	f	30	20	38	e	13	-	4,6 ; 2,6 ; 1,50 Å	Serpentine Al
	g	34	13	51	e	0	-	Aspect lamellaire très fin Pas de diffraction	Smectite ? (pl. 18d)

Nous avons reporté sur la figure 29 les variations chimiques observées en fonction de l'éloignement du verre. On peut faire ressortir de cette figure les constatations suivantes :

- la zone interne (et plus particulièrement la partie la plus proche du verre) contient du calcium en proportion importante. Ce fait recoupe l'analyse que nous avons reportée dans le tableau 34. On notera par ailleurs que, dans cette zone, les profils de Ca et Mg présentent une corrélation inverse ;
- la zone intermédiaire fait ressortir une concentration assez élevée en Si et la présence de Fe en quantité non négligeable. Une corrélation inverse entre Mg et Fe peut y être également signalée. Cette zone correspond à un mélange de plusieurs phases difficiles à caractériser ;
- dans la zone la plus externe, le fer disparaît totalement. Le rapport $Mg/(Al+Si)$ proche de 0,75, ainsi que la présence d'un peu de potassium nous laissent penser que l'on a atteint le stade d'apparition d'une saponite (WEAVER et POLLARD, 1973). Cette smectite représente le dernier stade d'évolution de notre système. Elle a pu être également révélée dans les essais menés à 50°C par CROVISIER et al. (1983 b).

L'ensemble de la zone intermédiaire et de la zone externe permet de recouper les observations faites sur des saponites dérivées de l'altération de basaltes (HOFFMANN, 1959 ; GRIM et GRÜVEN, 1978). Selon ces auteurs, la serpentine et les interstratifiés chlorite-smectite représenteraient des formes intermédiaires de l'altération de basaltes en saponite. Dans notre étude, nous n'avons mis en évidence de manière certaine que la serpentine car les interstratifiés n'ont pas été observés à coup sûr.

2.1.5. Conclusion

La description des différentes phases minéralogiques apparues au cours de l'altération du verre basaltique à 90°C par l'eau de mer nous a permis de mettre en évidence la croissance d'une phase précoce (l'hydrotalcite), puis la néogenèse de phyllosilicates. Les morphologies et les profils chimiques relevés en particulier sur l'échantillon huit mois montrent des analogies avec ce qui a été décrit dans certains échantillons naturels (JUTEAU et al., 1978 ; NOACK, 1979) : zone fibreuse, minéraux phylliteux, accumulation du calcium près du verre. Enfin, nos résultats montrent que l'association serpentine alumineuse-

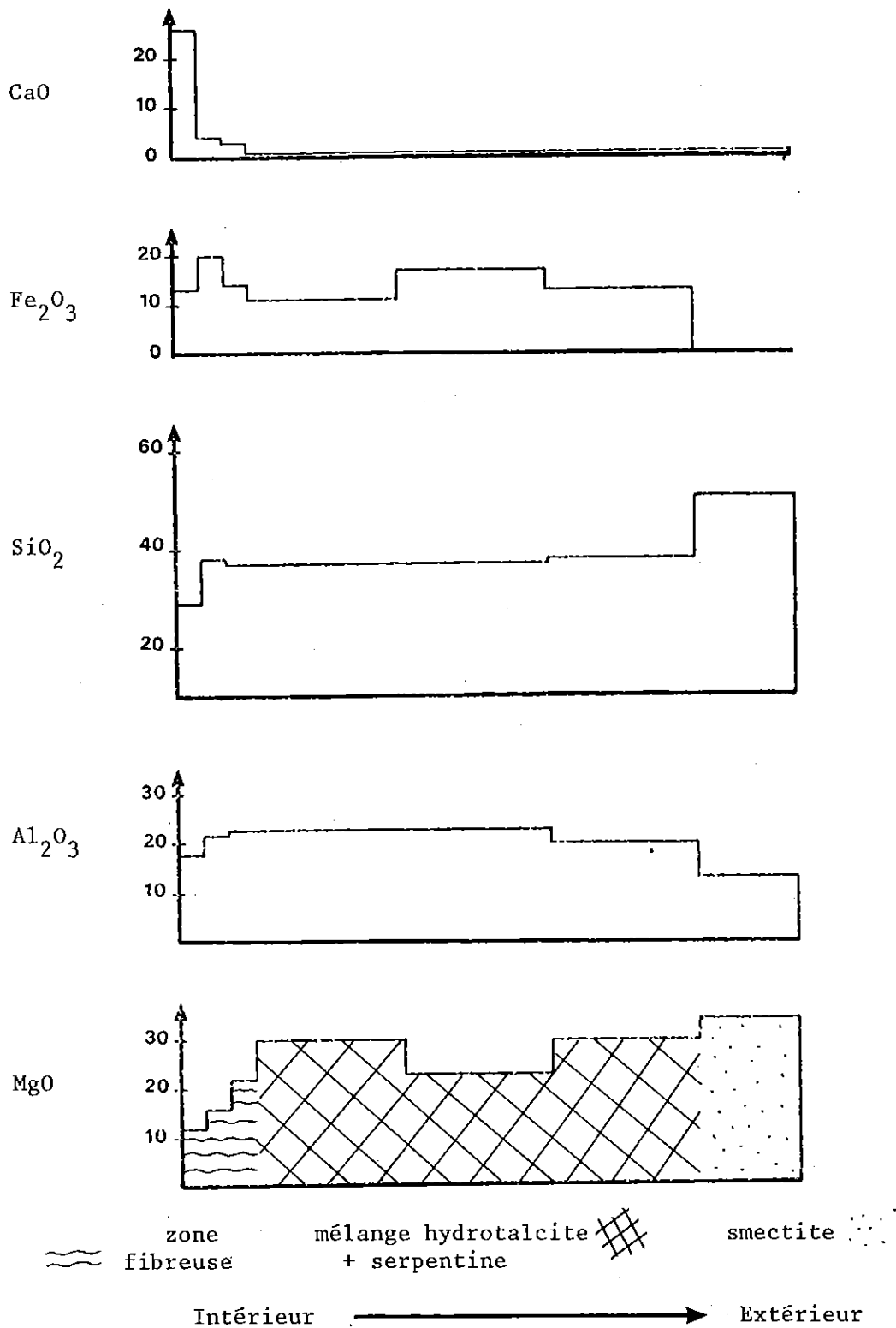


Figure 29 : Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre β_1 après huit mois d'altération dans l'eau de mer.

berthiérine-smectite représente un stade intermédiaire vers l'évolution en saponite de la pellicule d'altération.

2 - 2 - CAS DU VERRE ANDESITIQUE

2.2.1. Expériences d'une durée inférieure ou égale à deux mois

Les résultats sont relatifs aux analyses obtenues par ESCA et aux données morphologiques.

Les résultats ESCA sont reportés dans le tableau 38. De même que pour les verres basaltiques, le calcium, le fer et le sodium disparaissent très rapidement de la surface. Par contre, la présence de chlore a pu être révélée dans la plupart des expériences et parfois celle du soufre à l'état hexavalent. L'ion carbonate a été mis clairement en évidence pour les essais où le rapport atomique Mg/Al était proche de 3. Ces faits sont caractéristiques de la présence d'une phase voisine de l'hydrotalcite renfermant du chlore et du soufre dans sa composition chimique (Motukoreaite ; RODGERS et al., 1977). Rappelons à cet égard que les ions sulfates peuvent se substituer aux ions carbonates dans la structure des hydroxycarbonates (MASCOLO et MARINO, 1980).

Les évolutions les plus significatives s'observent pour les rapports Al/Si et Mg/Si. On note en effet une élévation très nette de ces rapports, surtout pour l'expérience d'une durée de quatre heures. Entre 24 heures et huit jours, l'évolution est plus fluctuante, en relation avec une certaine complexité minéralogique du dépôt superficiel. En outre, le silicium n'a pas été détecté pour les expériences 48 heures et huit jours, le rapport Mg/Al étant voisin de trois : *ces faits permettent de dire que le précipité alumino-magnésien (hydrotalcite) devient nettement recouvrant et plus épais.*

Pour les échéances plus longues (quinze jours, un et deux mois), les fluctuations dans les divers rapports se poursuivent. On peut d'ailleurs s'interroger sur la rythmicité apparente de ces variations : elle pourrait être attribuée à la formation de couches successivement riches en Mg-Al (hydrotalcite) et de couches riches en Mg-Al-Si (serpentine Al) et ainsi de suite. Un tel scénario (dissolution-précipitation-épigénisation) sera discuté dans la partie traitant de l'évolution de l'interface initial solide-solution.

Les valeurs des différences d'énergie de liaison des électrons $Mg_{2s}-Si_{2p}$, $Al_{2s}-Si_{2p}$ et $Mg_{2s}-Al_{2s}$ (tableau 39) reflètent ces fluctuations, en particulier celles obtenues pour les échéances deux heures, quatre heures, 72 heures et quinze jours.

Tableau 38 - Réaction verre andésitique - eau de mer. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA.

Rapports Temps	Al/Si	Ca/Si	Mg/Si	Fe/Si	Mg/Al
Référence	0,30	0,16	0,04	0,24	0,13
1/4 h	1,07	0,10	6,20	n.d.	5,79
1/2 h	0,61	0,10	1,18	n.d.	1,93
1 h	1,95	n.d.	10,40	n.d.	5,33
2 h	1,71	n.d.	11,41	n.d.	6,67
4 h	6,12	n.d.	42,07	n.d.	6,87
24 h	0,68	0,10	0,71	0,33	1,04
48 h		Si	absent	n.d.	4,30
72 h	4,66	n.d.	13,8	n.d.	2,96
8 jours		Si	absent		2,74
15 jours	3,83	n.d.	11,43	n.d.	2,98
1 mois	1,36	n.d.	4,97	n.d.	3,65
2 mois	11,55	n.d.	30,48	n.d.	2,64

Les fluctuations de la composition chimique superficielle sont confirmées par les données morphologiques. Dès 1/4 d'heure, les morphologies montrent le développement d'une phase lamellaire à croissance rapide qui devient nettement recouvrante après deux heures (planche 19a). A l'échéance d'un mois, on observe nettement deux générations de lamelles superposées (planche 19b), les plus externes ayant tendance à s'exfolier et à se colmater par un dépôt diffus (planche 19c).

Pour l'échéance deux mois, on constate sous la couche d'altération

(planche 19d) :

- l'apparition de globules de composition essentiellement siliceuse ;
- la présence de cupules de dissolution indiquant une dissolution du verre selon le mode congruent (BERNER et HOLDREN, 1979).

Tableau 39 - Réaction verre andésitique - eau de mer. Valeurs des différences d'énergie de liaison des électrons mesurées par ESCA.

δ Temps	Mg _{2s} - Si _{2p}	Al _{2s} - Si _{2p}	Mg _{2s} - Al _{2s}
Référence	13,1	16,6	29,7
1/4 h	13,9	16,7	30,6
1/2 h	13,9	16,6	30,5
1 h	14,1	16,3	30,4
2 h	14,3	16,1	30,4
4 h	13,8	16,5	30,3
24 h	13,7	16,7	30,4
48 h	-	-	30,6
72 h	13,4	16,8	30,5
8 jours	-	-	30,3
15 jours	13,4	17,2	30,6

2.2.2. Expériences d'une durée supérieure à deux mois

La pellicule d'altération devenant peu adhérente, les informations dont nous disposons sont les résultats de la diffraction des rayons X et des études en microscopie électronique (balayage et transmission). Il n'a pas été possible d'étudier les échantillons par spectrométrie ESCA.

Nous avons réalisé des diffractogrammes DEBYE-SCHERRER sur les échantillons altérés pendant cinq mois et neuf mois. On peut constater (tableau 40) que les raies de l'hydrotalcite sont présentes dans les deux analyses. Les valeurs obtenues pour d_{003} sont cependant plus faibles que pour l'hydrotalcite

de référence (7,65 Å au lieu de 7,84 Å). Cette diminution pourrait provenir du remplacement d'une partie du magnésium par l'aluminium dans la couche octaédrique (BROWN et GASTUCHE, 1967).

Tableau 40 - Valeurs des d_{hkl} (Å) obtenues sur les produits d'altération.
Réaction verre andésitique - eau de mer.

Hydrotalcite fiche 22-700			Serpentine fiche 12-583			Echantillon 5 mois		Echantillon 9 mois	
<i>hkl</i>	d	I	<i>hkl</i>	d	I	d	I _{obs}	d	I _{obs}
-	-	-	-	-	-	10,80	40	10,70	70
003	7,84	100	-	-	-	7,75	100	7,65	100
-	-	-	006	7,12	100	7,17	80	7,16	100
-	-	-	-	-	-	5,40	20	5,40	10
-	-	-	020	4,59	30	4,50	20	4,48	10
006	3,90	60	-	-	-	3,82	50	3,81	20
-	-	-	00,12	3,56	80	3,59	40	3,59	80
-	-	-	-	-	-	-	-	3,32	10
-	-	-	2,02	2,631	40	-	-	2,66	20
009	2,60	40	-	-	-	2,58	20	2,58	20
-	-	-	208	2,38	90	-	-	2,46	20
015	2,33		-	-	-	2,29	20	2,29	30
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
018	1,99	30	20,14	2,00	30	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,94	10	1,95	20
-	-	-	026	1,662	35	-	-	1,72	10
110	1,54	35	060	1,534	65	1,53	20	1,53	20

A l'échéance neuf mois, on note la présence d'une phase de type serpentine alumineuse dont les raies sont plus abondantes et plus intenses qu'à cinq mois. Par ailleurs, la présence de raies supplémentaires est à signaler : les plus intenses (10,8 Å et 5,4 Å) peuvent être attribuées soit à un aluminat de calcium ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 - 8\text{H}_2\text{O}$) soit à un oxyde de fer hydraté ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$; fiche ASTM 13-92). L'examen morphologique et la microanalyse révélant la présence de particules uniquement ferrifères, c'est la dernière hypothèse que nous retiendrons.

Les examens morphologiques obtenus sur l'échantillon trois mois (planche 20a) montrent des lamelles recouvertes d'un dépôt semblable à celui observé lors de la précipitation de silice amorphe (ARBEY, 1980). La croissance se poursuivant au cours du temps, on note à cinq mois l'apparition de lamelles secondaires (l_2) sur les lamelles primaires (l_1) (planche 20b). Sous ces couches plus ou moins bien organisées, on remarque la présence de globules "simples" ou en voie d'évolution (planche 20c) et la surface du verre présente toujours des cupules de dissolution.

Le dernier stade analysé (neuf mois) montre sensiblement les mêmes morphologies qu'à cinq mois. Sur la planche 21, nous avons figuré les principales observations obtenues sur l'extérieur de la pellicule d'altération (a), sur l'intérieur (b) et sur les globules qui se développent près de la surface du verre (c). Les cupules de dissolution (d) sont toujours présentes et leur élargissement peut atteindre plusieurs microns. Enfin, pour être complet, on peut signaler la présence de sulfate de calcium très épars à la surface externe de la pellicule d'altération.

Les investigations réalisées par microscopie en transmission et en microanalyse ont été effectuées sur les produits d'altération déposés sur grille (échantillons cinq mois et neuf mois) et sur les coupes ultraminesces (échantillon neuf mois).

Les populations étudiées sur les particules provenant de l'échantillon cinq mois sont essentiellement (tableau 41, planche 22) :

- des hydroxycarbonates Mg-Al ;
- des serpentines, pour lesquelles nous avons obtenu des réflexions 00ℓ égales à $7,17 \text{ \AA}$;
- des lamelles très fines, présentant un diagramme de diffraction compatible avec celui d'un phyllosilicate.

Pour l'échéance neuf mois (tableau 42), à côté des phases signalées auparavant (hydrotalcite et serpentine), on note la présence de globules de nature siliceuse et de lamelles très fines plus riches en SiO_2 que les lamelles de serpentine (smectite ?, planche 22d).

Tableau 41 - Données obtenues sur les particules déposées sur grille.
Réaction verre andésitique - eau de mer (cinq mois)

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétations
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
57	30	12	-	2	+	Morphologie en lattes. Diagrammes ponctués : 2,68 ; 1,50 Å	Hydrotalcite (pl. 22a)
43	28	29	-	-	-	Lamelles flexueuses. Diagramme 001 7,17 Å	Serpentine Al (pl. 22b)
48	27	18	-	8	e	Lamelles. Diagrammes ponctués : 4,59 ; 2,64 ; 1,51 Å	Berthiérine ? (pl. 22c)

Tableau 42 - Données obtenues à partir des particules déposées sur grille.
Réaction verre andésitique - eau de mer (neuf mois)

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétations
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
42	33	8	-	18	+	Lamelles. Diagrammes ponctués : 2,62 ; 1,54 Å	Hydrotalcite
-	-	100	-	-	-	Globules de silice, instables sous le faisceau	Silice
37	24	25	-	14	-	Particules lamellaires bien développées. Diagrammes en anneaux : 4,62 ; 2,64 ; 2,31 ; 1,71 ; 1,53 Å	Berthiérine
22	23	42	2	9	-	Très fines lamelles. Diagrammes en anneaux : 4,65 ; 2,66 ; 2,45 ; 1,54 Å	Smectite (pla. 22d)

L'étude de la coupe ultramince précise la cristallinité, la composition chimique et l'organisation des différentes couches constituant la pellicule d'altération (planche 23). Elle permet par ailleurs de recouper les observations morphologiques précédentes : globules, couches lamellaires. L'ensemble des résultats figure dans le tableau 43 ; on notera particulièrement l'alternance des couches de serpentine et l'hydrotalcite, soulignant ainsi la rythmicité déjà suggérée à partir de l'analyse ESCA des échantillons altérés moins de deux mois.

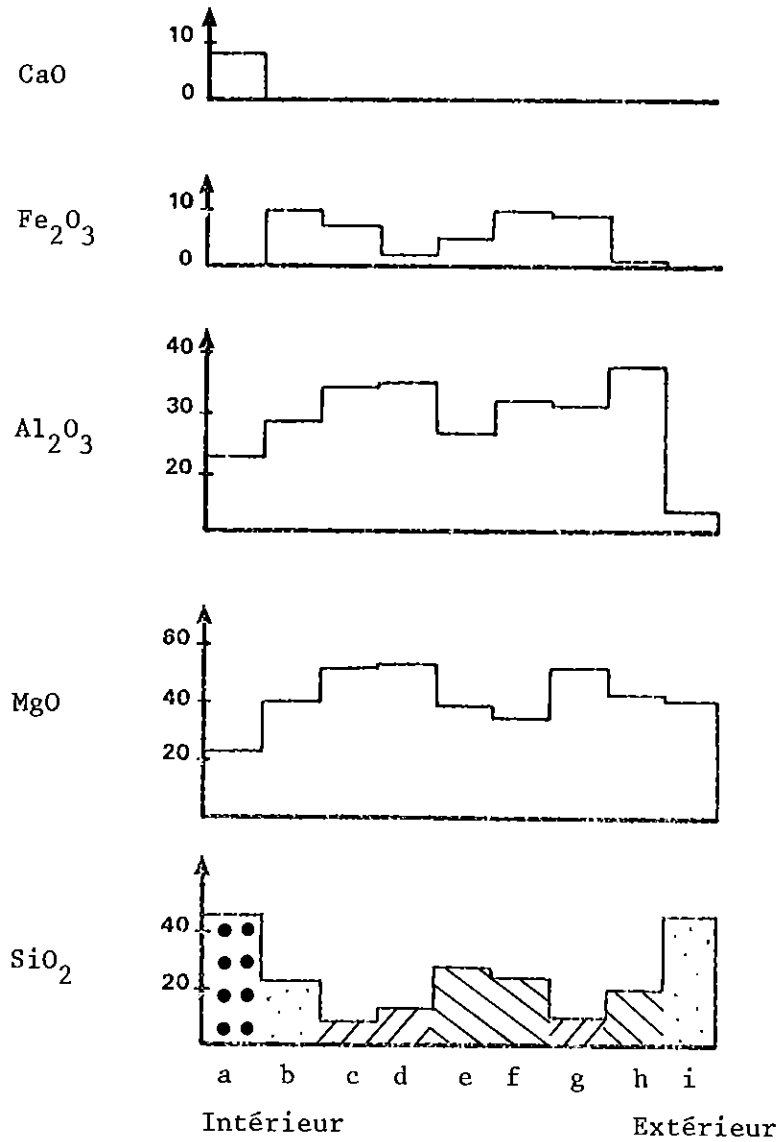
Tableau 43 - Données obtenues sur la coupe réalisée dans la pellicule d'altération développées au cours de l'interaction verre andésitique - eau de mer (neuf mois)

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétations
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
a	23	23	46	8	-	-	Globules. Halos de diffraction diffus.	? (pl. 23b)
b	40	29	23	-	10	-	Lamelles. Diagrammes ponctués : 4,6 ; 2,6 ; 1,7 ; 1,54 Å	Serpentine Al
c	52	35	8	-	7	+		Hydrotalcite
d	53	36	13	-	2	+	Mélange de fines lamelles 2,6 ; 2,05 ; 1,44	Hydrotalcite (pl. 23c)
e	39	27	28	-	5	+	Lamelles	Serpentine Al
f	35	33	24	-	10	+	Lamelles	Serpentine Al
g	52	32	10	-	9	+	Fines lamelles	Hydrotalcite
h	43	39	20	-	1	-	Très fines lamelles. Diagramme 002 = 7,14 Å	Serpentine Al (pl. 23d)
i	40	14	46	-	-	-	Extrémités des lamelles précédentes	Smectite ? (pl. 23d)

La figure 30 représente l'évolution des profils chimiques des différents éléments le long de la coupe ultramince. Elle montre la présence du calcium uniquement à l'intérieur (globules) et l'absence de fer dans les analyses effectuées aux deux extrémités de la coupe. Par ailleurs, la composition chimique la plus externe du profil indique l'apparition d'une phase silicatée (smectite ?) qui se développe aux dépens de la serpentine ; ceci correspond morphologiquement aux lamelles secondaires qui croissent sur les lamelles principales (épigénie ou épitaxie ?). Les corrélations entre les profils de Mg et Si d'une part, et Al et Si d'autre part, sont à relier à la présence de l'hydrotalcite ou de la serpentine dans le profil.

2.2.3.. Conclusion

L'étude de l'altération du verre andésitique par l'eau de mer nous a permis de mettre en évidence la croissance très rapide d'hydrotalcite et son épigénie en serpentine alumineuse, le développement de cette pellicule d'altération se réalisant de façon rythmique. Par ailleurs, l'adhérence du précipité devient pratiquement nulle au-delà de deux mois d'altération : on note l'apparition de cupules de dissolution et la présence de globules. Ce fait a une importance considérable sur le processus de dissolution du verre, En effet, ce dernier n'étant plus protégé, sera à nouveau soumis à l'action de l'eau de mer



a, b, c,... voir légende dans le tableau 43

●● Globules /// Hydrotalcite \\\ Serpentine ⋯ Smectite

Figure 30 : Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre andésitique après neuf mois d'interaction dans l'eau de mer.

et l'altération se poursuivra plus rapidement que sous une couche adhérente.

2 - 3 - CAS DU VERRE RHYOLITIQUE

2.3.1. Expériences de durée inférieure ou égale à deux mois

Les résultats des analyses effectuées par spectrométrie ESCA et microscopie électronique à balayage sur les échantillons altérés entre un quart d'heure et deux mois permettent de distinguer quatre étapes successives dans l'évolution de la composition chimique de la surface et de sa morphologie. Nous avons reporté dans le tableau 44 les données de la spectrométrie ESCA.

Tableau 44 - Réaction verre rhyolitique - eau de mer. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps: données ESCA

Rapport Temps	Al/Si	K/Si	Ca/Si	Mg/Si	Mg/Al
Référence	0,21	0,05	0,03	0,04	0,19
1/4 h	0,61	n.d.	n.d.	4,88	8,00
1/2 h	0,48	n.d.	n.d.	6,95	14,48
1 h	1,25	n.d.	n.d.	9,82	7,86
2 h	0,90	n.d.	n.d.	3,73	4,14
4 h	3,10	n.d.	n.d.	30,60	9,89
24 h	1,02	n.d.	n.d.	31,42	30,80
48 h	←	Si	absent	→	56,90
72 h	0,24	0,05	0,05	0,08	0,33
8 j	0,37	n.d.	n.d.	0,40	1,08
15 j	0,40	0,04	0,03	0,56	1,40
1 mois	0,44	0,04	0,04	0,58	1,32
2 mois	0,14	n.d.	0,03	1,83	13,42

Ces quatre étapes sont les suivantes :

- entre un quart d'heure et quatre heures, on note la croissance d'une phase riche en Mg et Al présentant un rapport Mg/Al nettement plus élevé que dans le cas des expériences effectuées sur les verres basaltiques et andésitique pour lesquelles les rapports Mg/Al étaient compris entre quatre et quatorze. Cette phase montre une morphologie lamellaire nettement recouvrante dès une heure (planche 24 a et b) ;
- puis pour les expériences 24 h et 48 h, on voit apparaître une phase uniquement magnésienne ; sa morphologie en plaquettes hexagonales indique que cette phase est de la brucite ($Mg(OH)_2$), (planche 24c). En outre, à l'échéance 24 heures, on a observé le développement très local de petits agrégats d'aragonite à faciès pseudo-hexagonal qui se dissolvent ensuite. La mise en évidence de cette phase peu représentative de la réaction verre-eau de mer témoigne certainement d'un "artefact" de régulation du système.
- à 72 heures, les rapports Mg/Si et Al/Si chutent d'une manière très brusque ce qui suggère la nucléation d'une phase silicatée au niveau de l'interface solide-solution. Cette interprétation est confortée par la morphologie particulière (planche 25a) observée à cette échéance ; sur cette couche globuleuse, on note à l'échéance huit jours, l'apparition de lamelles très fines (planche 25b) ;
- au-delà de huit jours d'altération, les rapports Mg/Si et Al/Si tendent à se stabiliser. La composition quasi-définie enregistrée pour les échéances quinze jours et un mois conduit à envisager la croissance d'une phase engageant en site tétraédrique ($Si_{3,5} Al_{0,5}$) et en site octaédrique ($Mg_{2,0} Al_{1,0}$). K et Ca sont considérés comme cations interfoliaires. Cette phase peut se rattacher à la catégorie des argiles trioctaédriques avec remplacement tétraédrique et octaédrique, équidistance variable (CAILLERE et al., 1982). Une détermination précise n'a cependant pas pu être réalisée. A deux mois, sur les lamelles apparaît un dépôt qui leur confère des contours plus ou moins diffus (planche 25c) ; ce fait se vérifie également sur les rapports ESCA (tableau 44) et sur les différences des énergies de liaison des électrons (tableau 45).

L'ensemble des résultats obtenus sur les expériences réalisées aux courtes échéances montre donc une grande diversité des réactions et des produits formés à la surface des échantillons.

Tableau 45 - Valeurs des différences des énergies de liaison des électrons mesurées au cours de la réaction verre rhyolitique - eau de mer.

Temps	δ		
	$Al_{2s} - Si_{2p}$	$Mg_{2s} - Si_{2p}$	$Mg_{2s} - Al_{2p}$
Référence	16,3	13,5	29,8
1/4 h	16,4	13,7	30,1
1/2 h	16,6	13,4	30,0
1 h	16,8	13,7	30,5
2 h	16,6	14,0	30,5
4 h	16,8	13,3	30,1
24 h	16,5	13,1	29,6
48 h	-	-	29,2

2.3.2. Expériences d'une durée supérieure à deux mois

Comme sur le verre andésitique, la pellicule devient peu adhérente et les résultats expérimentaux ont été acquis par diffraction des rayons X et par microscopie électronique (balayage, transmission et microanalyse).

Trois diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus sur les échantillons 3,5 et neuf mois. Les valeurs des d_{hkl} obtenues figurent dans le tableau 46.

L'analyse du tableau 46 montre, en plus des raies de l'hydrotalcite, qui sont présentes de manière permanente, trois phases qui méritent d'être signalées :

- la première, qui persiste jusqu'à l'échéance cinq mois présente une raie d'intensité maximum à 7,94 Å. Il s'agirait de brugnatellite (fiche ASTM 14-365) hydroxycarbonate de formule $Mg_6FeCO_3(OH)_{13} \cdot 4H_2O$. Les microanalyses ayant révélé la présence du magnésium, de l'aluminium, mais de peu de fer, on peut suggérer qu'il s'agit plutôt de l'isotype alumineux de la brugnatellite (ou d'hydrotalcite à rapport Mg/Al élevé, KIKKAWA et KOIZUMI, 1981) ;

Tableau 46 - Valeurs des $d_{(hkl)}$ obtenus sur les produits d'altération.
Réaction verre rhyolitique - eau de mer.

Hydrotalcite Fiche 22-700		Serpentine Fiche 12-583		Brugnatellite Fiche 14-365		Echantillon 3 mois		Echantillon 5 mois		Echantillon 9 mois	
hkl	d	hkl	d	hkl	d	d	I _{obs}	d	I _{obs}	d	I _{obs}
-	-	-	-	-	-	10,90	40	11,04	5	-	-
-	-	-	-	-	-	8,70	40	8,80	10	8,70	5
-	-	-	-	002	7,93	7,94	100	7,96	100	-	-
003	7,84	-	-	-	-	7,75	90	7,76	80	7,75	100
-	-	-	-	-	-	7,13	5	7,14	5	7,17	80
-	-	-	-	-	-	6,10	5	6,15	15	6,14	5
-	-	-	-	-	-	5,38	5	-	-	-	-
-	-	020	4,59	-	-	-	-	-	-	4,57	50
006	3,90	-	-	004	3,96	3,97	70	3,97	70	3,84	40
-	-	00,12	3,56	-	-	3,59	10	3,63	5	3,63	20
009	2,60	2,02	2,63	105	2,63	2,59	10	2,59	5	2,60	10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,45	30
015	2,33	208	2,38	201	2,35	2,32	50	2,32	50	2,31	50
018	1,99	20,14	2,00	008	2,00	1,99	50	1,99	50	2,03	50
-	-	-	-	-	-	1,83	20	1,87	30	1,83	40
-	-	-	-	211	1,78	1,75	10	-	-	-	-
-	-	026	1,66	213	1,69	1,69	5	-	-	-	-
-	-	-	-	215	1,56	1,58	10	1,58	5	-	-
110	1,54	060	1,53	208	1,53	1,53	40	1,53	20	1,54	20
-	-	-	-	-	-	1,50	40	1,51	20	1,51	20

- la seconde phase présente une raie principale à $7,13-7,15 \text{ \AA}$. Compte-tenu des déterminations faites sur les verres basaltique et andésitique, il s'agit certainement de serpentine. Il est à noter que l'intensité des raies correspondant à ce minéral croît avec le temps ;
- enfin, une phase à $10,9-11,9 \text{ \AA}$ qui disparaît en fonction du temps (baisse de l'intensité des raies à cinq mois, absence dans l'échantillon neuf mois). Nous l'attribuons, comme dans le cas du verre andésitique, à un oxyde de fer, hydraté.
- seules les raies à $8,70 \text{ \AA}$ et $6,14 \text{ \AA}$ n'ont pu être attribuées à une phase définie.

Les examens en microscopie électronique reflètent bien la complexité du mélange mise en évidence par la diffraction des rayons X.

A l'échéance trois mois, la morphologie de la surface du dépôt (planche 26a) montre deux générations de lamelles, les lamelles secondaires ℓ_2 se développant sur la tranche des lamelles primaires ℓ_1 . Les populations observées sur la grille de microdiffraction révèlent essentiellement la présence d'une phase hydroxycarbonate. Le rapport Mg/Al déterminé par microanalyse sur différentes particules est supérieur ou égal à 3 : ceci suggère qu'il s'agit d'un mélange des phases hydroxycarbonates (hydrotalcite-brugnatellite alumineuse), mis en évidence par diffraction des rayons X. De plus, la microdiffraction électronique fournit des diagrammes typiques d'hydroxycarbonate avec de légères variations des paramètres selon la valeur du rapport Mg/Al. A côté de ces phases qui représentent la majorité des particules analysées sur la grille, nous devons signaler la présence de sulfate de calcium à morphologie "filamenteuse" et ne fournissant pas de diagrammes de microdiffraction.

Pour l'échéance cinq mois, diverses analyses morphologiques (planche 26 b à d) ont pu être réalisées sur l'échantillon permettant de décrire le profil d'altération depuis le verre jusqu'à l'extérieur :

- sur le verre, on note la présence de cupules de dissolution ;
- au contact du verre, on trouve des cristaux très bien formés. L'étude détaillée de ces cristaux (planche 26b) montre un empilement de feuillets très fins ; la composition déterminée à l'aide de cartes de répartition d'émission de rayons X est Mg, Al et Fe. On aurait ici une croissance caractéristique des hydroxycarbonates du pôle brugnatellite alumineuse ;

- au-dessus de ces cristaux, on trouve un enchevêtrement de lamelles très fines (planche 26c) de composition Mg et surtout Si ;
- enfin, à l'extérieur, on retrouve un assemblage de lamelles plus ou moins exfoliées et présentant sur leur tranche la germination d'une autre phase (planche 26d). Elles renferment Mg, Si et Al.

L'examen de la grille de microdiffraction (tableau 47, planche 27) permet la détermination plus précise de certaines phases observées en morphologie :

- des hydroxycarbonates de composition variée dont l'analyse révèle la présence de chlore ;
- des serpentines alumineuses fournissant un diagramme de réflexion 00 ℓ ($d = 7,14 \text{ \AA}$) ;
- des particules riches en fer et en silice à rattacher d'après leurs compositions aux berthiérines (?) et aux smectites.

Tableau 47 - Données microscopiques et microanalyses obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre rhyolitique - eau de mer (cinq mois)

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétation
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
68	32	-	-	-	+	Lamelles. Diagrammes ponctués : 2,63 ; 1,53 \AA	Hydrotalcite (pl. 27a)
58	33	-	-	8	+	Lamelles. Diagrammes ponctués : 2,64 ; 1,52 \AA	Hydrotalcite
32	28	40	-	-	-	Morphologie lamellaire . Diagrammes ponctués et alignement 00 ℓ à 7,14 \AA	Serpentine Al (pl. 27b)
12	11	29	3	42	-	Lamelles plus ou moins bien développées. Diagrammes d'anneaux diffus : 4,49 ; 2,45 ; 1,51 \AA	Berthiérine ?
11	15	43	-	29	-	Particules d'aspect plumeux. Halos de diffraction très faibles	Smectite (pl. 27c)

Enfin, à l'échéance neuf mois, la croissance cristalline mise en évidence aux durées plus courtes s'accroît avec le temps, comme le révèlent les morphologies observées (planche 28 a et b). On retiendra surtout le développement caractéristique de lamelles secondaires sur les lamelles primaires. De plus, à la base du profil, on notera la présence d'une couche formée de

"globules" recouverts de lamelles. La morphologie de ces globules (planche 28c) rappelle celle des l pisp h res d'opale C.T observ es par M. KASTNER (1979).

La grille de microdiffraction r alis e à partir de l'échantillon neuf mois (tableau 48, planche 29) montre essentiellement la présence de particules riches en Mg, Al et Si dont les diagrammes de diffraction dans le plan (hk0) présentent des taches compatibles avec la présence de serpentine alumineuse. A côté de ces particules, on trouve des hydroxycarbonates et des particules dont la composition et la morphologie permettent de les rattacher à la famille des smectites.

Tableau 48 - Données microscopiques et microanalyses obtenues à partir de l'étude des particules d pos es sur grille. Réaction verre rhyolitique - eau de mer (neuf mois)

Composition chimique						Caractéristiques morphologiques	Interprétation
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
36	22	35	-	8	-	Particules aux contours diffus. Diagrammes d'anneaux : 4,62 ; 2,62 ; 2,42 ; 1,53 à	Berthiérine ? (pl. 29a)
45	29	26	-	-	-	Morphologie en lattes. Diagrammes ponctués 4,62 ; 2,31 ; 1,54 �	Serpentine Al (pl. 29b)
51	30	19	-	-	-	Lamelles. Diagrammes ponctués : 2,57 ; 1,50 �	Smectite ? (pl. 29c)

L'examen des coupes minces r alis es sur la pellicule d'altération de l'échéance neuf mois montre de l'intérieur vers l'extérieur le profil suivant (tableau 49, planche 30) :

- des "globules" composés de Mg, Al et Si, et qui fournissent un diagramme de diffraction très diffus ;
- une couche à texture très fine dont la composition varie régulièrement d'un bord à l'autre passant d'une composition de smectite à un mélange de plusieurs phases ;
- une couche renfermant une phase alumino-magnésienne (Mg/Al à 5) riche en chlore et fournissant des diagrammes d'hydroxycarbonate peu intenses ;
- enfin, une partie externe constitu e de lamelles form es de deux

phases distinctes :

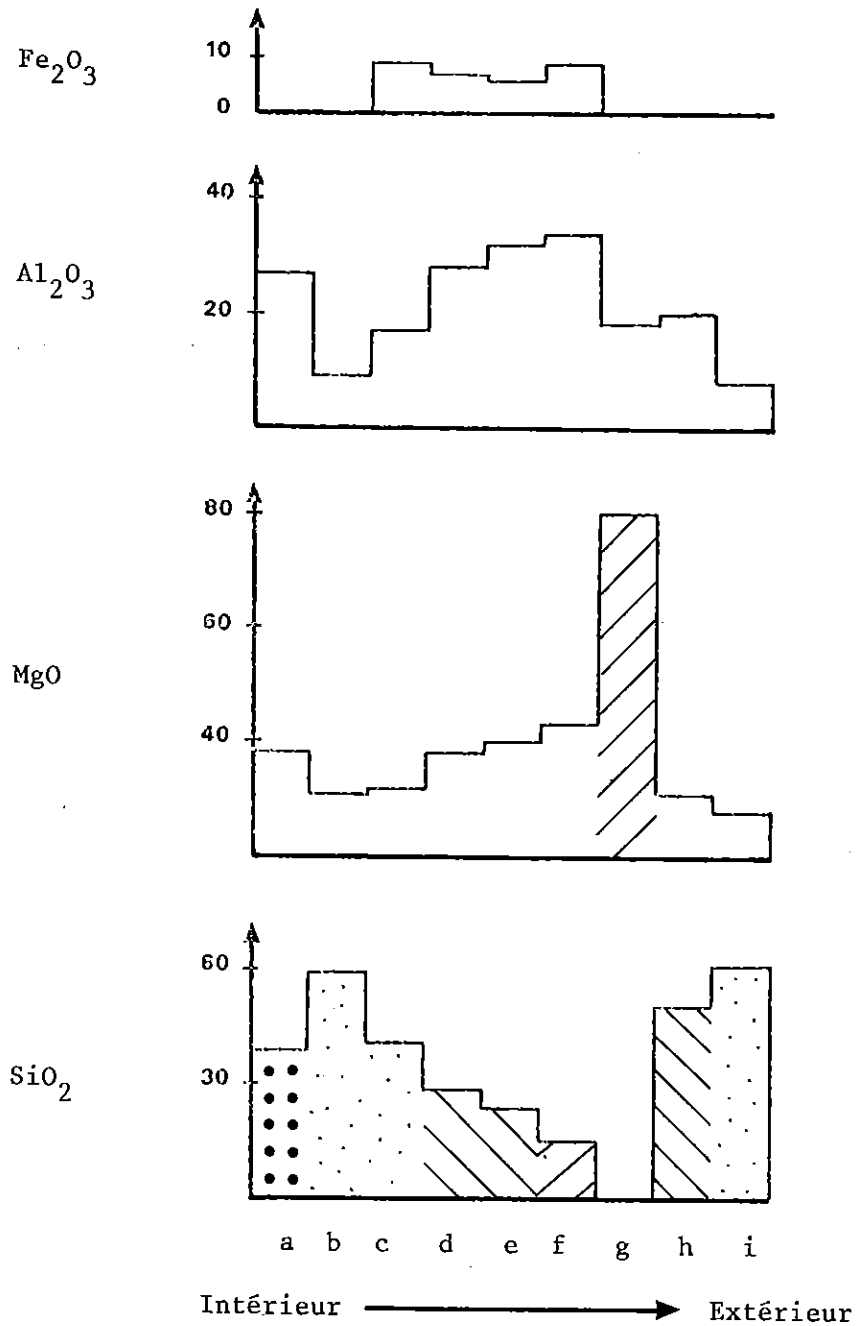
- + une espèce fournissant un diagramme 00 ℓ ($d = 7,10 \text{ \AA}$) et à composition de serpentine alumineuse : cette phase représente le coeur des lamelles ;
- + une espèce de composition Mg-Si fournissant un cliché de diffraction très diffus. Cette dernière espèce qui constitue l'extrémité des sections de lamelles semble de nature smectitique.

On peut suggérer l'existence d'une relation d'épitaixie entre ces deux espèces. Une étude microscopique de haute résolution n'a cependant pas pu être entreprise pour le démontrer.

Tableau 49 - Données obtenues à partir de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule d'altération développée au cours de l'interaction verre rhyolitique - eau de mer (neuf mois).

	Composition chimique						Caractéristiques morphologiques et cristallographiques	Interprétations
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Chlore		
a	38	27	39	-	-	-	Globules. Diagrammes diffus	? (pl. 30b)
b	31	9	59	-	-	-	Fines lamelles en section. Diagrammes d'anneaux diffus : 4,36 ; 2,14 ; 1,53 Å	Smectite (pl. 30c)
c	32	17	42	-	9	-) Mélange de phases plus ou moins bien cristallisés	
d	38	28	28	-	7	-		
e	40	32	24	-	6	-		
f	43	34	15	-	9	+		
g	78	22	-	-	-	++	Section de lamelles. Diagrammes très diffus	Brugnatellite Al.
h	31	20	49	-	-	-	Lamelles. Alignement 00 ℓ à 7,10 Å	Serpentine (pl. 30d)
i	28	8	62	-	-	-	Extrémité des lamelles précédentes. Clichés de microdiffraction diffus : 4,36 ; 2,20 ; 1,54 Å	Smectite (pl. 30d)

La figure 31 illustre les variations des profils chimiques des éléments le long de la coupe analysée. On remarque nettement les variations des profils au niveau de la couche d'hydroxycarbonate ; la similitude de composition des



a, b, c, ... voir légende dans le tableau 49.

•• Globules // Hydrotalcite \\\ Serpentine ⋯ Smectite

Figure 31 : Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule développée au cours de l'altération du verre rhyolitique par l'eau de mer - Echéance neuf mois.

analyses b et i mérite également d'être notée et suggère la formation de smectite à l'intérieur du profil.

2.3.3. Conclusion

Par comparaison avec les verres précédemment étudiés, l'épaisseur du microprofil développé sur le verre rhyolitique lors de l'altération par l'eau de mer est plus importante que celle développée sur le verre basaltique et du même ordre de grandeur que celle développée sur le verre andésitique. *L'évolution chimique de cette couche superficielle est différente et plus rapide avec l'apparition d'espèces de morphologie caractéristique (brucite, silice) aux côtés de phases hydroxycarbonates à rapport Mg/Al élevé (3 à 5). On soulignera, comme pour le verre andésitique, la présence de cupules de dissolution sous le microprofil. On retiendra enfin l'apparition d'une abondante phase smectite qui se développe superficiellement aux dépens de la serpentine alumineuse, mais surtout, ce qui semble caractéristique du verre rhyolitique, à l'intérieur du profil d'altération.*

2 - 4 - CARACTERISATION DE L'INTERFACE INITIAL VERRE-SOLUTION ET DE SON EVOLUTION AU COURS DU TEMPS

Les résultats expérimentaux obtenus sur les transformations qui interviennent à la surface des verres lors de l'interaction avec l'eau de mer à 90°C ont permis de mettre en évidence les séquences primitives de l'altération (formation rapide d'hydroxycarbonates Mg-Al de la famille de l'hydrotalcite) et de suivre l'évolution minéralogique des pellicules d'altération. La séquence hydrotalcite-serpentine alumineuse-smectite a été clairement démontrée, en particulier sur les verres andésitique et basaltique. Ces deux dernières phases sont fréquemment porteuses d'éléments métalliques tels que Ni, Co et Cu (BRINDLEY, 1980 ; DECARREAU, 1981). Par ailleurs, dans la famille des hydroxycarbonates, il existe des minéraux de composition très variée dont certains contiennent du cobalt ou du nickel (BISH et BRINDLEY, 1977 ; BISH, 1980) : il était donc intéressant de rechercher si les hydroxycarbonates étaient susceptibles d'accumuler ces métaux à partir de traces dans la solution. On pouvait ainsi espérer marquer l'interface initial solide-solution dans la mesure où l'information se conservait après transformation des hydroxycarbonates en phyllosilicates.

2.4.1. Protocole expérimental

Les expériences ont été menées selon le même protocole que précédemment dans une eau de mer contenant 1 ou 10 ppm de Co, Cu ou Ni introduits sous la forme de sulfate. Elles ont été réalisées sur des esquilles des deux verres basaltiques. La température était de $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et les temps d'expérience ont varié d'un quart d'heure à deux mois. En fin d'expérience, les échantillons ont été rincés par trois immersions successives dans l'eau douce (BANCROFT et al., 1977).

Tous les échantillons ont été analysés par spectrométrie ESCA. En plus des éléments habituellement recherchés après altération dans l'eau de mer, les pics $\text{Cu}_{2p3/2}$, $\text{Co}_{2p3/2}$, $\text{Ni}_{2p3/2}$ et Ni_{3p} ont été enregistrés. Ne disposant pas d'un étalonnage précis pour ces derniers, les calibrages ont été effectués à partir des tables de section efficace de photoionisation (RIGGS et PARKER, 1975).

Pour compléter les analyses ESCA, des observations en microscopie électronique ont été faites, essentiellement sur coupes ultramincées.

2.4.2. Données ESCA

L'illustration des différents comportements des verres au cours de l'altération selon l'élément métallique considéré est reportée sur les figures 32, 33 et 34.

Pour le cobalt (figure 32), on remarque qu'il est possible de distinguer deux populations de résultats selon la concentration de cet élément en solution. La composition de l'hydroxycarbonate formé présente des rapports Mg/Al plus élevé dans le cas des expériences réalisées en présence de 1ppm de Co que dans le cas des expériences réalisées en présence de 10 ppm. Dans ce dernier cas, le cobalt est probablement incorporé dans la structure de l'hydroxycarbonate, conférant à ce dernier une structure du type "sel de Feitknecht" (FEITKNECHT, 1961).

En ce qui concerne le cuivre (figure 33), aucune corrélation en fonction de la concentration ne peut être mise en évidence, en effet cet élément n'a été que rarement détecté à la surface de l'échantillon par spectrométrie ESCA. Cependant, il est remarquable de constater que la majorité des points expérimentaux se situent dans une zone où le rapport Mg/Al est tout à fait compatible avec la présence d'hydrotalcite. Ce rapport atteint exceptionnellement

des valeurs très fortes (trois expériences) : il y a eu lieu d'envisager, dans ces cas précis, le développement simultané de brucite comme nous l'avons déjà observé auparavant.

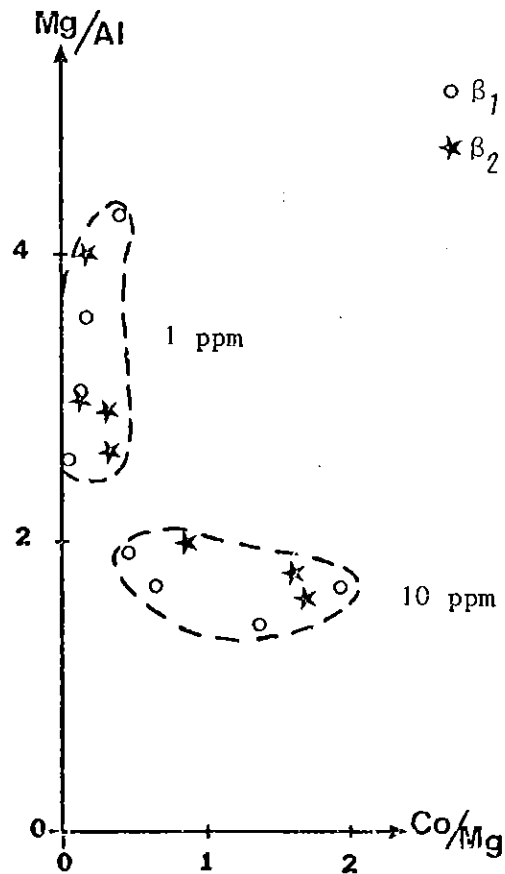


Figure 32 : Corrélation entre les rapports Co/Mg et Mg/Al déterminés par ESCA, en fonction de la teneur en Co de la solution.

Les résultats obtenus sur le comportement superficiel du nickel ont été reportés en fonction du temps et de la concentration de cet élément dans la solution (figure 34). On remarquera que, pour les expériences réalisées dans la solution contenant 1 ppm de nickel, cet élément est très peu détecté par ESCA, alors que, pour les autres expériences (10 ppm), il l'est toujours. En outre, sur les spectres enregistrés à partir des verres altérés dans la solution contenant 1 ppm Ni, on note très nettement le développement d'une phase Mg-Al-Si. Ceci laisse penser que, dans le cas des expériences 1 ppm Ni, tout le nickel de la solution a été incorporé alors que ce n'est pas le cas pour la solution 10 ppm Ni. Ce fait a été vérifié par analyse de la solution après expérience.

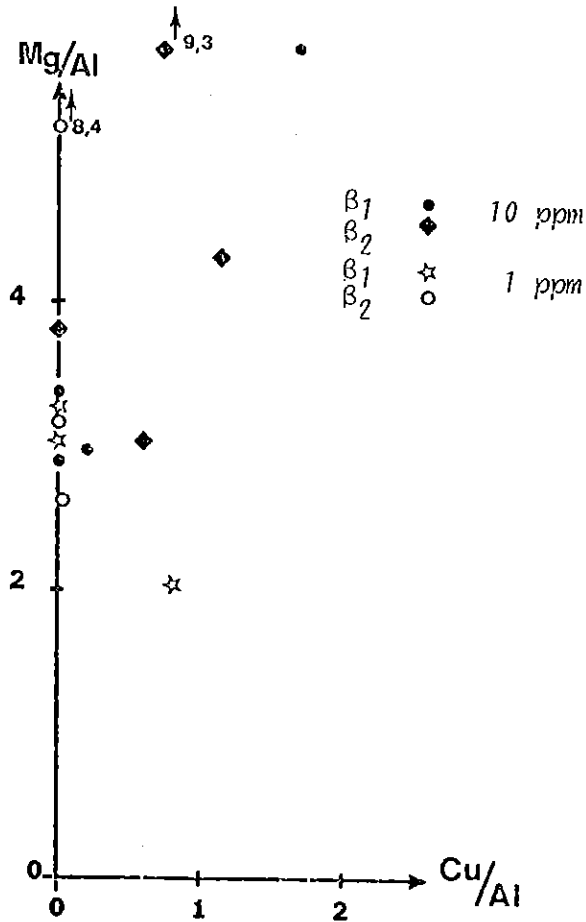


Figure 33 : Corrélation entre les rapports Cu/Al et Mg/Al déterminés par ESCA, en fonction de la teneur en Cu de la solution.

2.4.3. Données de la microscopie électronique

Pour mettre en évidence la "stratigraphie" de la pellicule d'altération, des coupes à l'ultramicrotome ont été réalisées sur les échantillons du verre β_1 altéré pendant un et deux mois dans l'eau de mer contenant 1 ppm de nickel.

Après un mois d'altération, la pellicule est composée de deux parties très distinctes (planche 31, a et b) :

- à l'intérieur (près du verre), se trouve une couche constituée de globules amorphes dont le diamètre est compris entre 1 et 1,5 μm ;
- à l'extérieur, la couche d'une épaisseur d'environ 2,5 μm est constituée de lamelles qui fournissent des clichés de microdiffraction identiques à ceux de l'hydrotalcite.

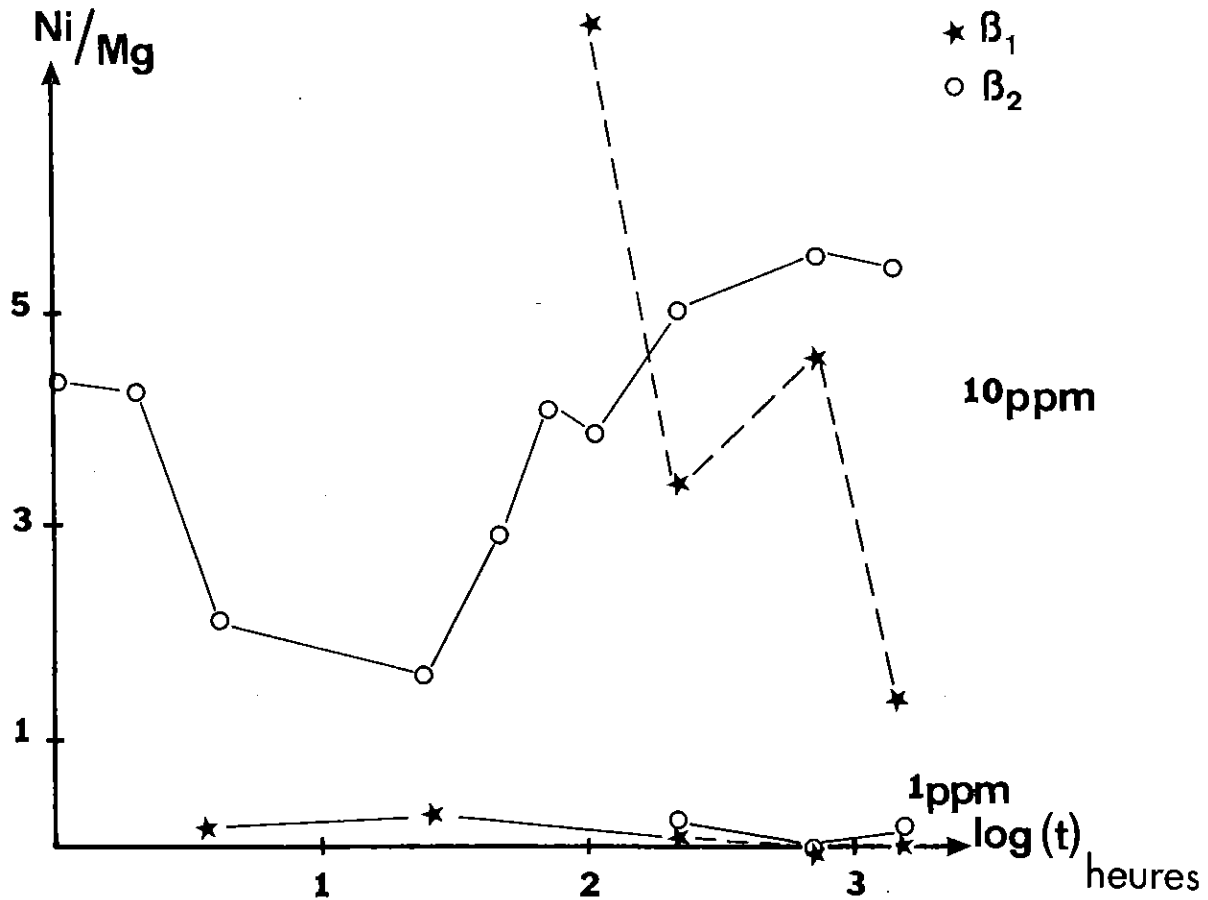


Figure 34 : Evolution du rapport Ni/mg déterminé par ESCA en fonction du temps d'altération.

Les profils chimiques des divers éléments détectés par microanalyse sont reportés sur la figure 35. On notera que le fer est abondant dans les globules qui sont disséminés dans une matrice siliceuse. Dans la couche, là où l'hydrotalcite a été identifiée, on remarque sur les profils la présence du nickel et l'absence de silicium. La limite I de la figure 35, déterminée par la partie gauche du profil de Ni, représente probablement la trace de l'interface initial entre le verre et l'eau de mer. La partie tout à fait externe du profil montre à nouveau la présence de silice : ce fait illustre le début de la transformation de l'hydrotalcite en serpentine alumineuse, des clichés de microdiffraction caractéristiques de ce minéral ayant été obtenus dans cette zone.

Après deux mois d'altération, une structure plus complexe apparaît. L'épaisseur approximative de la pellicule est de 10 μm . En décrivant cette structure

Interface initial

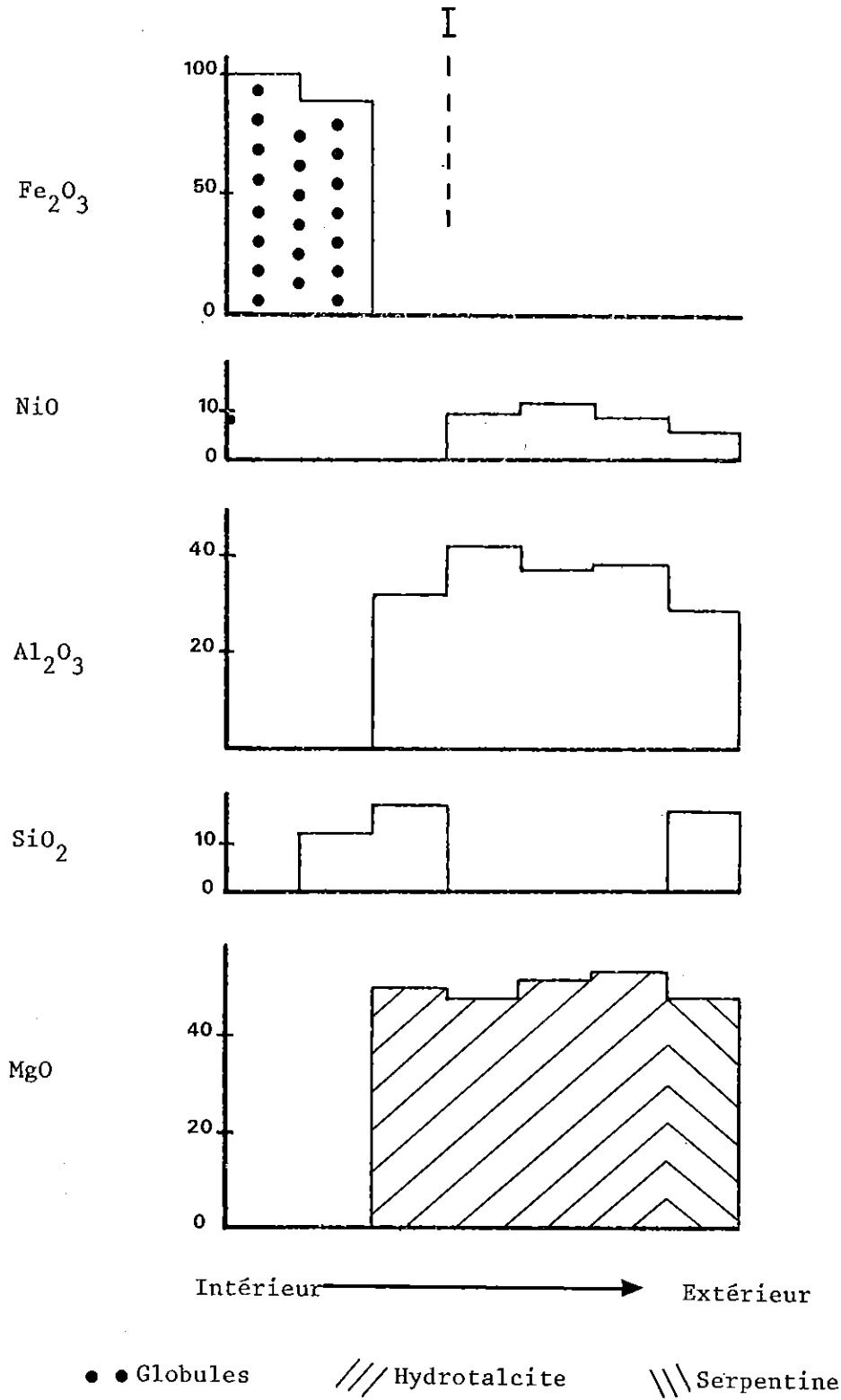


Figure 35 : Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre β_1 après un mois d'interaction dans une eau de mer contenant 1ppm de nickel.

du verre vers la solution, on trouve successivement :

- une zone fibreuse (planche 31c), faiblement cristallisée qui pourrait correspondre à l'évolution des globules ferrifères observés à un mois ;
- une succession de serpentine (bien cristallisée), d'hydrotalcite (cristallisée), de serpentine (bien cristallisée) et enfin de lamelles très fines et faiblement cristallisées.

Les profils chimiques relevés dans ces différentes zones (figure 36) illustrent bien les différentes espèces mises en évidence par microdiffraction électronique et conduisent aux conclusions suivantes :

- dans la zone fibreuse, les teneurs en fer sont à peu près constantes, par contre, les teneurs en silice d'une part, et en MgO et Al_2O_3 d'autre part, présentent des comportements inverses ;
- la première zone de serpentine contient du nickel ;
- l'hydrotalcite et la deuxième zone de serpentine ne renferment pas de nickel ;
- la couche externe a une composition de smectite.

La présence du nickel dans la première zone de serpentine nous indique que cet élément, incorporé d'abord dans un hydroxycarbonate, est ensuite fixé dans le phyllosilicate qui en dérive : le nickel joue donc bien le rôle de marqueur de l'interface initial verre-solution.

2.4.4. Conclusions

L'étude de l'entraînement d'éléments en traces dans la solution par des phases minérales se développant lors de l'interaction verre-eau de mer nous a permis de montrer deux types de comportement différents en ce qui concerne le cuivre d'une part, et le cobalt et le nickel d'autre part. Pour ces deux derniers éléments, il a été possible de discuter l'influence du facteur concentration.

Le comportement plus particulier du nickel a révélé que cet élément est rapidement piégé dans les phases minérales (hydrotalcite, puis serpentine) permettant ainsi de marquer l'interface initial solide-solution. Par ailleurs, le développement de la pellicule d'altération indique bien qu'il y a continuation de dépôts successifs d'hydrotalcite et de serpentine sur la première

couche d'altération marquée par le nickel : on retrouve ainsi *le caractère rythmique du développement de la pellicule d'altération*, suggéré lors de l'altération du verre andésitique.

3. - DISCUSSION

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'altération des verres basaltiques, andésitiques et rhyolitiques par l'eau de mer à 90°C, permettent de dégager des similitudes et des différences dans le comportement des pellicules d'altération :

- dans tous les cas, il se forme très rapidement à la surface de tous les verres des hydroxycarbonates (principalement à structure hydro-talcite, mais aussi à structure brugnatellite) ; il s'agit de phases transitoires ;
- dans tous les cas, la silice, d'abord solubilisée à partir du verre, est ensuite fixée au niveau de l'interface solide-solution, plus précisément sur la première zone réactionnelle formée : c'est ce qu'indiquent les études morphologiques montrant le développement de globules et les lèpisphères de silice amorphe. L'apparition de phyllosilicates (serpentes puis smectites) constitue un autre aspect de la fixation de la silice. La croissance des serpentes s'opère par épigénisation des hydroxycarbonates ;
- dans ses grandes lignes, la séquence paragénétique hydroxycarbonate → serpentine → smectite est la même sur les trois verres. On soulignera toutefois quelques différences relatives à la formation occasionnelle d'espèces telle que la brucite (sur le verre rhyolitique) et au comportement ubiquiste du fer parfois piégé dans des oxyhydroxydes, des hydroxycarbonates ou des phyllosilicates ;
- parmi les différences observées, on retiendra essentiellement l'adhérence de la pellicule d'altération sur le verre basaltique et sa non-adhérence sur les verres andésitique et rhyolitique. Il s'agit bien du reflet d'une différence dans les mécanismes mis en jeu dans l'interaction verre-eau de mer car, lorsqu'il y a décollement, on note corrélativement la présence de cupules de corrosion sur la surface du verre sous-jacent : la dissolution du verre, devenue congruente, conduit à l'écaillage du microprofil d'altération.

Pour rendre compte des similitudes et des différences observées, il paraît important d'examiner le comportement des éléments majeurs (Si, Al, Ca, Fe et Mg) au tout début de l'interaction. Un certain nombre de données expérimentales récentes permettent de répondre à cette question. Elles ont été réalisées dans des conditions variables de température et de pression jusqu'à 500°C et 1Kbar) et avec des rapports pondéraux liquide sur solide (L/S) variés (HAJASH et ARCHER, 1980 ; SEYFRIED et MOTTL, 1982).

Deux grandes catégories d'expérience peuvent être opposées selon la valeur du rapport L/S : les expériences "sea-water dominated" pour lesquelles $L/S > 50$ et les expériences "rock dominated" avec $L/S < 50$. L'essentiel des résultats obtenus peut se résumer de la manière suivante :

- pour des températures comprises entre 150°C et 500°C, il a été montré que la *fixation du magnésium s'accompagnait d'une chute brutale du pH*. Cette chute est d'autant plus forte que le rapport L/S est élevé (HAJASH et ARCHER, 1980). Selon MOTTL et SEYFRIED (1980), durant la réaction basalte-eau de mer, le piégeage du magnésium dans des composés renfermant des couches brucitiques $Mg(OH)_2$, tels que les smectites ou les chlorites, conduit à la production de H^+ dans la solution. Pour les expériences "rock-dominated", la réaction contrôlée d'abord par la formation de smectites (baisse du pH) est ensuite réglée par la dégradation de ces minéraux provoquant le passage d' OH^- en solution et l'élévation du pH. Par contre, dans le cas des expériences "sea-water dominated", la vitesse de production de H^+ provoquée par la réaction basalte-eau de mer serait plus rapide que celle de la consommation due à la dégradation des minéraux formés et le pH reste acide. *Le pH de la solution paraît donc contrôlé par le développement d'une phase magnésienne*. D'autres réactions telles que l'échange du Ca du solide et du Mg de la solution se produisent (BISCHOFF et DICKSON, 1975) ;
- *les phases minérales formées en quelques semaines sont essentiellement des phyllosilicates magnésiens* (smectites, serpentines, chlorites, talc) et peu magnésiens (illite), des oxydes de fer et de l'anhydrite. Les zéolites n'ont été détectées qu'exceptionnellement (HAJASH et CHANDLER, 1981). Ce dernier résultat s'explique si l'on admet que la réaction conduisant à la formation des zéolites nécessite probablement des durées nettement supérieures à celles retenues par ces expériences ;
- *quel que soit le type de verre considéré* (HAJASH et CHANDLER, 1981),

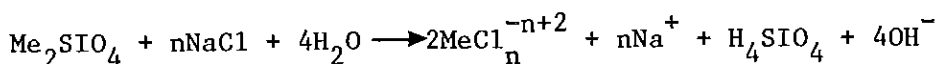
- les interactions avec l'eau de mer sont semblables en ce sens qu'elles conduisent à la formation d'un *silicate magnésien hydraté* ;
- les différences qui existent entre les deux grands types d'expériences sont que, dans le cas d'un rapport L/S faible, le magnésium est presque entièrement extrait de la solution et que les éléments, tels que le fer et le manganèse par exemple, sont plus facilement extraits du solide pour s'accumuler en solution (d'où l'intérêt de telles expériences pour la compréhension des dépôts métalliques sous-marins).

Ces expériences, de caractère essentiellement global, s'appuient sur des méthodes d'analyse "macroscopiques" (diffraction des rayons X et analyse des solutions) : elles ne permettent ni l'analyse des profils d'altération, ni la détermination de la composition superficielle des produits obtenus. A cet égard, il faut souligner que l'aluminium, relativement abondant dans les verres étudiés, n'a pas été analysé, ou n'a été détecté qu'en faibles traces dans la solution. Par ailleurs, il est également significatif que la nature des phases ayant piégé le magnésium reste dans ces travaux largement hypothétique, au moins au début de l'altération (hydroxysulfates ?, SEYFRIED et BISCHOFF, 1978 ; Mg(OH)₂ ?, SEYFRIED et MOTT, 1982).

Nous retiendrons de cette analyse bibliographique que l'évolution du pH et le rôle pilote du magnésium sont les faits marquants qui dominent le début des réactions verres-eau de mer. Ces deux aspects constitueront donc les deux points essentiels de la discussion. Puis nous étudierons l'influence de la composition du verre sur l'adhérence des pellicules d'altération.

3 - 1 - L'EVOLUTION INITIALE DU pH

Par rapport aux expériences effectuées dans l'eau douce, nous devons envisager au niveau réactionnel non seulement les phénomènes d'échanges entre les H⁺ de la solution et les alcalins du verre mais également l'influence de la formation de complexes, en particulier de complexes chlorurés. D'après BISCHOFF et al. (1981), cette dernière réaction libère des OH⁻ selon la relation suivante :






La complexation dans l'eau de mer conduit donc à une élévation du pH plus importante et surtout plus rapide que dans l'eau douce. Elle a pour conséquence immédiate une attaque accélérée du réseau vitreux avec passage de la

silice et de l'aluminium en solution.

Par la suite, cette élévation du pH favorise la nucléation des hydroxycarbonates (comme nous le verrons au paragraphe suivant) dont la croissance consommant des OH^- amène probablement à une baisse de pH au niveau de l'interface solide-solution en fonction du temps. Le dernier stade envisageable sur lequel nous reviendrons également est la précipitation de la silice.

Nous avons résumé dans le tableau 50 les différentes hypothèses qui permettent, selon nous, d'expliquer l'évolution initiale du pH et ses effets observés au niveau de l'interface solide-solution. Soulignons que, dans nos expériences, le pH à l'interface est certainement très différent du pH de la masse de la solution. Dans tous nos essais en effet, ce dernier n'a jamais varié de façon très significative.

Tableau 50 - Hypothèses sur l'évolution de l'interface verre-eau de mer aux tout débuts de la réaction.

	Causes	pH de l'interface	Effets
Stade 1	Echange d'ions Formation de complexes	7,8  9-10	Passage de Si et Al en solution
Stade 2	[Mg] et [Al] 	pH ~ 9-10	Précipitation d'hydroxycarbonates
Stade 3	Précipitation d'hydroxycarbonates	9-10  ?	Précipitation de la Silice

3 - 2 - LE ROLE PILOTE DU MAGNESIUM

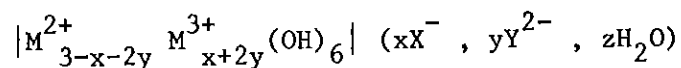
Nos résultats expérimentaux ont montré clairement que les phases mises en évidence dès un quart d'heure d'altération sont des hydroxycarbonates de magnésium et d'aluminium qui évoluent ultérieurement en phyllosilicates magnésiens. Ces néogenèses font donc ressortir le rôle essentiel du magnésium, que nous allons illustrer en considérant successivement la formation des

hydroxycarbonates et l'évolution minéralogique de la pellicule d'altération.

3.2.1. La formation des hydroxycarbonates

a) Structure des hydroxycarbonates

Les hydroxycarbonates font partie de la famille des hydroxydes mixtes dont la formule idéale (BROWN et GASTUCHE, 1967) est :



où M^{2+} = Mg, Ni, Ca, Co, Zn, Mn, Cd, Fe.

M^{3+} = Al, Fe, Cr, Mn, Ni

X^- = Cl, NO_3 , OH

Y^2 = CO_3 , SO_4

Leur structure est constituée de couches octaédriques de type brucite qui présentent une charge électrique positive équilibrée par une charge négative équivalente fournie par les anions en position interfoliaire.

Les composés naturels rattachés à cette famille minéralogique présentent deux types d'arrangements à 2 ou 3 couches brucitiques (FRONDEL, 1941). Pour certains auteurs, ces arrangements ne seraient pas significatifs de deux systèmes cristallins distincts mais de deux polytypes du système rhomboédrique (TAYLOR, 1973).

La composition chimique des hydroxycarbonates est extrêmement variable. En ce qui concerne l'hydrotalcite, $Mg_6Al_2(CO_3)_{16}, 4H_2O$, des études expérimentales ont montré que le rapport atomique Mg/Al ne peut être inférieur à 2 (MIYATA, 1980). Par contre, la borne supérieure est mal définie. Elle pourrait atteindre 5 (BRINDLEY et KIKKAWA, 1979) voire peut être plus dans le cas d'une structure de brugnatellite $Mg_6FeCO_3(OH)_{13}, 4H_2O$. Ces substitutions ont une influence sur l'épaisseur des couches unitaires de la structure qui peut varier de 7,95 à 7,6 Å comme le montrent les figures 37 et 38.

Les teneurs en anions sont également très fluctuantes (MIYATA, 1980) et elles ont une influence non négligeable sur la valeur de l'espacement des couches brucitiques (BISH, 1980 ; MASCOLO et MARINO, 1980).

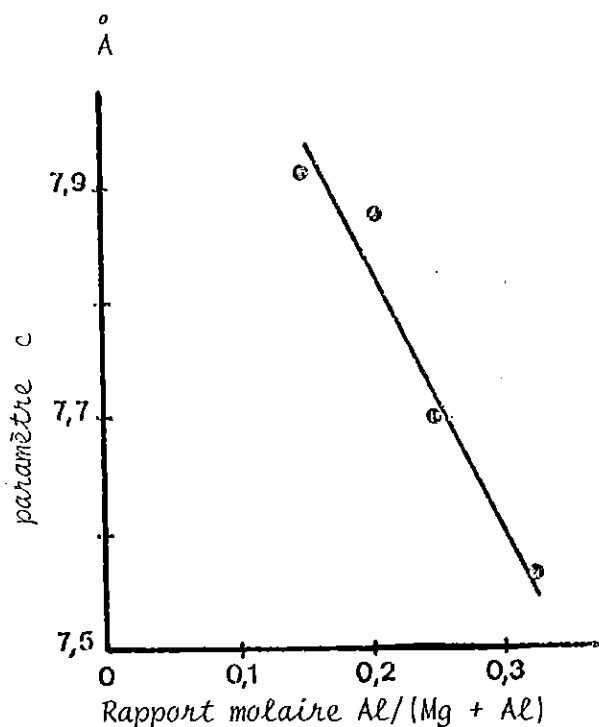


Figure 37 : Evolution du paramètre de maille c en fonction de la teneur en aluminium dans l'hydroxycarbonate (d'après MIYATA, 1980).

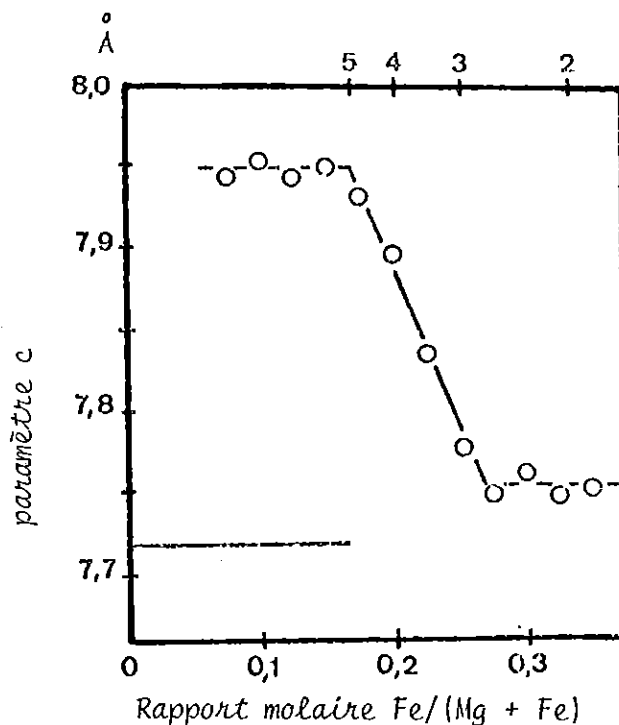


Figure 38 : Evolution du paramètre de maille c en fonction de la teneur en fer dans l'hydroxycarbonate (d'après HASHI et al., 1983).

b) Conditions de synthèse

D'une manière générale, l'hydrotalcite a pu être synthétisée dans des solutions dont le pH était très basique. Ainsi, BESSON et al. (1974) ont fabriqué une hydrotalcite de composition $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ dans des solutions de pH compris entre 9,0 et 9,8, alors que MIYATA (1980) la réalisait à pH 10. Pour obtenir des composés de la série hydrotalcite-pyroaurite (HASHI et al., 1983) ou des hydrotalcites à rapport Mg/Al variable (BRINDLEY et KIKKAWA, 1979 ; KIKKAWA et KOIZUMI, 1981), un pH de l'ordre de 10 était également nécessaire. Toutefois, BESSON et al (1974) signalent qu'à des pH 10,5-11 la synthèse de l'hydrotalcite n'a pas pu être obtenue. Ces auteurs supposent que la concentration des ions Mg^{2+} est alors insuffisante, soulignant ainsi que la brucite (source du magnésium dans leurs expériences) est très stable à ces pH élevés.

c) Interprétation de nos résultats

La composition des hydroxycarbonates que nous avons identifiés peut être spécifiée à partir des rapports Mg/Al ou Mg/(Al+Fe) qui sont compris entre 5 et 2,4. Les compositions cationiques observées, sont compatibles avec les données de la littérature qu'il s'agisse d'hydrotalcite, de pyroaurite ou de brugnatellite. Il en va de même pour les remplacements anioniques (incorporation de Cl⁻ et quelquefois de SO₄²⁻) mis en évidence à partir de l'analyse ESCA.

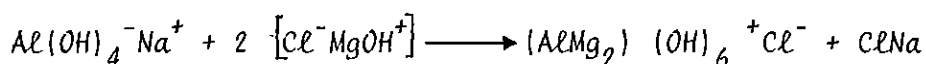
Comme nous l'avons examiné auparavant, la synthèse de ces minéraux est facilitée par le développement de conditions de pH très basiques. Ce paramètre et son évolution plus ou moins brusque permet d'expliquer la différence de composition des hydroxycarbonates qui apparaissent sur les verres.

CROVISIER et al. (1981) ont montré qu'à 80°C un hydroxycarbonate à rapport Mg/Al voisin de 5 (type brugnatellite) se formait dans de l'eau de mer à pH initial égal à 8,88 alors que l'hydroxycarbonate formé en eau de mer normale (pH = 7,8) présentait un rapport voisin de 3. Nous suggérons donc que, dans nos expériences, le pH au contact du verre a été plus élevé au début de l'interaction verre rhyolitique-eau de mer (formation du type brugnatellite) que dans les autres cas (formation d'hydrotalcite-pyroaurite). La teneur plus élevée en alcalins du verre rhyolitique justifie, qualitativement, cette interprétation.

d) Mécanisme de formation de hydrotalcite

BESSION et al. (1974) ont proposé le schéma suivant pour la formation de l'hydrotalcite :

"Autour d'un anion Al(OH)₄⁻ viendraient s'associer deux ions hydroxo de formule MgOH⁺. Un tel ensemble doit être instable, les charges des ions MgOH⁺ devant avoir tendance à attirer les OH entourant Al qui ne sont liés que par 3/4 de valence. Il se formerait ainsi un ion complexe (AlMg₂) (OH)₆⁺, ce qui utiliserait les 6(OH) liés antérieurement aux ions séparés. On peut alors écrire :



L'équilibre des charges est ainsi assuré. Il semble d'ailleurs que l'ion Cl⁻ soit généralement remplacé par CO₃H⁻.

Ces cations complexes pourraient s'associer pour former la couche trioctaédrique de l'hydroxycarbonate, soit seuls, soit en fixant les Mg(OH)₂, ce qui permettrait de comprendre les différences de composition chimique observées".

Les mécanismes de formation de l'hydrotalcite conduisent donc à supposer un stade intermédiaire de cations complexes. Dans l'eau de mer, ces cations existent et leur activité dépend essentiellement de la température. BISCHOFF et SEYFRIED (1978) ont étudié l'évolution chimique de l'eau de mer entre 25°C et 300°C (500 bars). En ce qui concerne le magnésium, ces auteurs ont calculé les activités des différentes espèces porteuses de cet élément en fonction de la température (figure 39).

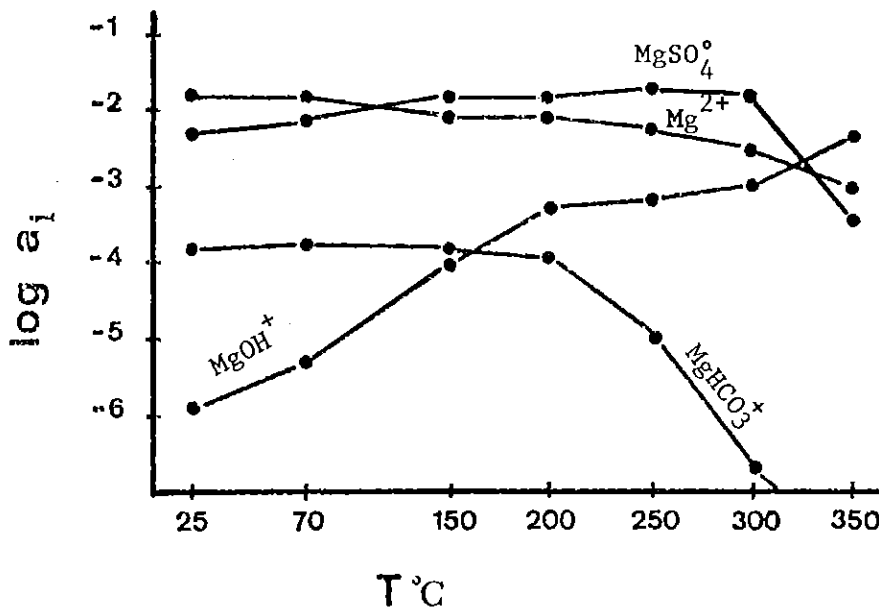


Figure 39 : Activités calculées des différentes espèces magnésiennes dans l'eau de mer, entre 25° et 350°C (d'après BISCHOFF et SEYFRIED , 1978).

Nous retiendrons de cette figure qu'entre 25°C et 150°C environ, Mg²⁺ et MgSO₄⁰ sont les espèces prédominantes ; viennent ensuite MgHCO₃⁺, puis MgOH⁺. L'activité de cette dernière espèce minoritaire varie d'un facteur 100 environ dans la gamme de températures considérée alors que celles des autres espèces restent sensiblement constantes. Ce fait nous amène à suggérer que la cinétique de nucléation et de croissance de l'hydrotalcite soit prioritairement sous la dépendance de l'activité du complexe MgOH⁺ présent dans l'eau de mer qui se combine rapidement à l'ion Al(OH)₄⁻ qui provient de la complexation de l'aluminium issu du verre.

Par ailleurs, nous soulignerons qu'aux basses températures l'activité de MgOH⁺ décroît de manière importante. Un tel résultat permet d'interpréter l'absence d'hydroxycarbonates notée à 25°C et 3°C par CROVISIER et al. (1983a) lors de l'altération d'un verre basaltique par l'eau de mer et par BOUTONNAT (1983) lors de l'altération de verres andésitique et rhyolitique à 25°C.

3.2.2.- L'évolution minéralogique de la pellicule d'altération

L'étude minéralogique des pellicules d'altération développées sur les verres au cours de leur interaction avec l'eau de mer a permis de montrer qu'aux côtés des phases hydroxycarbonates, il existait des phyllosilicates identifiés comme serpentine alumineuse et smectite. Le développement de ces phases implique nécessairement une mobilisation de la silice et, comme nous l'ont montré les observations microscopiques, une transformation des hydroxycarbonates en phyllosilicates. Ce sont ces deux aspects que nous étudierons après avoir considéré les phyllosilicates eux-mêmes.

a) Etude particulière des phyllosilicates formés

Nous avons pu identifier dans les pellicules d'altération deux phases minérales appartenant à la famille des phyllosilicates dont les proportions et la localisation dans le profil varie en fonction du temps et de la nature du verre. Le tableau 51 résume ces différentes observations.

Tableau 51 - *Composition des phases minéralogiques silicatées identifiées dans les différentes pellicules d'altération*

Nature du verre	Minéral identifié
Basaltique	Serpentine Al (5 mois-8mois) + Smectite à l'extérieur du profil
Andésitique	Serpentine Al (5 mois-9 mois) + Smectite à l'extérieur du profil
Rhyolitique	Serpentine Al (9 mois) + smectite à l'extérieur du profil. Smectite bien développée à la base du profil

Au total, en plus de la phase hydroxycarbonate étudiée précédemment, une serpentine alumineuse recouverte d'une smectite plus ou moins amorphe prédomine dans les pellicules d'altération développées sur les verres basaltique et andésitique. Par contre, l'apparition de cette association sur le verre rhyolitique est plus tardive : ceci peut s'expliquer par un retard de la croissance de l'hydrotalcite (cf tableau 46). En outre, pour ce même verre, il faut noter la présence de smectite à l'intérieur du profil d'altération comme nous

l'indiquent les analyses sur les coupes ultramincées (cf tableau 49).

L'identification comme serpentine alumineuse de la phase silico-alumino-magnésienne observée s'appuie sur les arguments suivants :

- Diffractogrammes de rayons X (raie principale à $7,10-7,30 \text{ \AA}$) ;
- Données de la microanalyse ;
- Microdiffractions obtenues au cours des études par microscopie en transmission.

L'identification de ce minéral comme une chlorite semble infirmée par l'absence de plans réticulaires à 14 \AA .

A ce niveau de la discussion, il y a lieu d'envisager un problème de nomenclature relatif aux serpentines en général. En effet, étant donné la composition quelquefois très alumineuse que nous avons mise en évidence, cette serpentine peut être identifiée à l'amésite $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Elle représente le pôle alumineux de la série septechlorites ou 7 Å-chlorites $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ des minéralogistes anglo-saxons (MOODY, 1976; VELDE, 1977), ou encore le pôle alumino-magnésien des berthiérines des minéralogistes français $(\text{Si}_{4-x}\text{R}_x^{3+})(\text{R}_x^{3+}\text{R}_{6-x}^{2+})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (CAILLERE et al., 1982). Nous retiendrons dans cette dernière nomenclature que la formule très générale permet d'envisager la présence du fer en substitution à l'aluminium et au magnésium. La détermination obtenue à partir de la diffraction des rayons X nous a conduit à introduire le terme de serpentine alumineuse (fichier ASTM) que nous conserverons pour la cohérence de l'exposé.

Pour être complet, dans le cas des verres basaltiques, les données de la microanalyse fournissent des résultats dont certains sont proches d'une composition de chlorite ferrifère du type chamosite. La distinction entre une telle phase et une serpentine est en fait très délicate, les chlorites ferrifères présentent également une raie très intense à 7 \AA , la raie à 14 \AA étant inexistante (BRINDLEY, 1961). Étant donné le mélange intime de ces phases dans nos produits, il n'est pas envisageable d'utiliser d'autres techniques (traitements thermiques, par exemple) pour les distinguer. De plus, la morphologie observée en microscopie électronique ne peut pas être utilisée comme un critère de détermination (SUDO et TAKAHASHI, 1971 ; SUDO et al., 1981).

L'identification précise des smectites voire leur mise en évidence

est encore plus délicate que celle de la serpentine. En effet, dans les expériences où nous avons mentionné la présence de ces phases, le critère principal de détermination utilisable a été la microanalyse, la microdiffraction n'ayant fourni aucun cliché exploitable voire même aucun cliché.

b) Mise en évidence du comportement de la silice

Nous avons rappelé sur les figures 40 et 41 l'évolution des rapports Mg/Al déterminés par ESCA en fonction du temps. Nous retiendrons de l'analyse de ces figures les deux faits suivants :

- au début de l'interaction, il y a prédominance à la surface de la pellicule d'altération d'une phase Mg-Al sur les verres basaltique et andésitique et d'une phase Mg sur le verre rhyolitique. Cette prédominance se marque pour quelques expériences par l'absence de Si dans les enregistrements ou une forte valeur des rapports Mg/Si et Al/Si (figurés ★) ;
- après la formation des phases Mg-Al ou Mg, le silicium réapparaît en surface de manière très significative (figurés ✨). Le développement d'une phase essentiellement siliceuse (silice amorphe) a d'ailleurs été souligné lors des études morphologiques (par exemple , planche 25 expérience 72 h sur le verre rhyolitique).

Pour nous, ce deuxième fait caractérise bien la mobilisation de la silice au cours de nos expériences. Il suggère aussi qu'il y a eu précipitation de la silice à partir de la solution. A ce stade de notre raisonnement, nous sommes donc conduits à penser qu'il y a une sursaturation locale en silice de l'interface solide-solution pour qu'il y ait précipitation de cette dernière.

La précipitation de silice à l'interface solide-solution se trouve favorisée par la nature même des phases solides présentes. En effet, différents auteurs (ILER, 1955 ; HARDER, 1972 ; KASTNER et al., 1977) ont observé que $Mg(OH)_2$ avait un rôle accélérateur sur la précipitation de la silice en solution. ILER, par exemple, a noté que l'addition de 300 ppm de $Mg(OH)_2$ dans la solution réduisait la concentration de silice soluble de 42 à 0,1 ppm. Les mêmes conclusions s'appliquent à l'aluminium en présence de la silice en solution. SIFFERT (1962) a montré que la précipitation de la silice dans une solution de sulfate d'aluminium était accélérée en présence de NaCl et que les pH auxquels se produisent ces réactions sont relativement alcalins (8 à 9).

Rapport atomique
Mg/Al

- 142 -

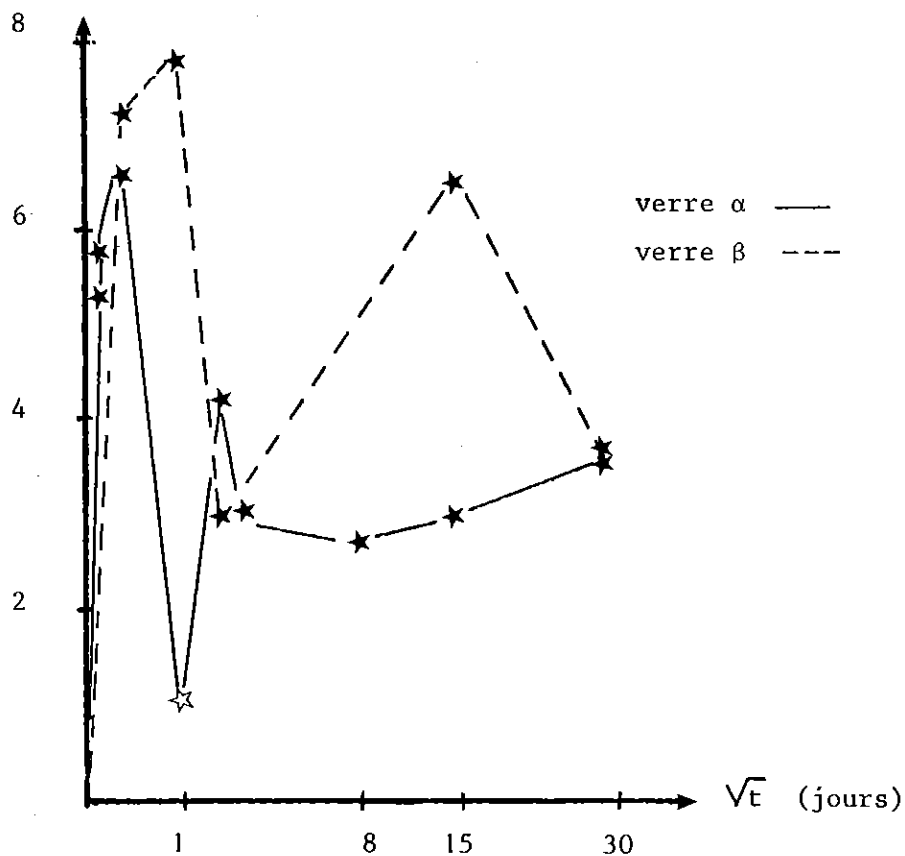


Figure 40 - Evolution du rapport Mg/Al en fonction du temps. Réaction verres basaltique et andésitique-eau de mer.

Rapport atomique
Mg/Al

★ Si absent ou peu abondant

☆ Si abondant

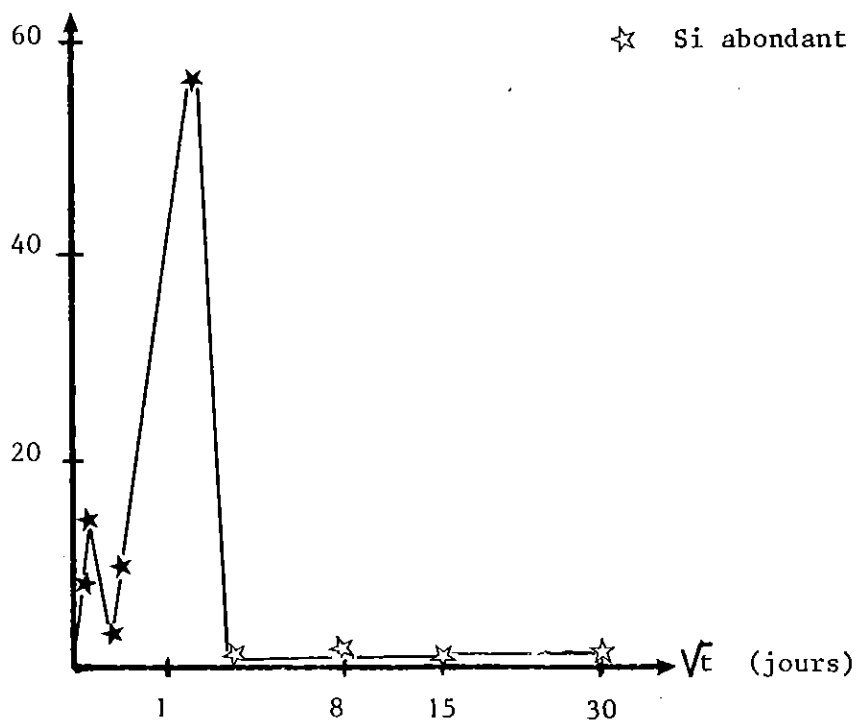


Figure 41 : Evolution du rapport Mg/Al en fonction du temps. Réaction verre rhyolitique - eau de mer.

Pour l'interprétation de nos résultats, nous retiendrons donc qu'il y a eu précipitation de la silice, consécutivement à une sursaturation locale de l'interface et en liaison étroite avec la nature des phases néoformées (Mg(OH)₂ ou composés mixtes Mg-Al identifiés à la surface des verres après altération).

c) Hypothèse sur la formation des phyllosilicates

Trois cas bien distincts sont à envisager : la transformation des hydroxycarbonates en serpentines, la croissance de smectites aux dépens des serpentines et, pour le verre rhyolitique, le développement de smectites à la base de la pellicule d'altération.

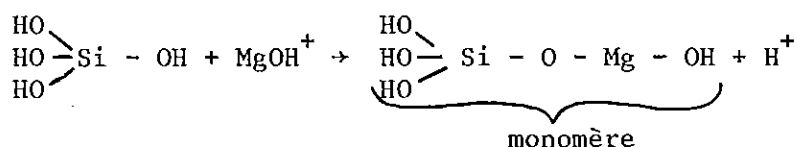
Transformation hydroxycarbonates-serpentines :

Au cours de nos études microscopiques des pellicules d'altération, nous avons émis l'hypothèse d'une transformation progressive des hydroxycarbonates en phyllosilicates. Cette hypothèse reposait d'une part, sur l'observation morphologique de lamelles plus ou moins exfoliées, voire dissoutes (cf par exemple planche 13) et sur la mise en évidence d'une "cicatrisation" de ces figures de dissolution par un dépôt silicaté, et d'autre part, sur l'évolution de l'hydrotalcite nickelifère en serpentine nickelifère (cf page 128).

Pour expliquer cette transformation, il faut envisager un processus tel que la silice et l'hydroxycarbonate Mg-Al initial puissent s'associer pour former un phyllosilicate, en l'occurrence un minéral argileux dont le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Cet objectif nécessite donc de voir comment s'obtient une telle structure phylliteuse.

SIFFERT (1962) a proposé un modèle pour la formation de minéraux argileux en solution, et plus particulièrement pour la formation d'argiles magnésiennes et d'argiles alumineuses. Selon cet auteur, ces synthèses reposent sur l'existence d'ensembles appelées "monomères" qui en se polymérisant peuvent donner naissance à des feuillets phylliteux. Pour former des argiles magnésiennes à feuillet tétraédrique-octaédrique en milieu alcalin, SIFFERT propose :

- l'existence de l'ion MgOH⁺ en solution ;
- l'association de cet ion avec la silice dissoute qui donne le "monomère" suivant :



- la combinaison de ce monomère avec le monomère HO-Mg-OH existant en solution qui conduirait à l'édification des feuillets phylliteux à structure tétraédrique-octaédrique (figure 42).

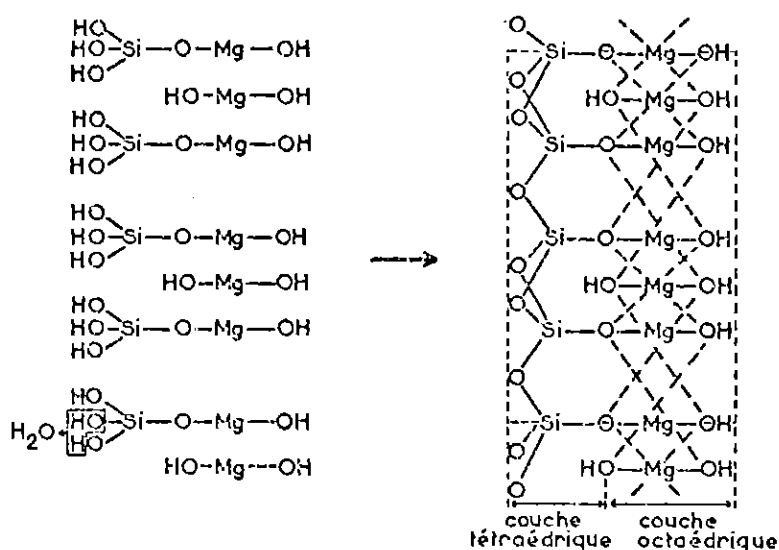


Figure 42 : Hypothèse sur la formation de feuillets tétraédre-octaèdre magnésiens, d'après SIFFERT (1962).

On obtiendrait ainsi un phyllosilicate du type $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. En utilisant un raisonnement analogue pour l'aluminium, SIFFERT montre qu'il est également possible de former des feuillets à structure tétraédrique-octaédrique, à condition que l'aluminium se trouve en coordination 6 pour former la couche octaédrique.

Par ailleurs, certains auteurs (BROWN et GASTUCHE, 1967 ; TAYLOR, 1973) ont souligné l'analogie entre les hydroxycarbonates et les phyllosilicates. Cette constatation repose en particulier sur la comparaison de la couche brucitique de ces minéraux. BESSON et al. (1974) ont même suggéré que pour réaliser la synthèse de phyllites de type phlogopite à partir d'hydroxycarbonates, le feuillet octaédrique de l'hydrotalcite doit se transformer sinon se dissoudre pour que la synthèse puisse se produire... Tout se passe donc comme si les ions se regroupaient à la surface de l'hydrotalcite, provoquant l'extraction d'ions Al qui s'associent à eux pour former une couche tétraédrique, les Mg se réorganisant pour constituer une couche octaédrique complète".

Pour expliquer nos résultats, nous proposons, à titre d'hypothèse, que la formation de la serpentine que nous avons obtenue se réalise selon un schéma voisin de ceux décrits précédemment. Cette hypothèse repose essentiellement

sur la similitude entre nos conditions expérimentales et celles de SIFFERT (pH alcalin, présence de NaCl), sur la similitude des complexes mis en jeu ($MgOH^+$, $Mg_2Al(OH)_6^+$) et sur la présence de l'aluminium immédiatement disponible pour rentrer dans la structure soit en restant en coordination 6 à l'intérieur de la couche octaédrique, soit en participant à l'édification de la couche tétraédrique avec le silicium.

Les hydroxycarbonates apparaissent donc comme des phases transitoires dont la présence permet d'expliquer l'apparition d'autres phases minéralogiques. Quelques études, sans aller jusqu'à faire jouer un rôle précis aux hydroxycarbonates, proposent le passage par un stade d'ions complexes tels que $Mg_2Al(OH)_6^+$ pour la formation de phyllosilicates. C'est par exemple le cas du schéma proposé par ELDERFIELD (1976) pour expliquer les différentes étapes de la transformation de la montmorillonite en chlorite dans le domaine marin (figure 43).

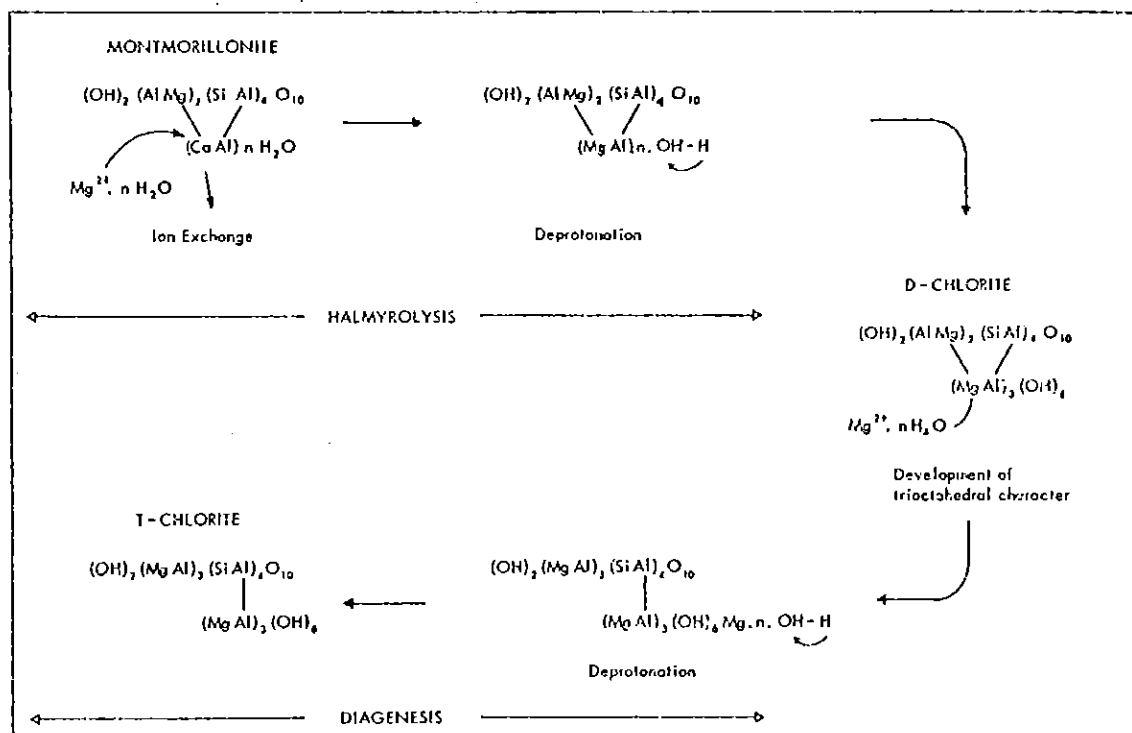
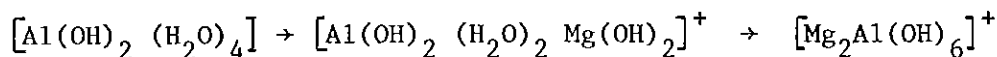


Figure 43 : Modèle schématique pour la transformation de la montmorillonite en chlorite triocataédrique pendant l'halmyrolyse et la diagenèse, d'après ELDERFIELD (1976).

D'après cet auteur, cette transformation, qui implique l'incorporation de magnésium, nécessite les réactions suivantes :



conduisant à la formation d'une chlorite dioctahédrique qui se transforme ultérieurement en chlorite triocataédrique. On retiendra, d'une part que le dernier

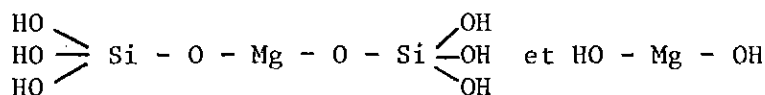
complexe de la réaction ci-dessus est exactement le même que celui proposé pour la formation de l'hydrotalcite et, d'autre part, que le minéral formé immédiatement après est un phyllosilicate de structure comparable à la serpentine alumineuse que nous avons synthétisée.

Au total, nos résultats montrent que : 1) il y a une transformation des hydroxycarbonates en serpentine ; 2) l'évolution se réalise de manière continue selon un processus d'épigénie, comme l'indique en particulier la conservation d'une bonne cristallinité entre ces deux phases démontrée par les études en microscopie électronique.

Le formation des smectites
.....

L'apparition des *smectites* se développant sur les serpentines a été mise en évidence à l'extérieur de la pellicule d'altération à partir de l'étude des coupes ultramines. Elle se traduit par un changement dans la composition chimique, et surtout dans la cristallinité des produits formés, les clichés de microdiffraction obtenus étant très diffus, voire absents. La composition de ces smectites est proche de celle des saponites. D'une manière générale, la formation des smectites aux dépens des chlorites et des serpentines a été fréquemment décrite (ELDERFIELD, 1976). Plus particulièrement, les saponites sont considérées comme des produits d'altération des antigorites (CAILLERE et al., 1982). HOFMANN (1959) considère d'ailleurs que les séquences serpentines et interstratifiées chlorite-smectite représentent les stades intermédiaires de l'altération d'un tuff basaltique en saponite. Dans nos expériences, la formation des smectites pourrait se réaliser selon un mécanisme de néogenèse proposé par DECARREAU (1980), impliquant la dissolution partielle du feuillet brucitique de la serpentine suivie d'une néoformation au moins pro parte épitaxique de la smectite. Il s'agirait ainsi d'une deuxième génération de produits d'altération, soulignant la complexité de l'évolution du système verre-eau de mer.

Pour expliquer l'apparition de smectite à l'intérieur de la pellicule d'altération développée sur le verre rhyolitique (cf tableau 49), nous utiliserons encore les résultats de SIFFERT (1962) relatifs à la formation de feuillets argileux de type T.O.T. D'après cet auteur, lorsqu'on ajoute très rapidement un alcali dans une solution contenant du magnésium et de la silice, les ions $MgOH^+$ n'ont pas le temps de se former et seuls les "monomères" suivants se formeront :



L'association alternante de ces deux sortes de monomères conduirait à une amorce de phyllites T.O.T. (figure 44), c'est-à-dire à des composés du type $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$

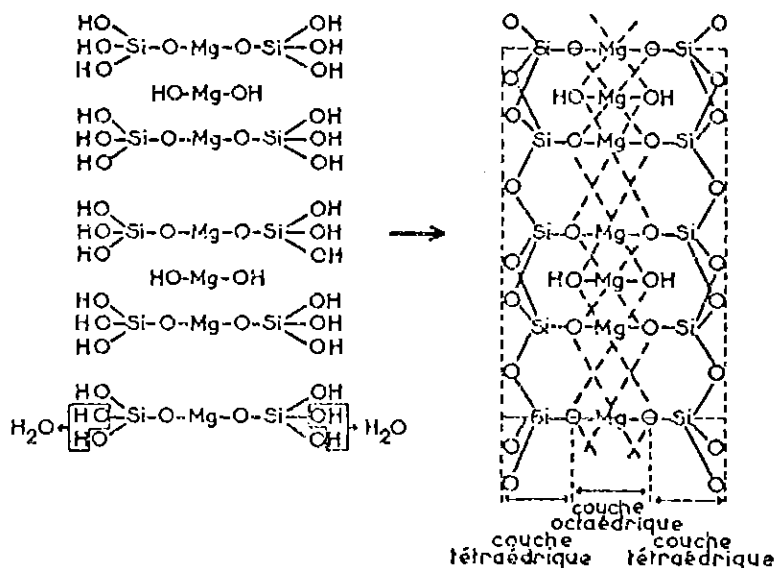


Figure 44 - Hypothèse sur la formation de feuilletés tétraèdre-octaèdre-tétraèdre magnésiens, d'après SIFFERT (1962).

Dans nos expériences, nous avons signalé la formation précoce de brucite. Cette croissance d'une phase essentiellement magnésienne était due, selon nous, à une élévation très brusque du pH, accélérée dans ce cas précis par la concentration en ions alcalins contenus dans le verre. Ces deux faits - phases magnésiennes et élévation de pH avec présence d'alcalins - combinés à une mobilisation très grande de la silice (cf supra) nous suggèrent d'appliquer le modèle T.O.T. de SIFFERT à la croissance des smectites à l'intérieur de la pellicule d'altération développée sur le verre rhyolitique.

En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons dire que la pellicule d'altération est le siège de transformations constantes dues au rôle particulier du magnésium et à la réactivité de la silice dissoute qui favorisent l'épigenèse des hydroxycarbonates en phyllosilicates. Les premières phases néoformées apparaissent ainsi comme transitoires dans l'évolution minéralogique des pellicules d'altération. Par ailleurs, tout comme dans le cas des expériences dans l'eau douce, il y a lieu d'envisager des évolutions différentes selon la position dans le profil d'altération (interface eau de mer-pellicule d'altération

ou interface verre-pellicule d'altération).

3 - 3 - L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU VERRE

Nous avons évoqué cet aspect dans différentes parties de la discussion, en particulier sur la nature des phases précocément formées lors de l'interaction avec l'eau de mer. Un dernier point particulier mérite d'être mentionné : il s'agit de l'adhérence de la pellicule d'altération sur le verre. En effet, lors de l'exposé des résultats expérimentaux, nous avons noté la bonne adhérence de la pellicule d'altération sur le verre basaltique et, à l'opposé, un écaillage très facile de la pellicule formée sur les verres andésitique et rhyolitique, accompagné de la présence de cupules de corrosion (planche 19). Ce dernier fait suggère que la dissolution devient congruente par rupture des liaisons Si-O, ce qui est un phénomène classique à des pH voisins de 9 (EL-SHAMY et al., 1972). Cependant, une telle augmentation de pH n'a jamais été observée dans la masse de la solution : elle présente donc un caractère très local.

Par comparaison avec l'hypothèse avancée pour expliquer nos résultats obtenus dans l'eau douce, l'aspect poreux des précipités formés lors de l'interaction verre-eau de mer amène à éliminer l'idée de l'existence d'une membrane semi-perméable. A notre avis, l'augmentation du pH serait due conjointement à l'accumulation rapide des ions alcalins libérés lors de la dissolution sélective initiale et à la formation des complexes chlorurés (cf paragraphe 3.1) qui accélèrent la destruction du réseau vitreux. Ces deux réactions se trouvent accentuées sur les verres andésitique et rhyolitique du fait même de leur composition chimique : les teneurs en alcalins et en silice de ces verres sont en effet relativement élevées par rapport à celle du verre basaltique. Cette variation dans la composition chimique des verres pourrait expliquer la différence d'adhérence de la pellicule d'altération et, par conséquent, l'évolution particulière de la surface des verres andésitique et rhyolitique, surface, qui, à terme, se trouvera à nouveau en contact avec la solution altérante. Ce dernier point sera repris dans la discussion générale.

4. - CONCLUSIONS

Du point de vue réactionnel, il est possible, grâce aux méthodes d'analyse utilisées, de proposer un schéma d'altération des verres basaltiques, andésitiques et rhyolitiques par l'eau de mer à 90°C :

- il se produit d'abord *une dissolution sélective*, amenant la formation d'un "réseau hydraté" riche en Si. Cette zone lessivée d'épaisseur très variable selon la composition des verres considérés est aisément caractérisée lors de l'altération dans l'eau douce aux courtes échéances (THOMASSIN et al., 1979). Elle n'a pu en l'occurrence être mise en évidence de façon certaine compte-tenu de la précipitation rapide de phases néoformées. Son épaisseur est certainement très faible ;
- on note ensuite *la nucléation et la croissance de phases hydroxycarbonates transitoires* (hydrotalcite-pyroaurite, parfois brugnatellite) et de phases plus persistantes (oxydes de fer, silice). *La croissance des hydroxycarbonates se fait, d'une part à partir du magnésium de l'eau de mer et, d'autre part à partir de l'aluminium du verre.* Cette conclusion a d'ailleurs été confirmée par un essai dans une eau de mer artificielle dépourvue de magnésium au cours duquel la formation d'hydrotalcite n'a pas été observée ;
- enfin, il y a *épigénéisation des phases transitoires par des phyllosilicates*. Le premier type d'épigénéisation concerne la transformation de lamelles bien cristallisées d'hydrotalcite en serpentine alumineuse, espèce encore qualifiable de septechlorite ou de berthiérine. Auparavant, divers réarrangements de l'hydroxycarbonate (fixation du fer, modification du paramètre) ont pu être mis en évidence. Cette transformation amène la formation d'un phyllosilicate bien cristallisé à partir d'un hydroxycarbonate qui l'est également (diagrammes de microdiffraction ponctuels). Le second type de remplacement s'accompagne d'une importante chute de la cristallinité (diffraction en anneaux diffus). Il s'agit de la transformation de la serpentine Al en smectite. Ce phénomène observé dans la partie la plus externe des profils obtenus aux longues échéances est bien visible dans les analyses chimiques. Il résulte de l'interaction des silicates bien cristallisés avec la masse de la solution.

L'enchaînement paragénétiq ue décrit nous paraît le même pour les trois verres. Les différences essentielles concernent : 1) le taux de transformation

de l'*hydrotalcite* (c'est-à-dire la vitesse de formation des phyllosilicates). Il est le plus rapide dans le cas du verre basaltique. Pour le verre rhyolitique, ces transformations sont plus tardives et on note à la base de la pellicule d'altération la croissance de smectites. 2) *L'adhérence de la pellicule d'altération*, bonne dans le cas du verre basaltique, inexistante dans le cas des verres andésitique et rhyolitique. Enfin, des expériences utilisant comme marqueurs des traces de nickel contenues dans l'eau de mer ont montré la *rythmicité* du développement de la pellicule d'altération et nous amènent à penser que ce développement se réalise pour partie de manière centripète et pour partie de façon centrifuge (THOMASSIN et al., 1983 b).

Sous l'angle cristallogénétique, nos résultats soulignent le rôle pilote du magnésium dans la formation et l'évolution des pellicules d'altération. C'est là le résultat principal de nos expériences. Par ailleurs, comme nous l'avons envisagé dans le cas de l'altération en eau douce, il y a lieu de considérer des microdomaines réactionnels avec des conditions locales de pH relativement élevées pour expliquer certaines de nos observations (croissance des hydroxycarbonates, mobilisation rapide de la silice).

Finalement, nos expériences conduisent à distinguer deux modalités d'altération des verres silicatés dans l'eau de mer :

- altération "en croûte", typiquement développée sur le verre basaltique. Elle se caractérise par la formation d'un revêtement adhérent qui jouera à long terme un certain rôle protecteur ;
- l'altération "en pelure d'oignon", observée sur les verres andésitique et rhyolitique. Il s'agit dans ce cas d'un phénomène continu qui n'aura pas tendance à ralentir avec le temps du fait de la non-adhérence de la pellicule et du contact permanent du verre avec la solution.

DISCUSSION GENERALE

L'objectif essentiel de ce travail était de caractériser les tout premiers stades de l'altération des verres alumino-silicatés de composition basaltique, andésitique et rhyolitique. Deux voies distinctes s'offraient à nous : l'étude des solutions altérantes après réaction et l'étude des solides. Nous avons essayé tout au long de l'exposé des résultats de souligner l'intérêt de l'étude des solides. Il paraît donc normal dans cette discussion de revenir plus en détail sur l'apport des méthodes mises en oeuvre. Nous le ferons tout d'abord en comparant notre démarche à celles classiquement décrites dans la littérature pour caractériser l'évolution du système solide-solution. Nous discuterons ensuite de l'altérabilité des verres volcaniques avant de tirer, au niveau géochimique, les conséquences de nos résultats.

1. - L'ETUDE DU SYSTEME SOLIDE - SOLUTION : METHODES D'APPROCHE

D'une manière très générale, l'étude du système solide-solution se fait par l'analyse des échanges entre les divers sous-systèmes qui le constituent (solide initial, solution, microprofil d'altération). Ces échanges conduisent classiquement à opposer des éléments mobiles à des éléments résiduels. En fait, comme nous l'avons vu, peu d'éléments peuvent être considérés comme strictement résiduels au cours de l'altération. Par exemple dans l'eau douce, le silicium est l'élément typique ayant au début de l'altération un comportement strictement résiduel avant que la rupture des liaisons entre silanols voisins ne conduise à sa mise en solution. On peut admettre que les autres éléments formateurs du verre présentent, au moins partiellement et temporairement, un comportement résiduel.

La mobilité des éléments doit donc être appréciée à toutes les échelles (BOCQUIER et NAHON, 1983) et nous sommes conduits à envisager différents types de mobilité dans nos expériences en considérant que le système se compose de trois compartiments bien distincts et en envisageant les migrations susceptibles d'intervenir dans et/ou entre ces compartiments.

Les trois compartiments du système sont le verre sain, la solution et le microprofil d'altération. Ce dernier se définit comme la zone comprise entre l'interface solide-solution et le front de progression de la réaction d'échange la plus rapide entre les H^+ et les éléments modificateurs du verre (vraisemblablement Na^+). On négligera le compartiment constitué par les solides éventuellement formés sur les parois du réacteur ou dans la masse de la solution, car ils correspondent à des stockages de matière qui ne sont pas perceptibles dans nos expériences.

Les migrations théoriquement envisageables sont celles qui interviennent soit à l'intérieur d'un compartiment, soit d'un compartiment *source* vers un compartiment *puits*, avec ou sans *réservoir intermédiaire*. Le nombre total de ces possibilités n'est autre que la somme des arrangements de trois objets par un, deux ou trois, c'est-à-dire quinze.

Envisageons d'abord les mobilités dans un seul compartiment :

- les migrations dans la solution ont un caractère trivial ;
- les migrations dans le verre sain sont tout à fait négligeables à la température envisagée ;
- les migrations au sein même du microprofil : elles représentent les réarrangements qui interviendraient à l'intérieur du microprofil.

Si l'on considère ensuite les douze autres possibilités, on peut évidemment éliminer les quatre cas pour lesquels le microprofil jouerait le rôle de source initiale. Il est possible cependant qu'un élément, tel que le fer par exemple, ait d'abord un comportement résiduel et reste en place au sein du microprofil avant d'être extrait de son site initial pour être fixé sous la forme d'une phase exprimée à l'intérieur du microprofil. Toutefois, la vérification d'un tel scénario qui représente un cas limite est pratiquement impossible. Les huit combinaisons restantes sont résumées dans le tableau 52.

Tableau 52 - Les différents types de migration entre solide, solution et microprofil d'altération

Source	Réservoir intermédiaire	Puits	Illustration
solution*	aucun	solide	Fixation superficielle du nickel (p.126)
solution	aucun	microprofil	Diffusion de l'aluminium (p. 42)
solution	microprofil	solide	Migration des H ⁺ vers le verre sain
solution	solide	microprofil	Impossible
solide	aucun	solution	Dissolution congruente du verre au pied du microprofil
solide	aucun	microprofil	Fixation de SiO ₂ lors du développement de la nontronite (p.82)
solide	microprofil	solution	Mise en solution des modificateurs du réseau vitreux.
solide	solution	microprofil	Fixation de SiO ₂ à la surface de la pellicule d'altération (p.141)

* Ce cas représente un cas limite du suivant

L'inventaire de ces types de mobilité souligne les limites des études expérimentales basées sur l'étude des seules solutions. En effet, l'analyse cinétique de la mise en solution des éléments ne représente qu'un aspect restreint de l'étude du système solide-solution. C'est une méthode qui reste trop globale, sauf dans le cas de systèmes simplifiés ou de solutions à pouvoir complexant élevé (THOMASSIN, 1977). Par ailleurs, elle n'indique rien sur l'évolution au niveau de l'interface (microdomaines, pH locaux) et reste limitée par la possibilité d'une précipitation de composés insolubles au sein de la solution. Pour étudier les premiers stades de l'altération à partir de l'analyse des solutions, on accélère en général le passage des éléments en solution en augmentant le rapport surface du solide/volume de la solution et en agitant la solution. Ces pratiques sont cependant critiquables.

Le premier paramètre introduit selon nous deux artefacts au niveau réactionnel causés par le broyage du solide. D'une part, ce dernier augmente les défauts de surface du solide, et d'autre part, il introduit l'apparition de très fines particules qui restent fortement adhérentes à la surface des solides utilisés (SCHOTT et al., 1981). Ces artefacts expliquent la plupart des réactions initiales observées dès le contact des solides avec la solution et en particulier la première partie des courbes de dissolution réalisées à partir de l'altération de poudres qui se caractérise par une pente très abrupte (TOURAY, 1980).

L'agitation de la solution introduit également des perturbations dans le système étudié. Le fait d'agiter conduit à une homogénéisation constante de la solution ; au niveau du solide, cela se traduit par une diffusion accrue des éléments et, de fait, ne facilite pas l'instauration d'équilibres locaux dont nous avons souligné l'importance sur l'évolution du système. Par ailleurs, l'agitation favorise du point de vue mécanique le choc entre les solides et le détachement de la pellicule d'altération qui peut ainsi se disperser voire même se redissoudre et amener un artefact au niveau de l'analyse des solutions.

Pour pallier certaines de ces critiques, quelques auteurs ont étudié la cinétique de dissolution à partir de l'analyse conjointe des éléments mobilisés dans la solution et des profils de ces éléments dans le verre altéré établis par attaque ménagée de la pellicule d'altération. A titre d'exemple, nous prendrons l'étude de WHITE (1983) relative à la dissolution de verres silico-alumineux à 25 °C. Cet auteur a d'une part suivi au cours du temps la libération en solution de Na, K, Al et Si, d'autre part, établi par attaque fluorhydrique ménagée les profils de ces éléments dans le verre altéré. Cette méthode de détermination des profils suppose cependant que trois conditions soient remplies : a) le phénomène de mise en solution fluorhydrique doit être très rapide par rapport à tout autre réaction ou tout autre transport susceptible d'intervenir ; en effet le profil d'altération ne doit pas se modifier au cours de la corrosion par HF. b) Il ne doit pas y avoir d'attaque sélective (pitting) par suite d'hétérogénéités latérales de composition chimique du matériau. c) Il ne doit pas y avoir d'attaque sélective par suite d'hétérogénéités structurales et, en particulier, tous les grains doivent être attaqués de la même manière. Si l'on reste maître de la première condition, on peut se demander toutefois dans quelle mesure les dernières sont bien remplies ; à cet égard, on regrettera l'absence de toute investigation par microscopie électronique qui aurait permis une certaine vérification des hypothèses b) et c).

Toutefois la cohérence des résultats présentés laisse penser que l'essentiel du décapage fluorhydrique s'est opéré par couches successives. L'épaisseur des couches modifiées, d'une manière générale, reste inférieure à une centaine d'angströms et, sur cette épaisseur, WHITE a déterminé quinze points successifs : on voit donc qu'il s'agit d'une méthode d'une grande finesse pour la détermination des profils de concentration dans les verres altérés.

Qu'apportent les méthodes d'analyse mises en oeuvre au cours de ce travail ?

Trois méthodes d'analyse des solides ont été utilisées pour étudier les échanges solide-solution :

- la spectrométrie ESCA nous a permis de caractériser la composition chimique superficielle à une échelle de profondeur d'une centaine d'angströms. Elle a été très utile pour l'étude des problèmes d'adsorption (cas du nickel ou de l'aluminium) et d'accumulation des éléments (fer dans le cas de l'eau douce, magnésium et aluminium dans le cas de l'eau de mer). Toutefois, il s'agit d'une méthode aveugle que nous avons dû, dès le début de nos travaux, compléter par des examens morphologiques au MEB ;
- la sonde ionique a permis de déterminer les gradients de concentration des éléments dans la pellicule d'altération (Si et Al, en particulier). Cependant, les problèmes soulevés par l'influence de l'hydratation sur le taux de pulvérisation des solides compliquent notablement l'interprétation quantitative des résultats ;
- la microscopie électronique a rendu possible la mise en évidence de l'apparition de phases minérales dans les pellicules d'altération. Le dispositif de microanalyse et les coupes ultramince nous ont permis d'analyser les relations géométriques entre ces phases et d'émettre des hypothèses sur leurs conditions de formation. C'est cet ensemble de techniques qui s'est révélé le plus fructueux dans la mesure où il permet d'associer l'analyse morphologique (en transmission ou balayage), l'analyse cristallographique et l'analyse chimique ponctuelle.

Au total, l'étude des microprofils d'altération s'est révélée plus directe et plus sensible que l'analyse des solutions, dont elle est complémentaire en tout état de cause.

Nous attachant à étudier essentiellement la surface des solides, nous avons mené nos expériences de telle manière que la variation de composition des solutions reste négligeable en utilisant un rapport volume de la solution/surface du solide très grand. A titre d'exemple, un calcul très simple effectué à partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération développée dans l'eau douce sur le verre basaltique nous a montré que la masse de sodium (élément très mobile) passée en solution est 2 mg/l environ après un mois d'expérience, ne modifiant que très peu la composition de la solution.

A l'aide des techniques employées, nous avons donc accès à l'étude du maximum des mobilités définies au début de ce paragraphe. Certes, le caractère "quantitatif" des méthodes utilisées est à améliorer, notamment la microanalyse sur coupes ultraminces. Notons toutefois que la quantité de matière analysée par cette dernière technique (diamètre du faisceau égal à 200 Å en théorie) autorise une approche des phénomènes beaucoup plus fine que d'autres méthodes à priori plus précises (microsonde électronique, par exemple).

Dans les limites de temps de nos expériences, les différents résultats expérimentaux font ressortir que le *système solide-solution*, loin d'avoir atteint l'état stationnaire, est un *système en constante évolution chimique et minéralogique*. Les interprétations proposées conduisent en particulier à introduire des équilibres locaux et des microdomaines réactionnels d'où la difficulté de l'établissement de bilans d'altération. A cet égard, nous rappellerons le résultat obtenu sur le piégeage du nickel à la surface du verre basaltique altéré dans l'eau de mer (marquant ainsi l'interface réactionnel) puis le développement centripète et centrifuge de la pellicule d'altération de part et d'autre de la phase nickelifère : cette donnée pose le problème de la validité des bilans effectués à volume constant sur les altérations sous-marines des verres basaltiques (NOACK, 1979).

2. - L'ALTERABILITE DES VERRES VOLCANIQUES

Nos résultats expérimentaux font ressortir à la fois l'influence de la composition du verre et celle de la nature de la solution sur l'altérabilité des verres volcaniques. Nous avons résumé la combinaison de ces deux facteurs dans le tableau 53, en symbolisant par + ou - l'intensité de l'altération déduite de nos expériences.

Tableau 53 - Comparaison de l'intensité de l'altération des verres étudiés dans l'eau douce et dans l'eau de mer

Solutions Verres	Eau douce	Eau de mer
Basaltique	++	++
Andésitique	+	+++
Rhyolitique	-	+++

Considérons ces différents aspects et leurs conséquences sur l'altérabilité des verres.

2 - 1 - LA COMPOSITION DES VERRS COMME FACTEUR INTRINSEQUE

Le rôle de la composition du verre peut être relié au concept de couple acide-base bien connu en chimie classique. Selon PAUL (1982), une teneur croissante en SiO_2 d'un verre augmente notablement sa "basicité" ; le même effet est obtenu par l'ajout d'alcalins au verre. On remarquera que ces concepts conduisent à considérer le verre rhyolitique comme étant le plus basique de l'ensemble des verres étudiés, même si cette dénomination s'oppose à l'usage commun des géologues qui qualifient d'acides les verres rhyolitiques. Cette distinction entre verres acides et verres basiques reste cependant trop générale pour qualifier utilement le comportement des verres alumino-silicatés et surtout ferrifères qui ont fait l'objet de cette étude.

2 - 2 - LE ROLE CONJOINT DE LA COMPOSITION DES VERRS ET DE LA NATURE DE LA SOLUTION

L'influence de la nature de la solution n'est pas indépendante de la composition du verre soumis à altération. Nos résultats soulignent bien cette imbrication entre les deux facteurs. Deux grands types de comportement peuvent se dégager de nos résultats :

- Dans l'eau douce :

pour le verre rhyolitique, il se forme une couche peu épaisse riche en silice ayant probablement les propriétés d'un gel. Cette couche présente certainement des propriétés sorptives comme l'ont montré des expériences menées sur des verres à teneur en SiO_2 comparable

(fixation de l'aluminium sur le verre float, THOMASSIN et al., 1979a ; fixation de l'aluminium et du cuivre sur une obsidienne, THOMASSIN et al., 1979). On retrouve ainsi les propriétés de surface mises en évidence sur la silice vitreuse et les verres silicatés par HORN et ONADA (1978). Par ailleurs, cette couche joue certainement un rôle protecteur comme l'ont montré BERNER et HOLDREN (1979) pour l'altération de verres feldspathiques. On expliquerait ainsi la faible altérabilité de ces verres dans l'eau douce par le développement d'une barrière silico-alumineuse hydratée. Pour les verres *basaltiques et andésitique*, la présence du fer à mobilité très faible (TRICHET, 1970 ; DECARREAU, 1977) modifie complètement la structure et les propriétés du microprofil. La couche hydratée superficielle se recouvre d'un épiderme riche en fer qui, à notre avis, joue le rôle d'une membrane semi-perméable conduisant à un confinement de la solution à la base du profil d'altération. Dans ce micromilieu confiné cristallisent des phases minérales (argiles, pseudophyllites). Ainsi, les verres les plus riches en fer apparaissent comme les plus altérables dans l'eau douce, le processus global conduisant à un écaillage superficiel et à une reprise cyclique de l'altération. Cette conclusion est probablement généralisable à d'autres compositions vitreuses. Elle nous conduit à souligner l'importance critique des teneurs en fer dans les verres dont l'altérabilité doit être limitée, par exemple ceux destinés au stockage à long terme des déchets radioactifs (THOMASSIN et al., 1983d).

- Dans l'eau de mer :

Dans tous les cas, l'interaction verre-solution débute par la précipitation rapide d'une phase alumino-magnésienne de type hydroxycarbonate. Ce fait n'avait jusqu'ici jamais été démontré (MOTTI et HOLLAND, 1978 ; SEYFRIED et BISCHOFF, 1979). En outre, ce résultat montre le rôle déterminant de l'aluminium qui ne ressortait pas clairement des travaux expérimentaux antérieurement publiés (BISCHOFF et DICKSON, 1975 ; HAJASH et ARCHER, 1980 ; HAJASH et CHANDEL, 1982 ; SEYFRIED et MOTTI, 1982).

La nature du verre intervient plus spécifiquement dans un deuxième temps sur l'établissement de microdomaines réactionnels et sur l'évolution des phases néoformées (phases transitoires). A cet égard, la teneur du verre en alcalin joue certainement un rôle important sur l'évolution locale du pH à la base du microprofil et sur l'apparition

de cupules de dissolution témoignant d'un passage de la dissolution du verre du mécanisme sélectif au mécanisme congruent.

Par ailleurs, cette étude du rôle conjoint des deux facteurs composition des verres et nature de la solution montre qu'il est délicat d'établir une relation entre l'épaisseur du profil et la durée de l'altération qui suppose, entre autres, que les caractères de la solution soient restés constants. C'est ce qui permet probablement d'expliquer les différences d'épaisseur de la couche d'altération observées entre les expériences de FURNES (1975) et de CROVISIER et al. (1983a).

2.- 3 - ROLE DE LA MICROSTRUCTURE DES VERRES

Un dernier point concernant les facteurs de l'altération des verres volcaniques est l'absence de structures favorisant la dégradation du réseau vitreux. Que ce soit dans l'eau douce ou dans l'eau de mer, nous n'avons pas observé d'influence de la structure du matériau sur le développement de l'altération. Ces résultats sont en apparence contradiction avec ceux de TRICHET (1970) et DECARREAU (1977). En effet, ces auteurs invoquent la présence de particules sphériques "déchaussables" d'une taille variant de 100 à 3000 Å pour expliquer les bilans d'altération des verres. De fait, nous avons bien observé des particules similaires mais elles provenaient d'une néoformation (cf. planche 21). Par ailleurs, les coupes à l'ultramicrotome n'ont pas révélé de telles structures dans le matériau sain. La différence essentielle entre nos études et celles de TRICHET et de DECARREAU réside dans l'origine du matériau : artificiel dans notre cas, naturel dans le leur. Rappelons toutefois que les rares cas de démixtion observés sur des verres naturels montrent des structures de l'ordre du micron très disséminées dans la matrice et de nature différente de cette dernière (PHILPOTTS, 1979 ; FREESTONE et POWELL, 1983). Il y a donc ici un problème en suspens qui, à notre avis, ne recevra de réponse satisfaisante qu'à partir de coupes ultramines réalisées sur des matériaux naturels.

2 - 4 - LES MICRODOMAINES REACTIONNELS

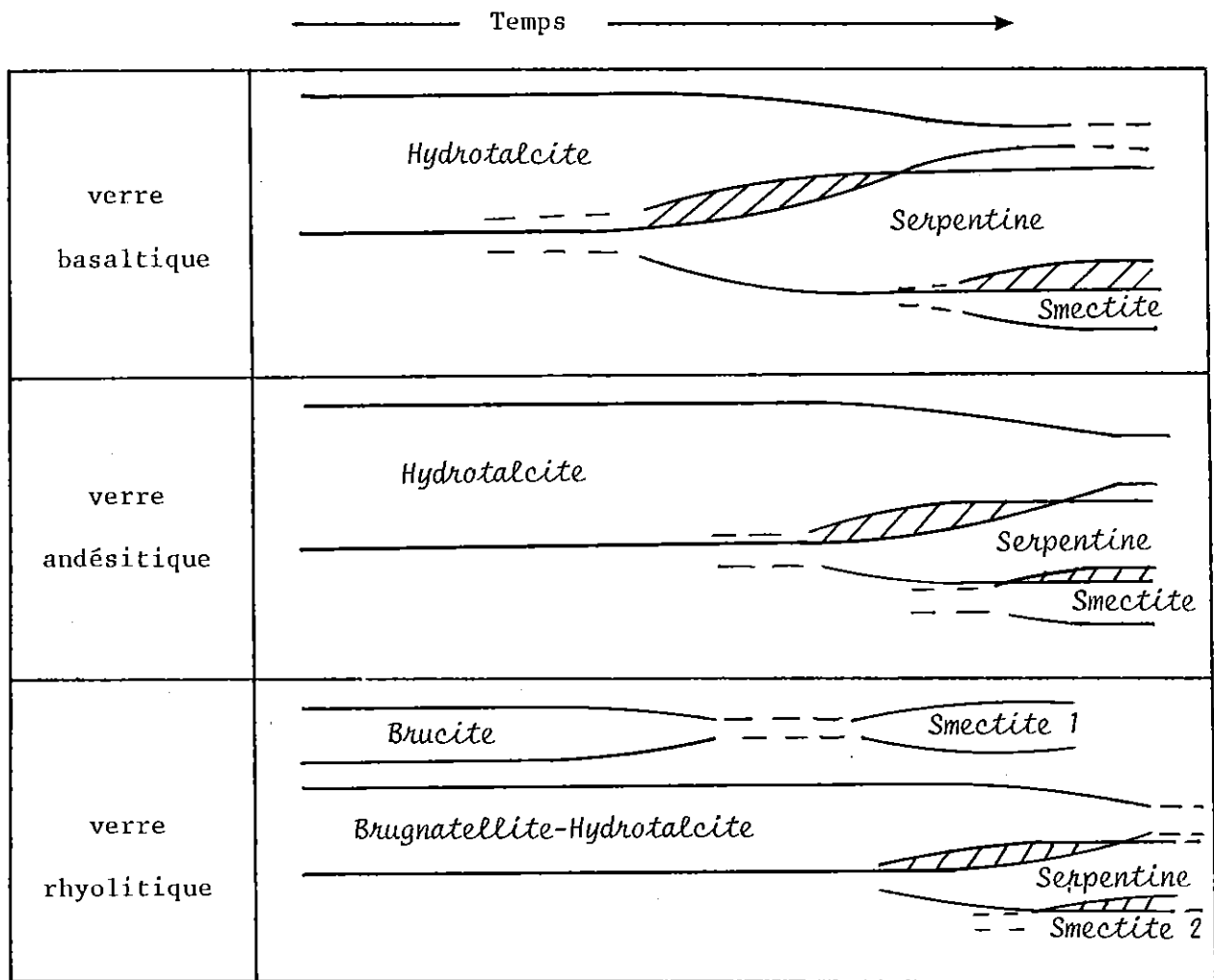
La notion de microdomaines réactionnels résulte des contradictions apparentes entre les observations minéralogiques et la composition en masse de la solution. Par exemple, la précipitation des hydroxycarbonates suggère un pH nettement basique, très supérieur à celui de l'eau de mer. De même, la formation de smectites à la base du profil d'altération développé sur le verre

rhyolitique dans l'eau de mer implique, pour un certain nombre d'éléments, un gradient chimique intergranulaire. En définitive, la prise en compte de micro-domaines réactionnels, importante pour analyser sous l'angle "embryologique" l'altération des verres, rejoint l'idée du "découpage en microsystèmes du profil d'altération" introduite par PEDRO et DELMAS (1980).

2 - 5 - PHASES TRANSITOIRES ET ENCHAINEMENT PARAGENETIQUE

L'étude des phases transitoires a été menée essentiellement sur les altérations en eau de mer. Elle conduit à l'établissement de véritables séquences paragénétiques résumées dans le tableau 54.

Tableau 54 - Nature des phases apparues au cours du temps dans les pellicules déposées à la surface des verres altérés dans l'eau de mer



Comme nous l'avons montré, il existe des filiations entre ces différentes phases, matérialisées par des relations d'épigénisation ou de remplacement. Ces données permettent d'interpréter l'observation effectuée dans les sédiments d'origine exhalative du rift des Galapagos (HESS DEEP ; SCHMITZ et al., 1982).

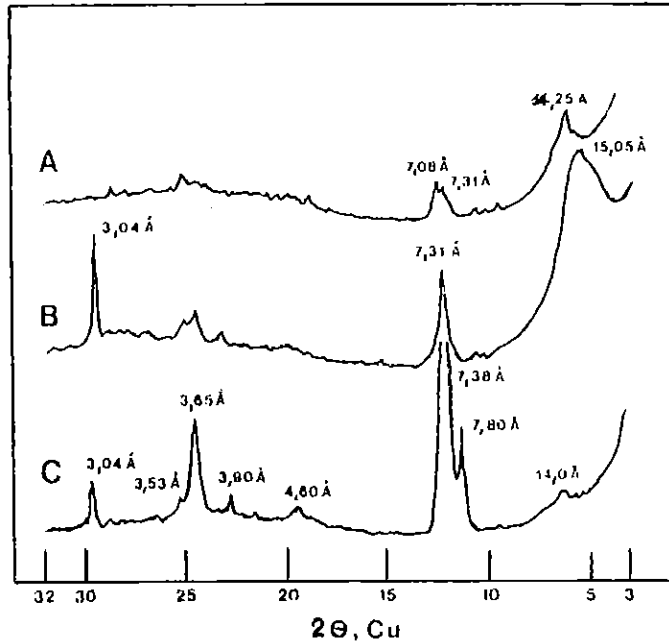


Figure 45 : Diffractogrammes des fractions argileuses ($< 2\mu\text{m}$) prélevées à différents niveaux dans un forage sous-marin, in SCHMITZ et al., 1982.

La figure 45 montre les résultats obtenus par ces auteurs sur les trois zones qu'ils ont étudiées en fonction de la profondeur : A : 0 \rightarrow 40 cm ; B : 40 \rightarrow 46 cm ; C : 70 \rightarrow 200 cm. On retiendra de cette figure que la partie A, proche de l'eau de mer, recèle l'association smectite-serpentine. L'apparition de la smectite dans la partie supérieure dérive probablement de l'altération sous-marine normale de la serpentine (BOILLOT et al., 1980). La partie B intermédiaire est caractérisée par l'abondance de serpentine ; enfin, la partie C montre la présence d'hydrotalcite et de serpentine. En dépit des différences entre l'échelle de ces observations et les nôtres, et, entre les mécanismes mis en jeu, nous proposons d'interpréter comme transitoires les associations observées dans les prélèvements B et C, la zone A ayant seule atteint un état "stationnaire". Corrélativement, nous en déduisons que la mise en place de la couche étudiée a été très rapide par rapport à l'interaction eau de mer-sédiment, probablement encore active actuellement. Cette conclusion est en accord avec le caractère discontinu de la sédimentation d'origine exhalative au niveau des zones en expansion (THISSE, 1982).

2 - 6 - ALTERATION EN CROÛTE, ALTERATION EN PELURE D'OIGNON

L'intensité de l'altérabilité définie dans le tableau 53 caractérise des comportements différents des verres volcaniques vis à vis de l'altération dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

Envisagée sous un aspect très global, l'altération des verres volcaniques peut être ramenée à deux grands types (tableau 55) :

- l'altération "en croûte", dans laquelle le microprofil formé tend à rester adhérent au substrat de verre sain qu'il finit par protéger ;
- l'altération "en pelure d'oignon", caractérisée par un écaillage du microprofil résultant d'une augmentation locale de pH à la base de ce dernier. Ce phénomène conduit à l'établissement d'une zone de dissolution congruente du verre au niveau de laquelle s'effectue la desquamation. Il s'agit alors d'un phénomène cyclique conduisant irrémédiablement à la transformation totale du matériau vitreux.

Tableau 55 - Types d'altération définies à la surface des verres étudiés.

Solutions Verres	Eau douce	Eau de mer
Basaltique	en pelure d'oignon	en croûte
Andésitique	en croûte	en pelure d'oignon
Rhyolitique	en croûte ?	en pelure d'oignon

L'altération en pelure d'oignon constitue une explication à l'absence des particules de verres dans les couches de cendres de composition andésitique ou rhyodacitique dans les sédiments marins anciens (HEIN et SCHOLL, 1978) illustrée par les observations de CADET et FUJIOKA (1980) sur des cendres volcaniques néogènes de la fosse du Japon (Leg 57). Ces auteurs ont constaté d'une part, l'absence d'une pellicule d'altération adhérente sur les fragments vitreux encore présents, et d'autre part, l'existence d'une gradation morphologique entre les cendres pléistocènes "très fraîches" et les cendres très attaquées d'âge Miocène inférieur.

3. - CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES

Nos résultats ont mis en évidence différents types de mobilité des éléments chimiques au cours de l'altération dans l'eau douce ou dans l'eau de mer.

L'entraînement dans (ou sur) le solide d'éléments contenus dans la solution a été démontré à la fois par la concentration superficielle d'éléments en traces (Al dans l'eau douce ; Ni, Cu et Co dans l'eau de mer) et par le piégeage d'éléments majeurs de l'eau de mer (Mg^{2+} , Cl^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). La fixation d'éléments présents en traces dans les solutions présente un grand intérêt sur l'évolution ultérieure du système soit en jouant le rôle d'inhibiteur de l'altération (cas de l'aluminium ; HENCH, 1978), soit au contraire en accélérant la croissance des phases néoformées et, en conséquence, la dissolution du verre. C'est le cas du nickel (DECARREAU, 1982) qui favorise le développement de phyllosilicates. Toutefois, sous l'angle des bilans géochimiques, seule la fixation du magnésium dans les microprofils d'altération joue un rôle nettement perceptible.

La source d'éléments que constitue les verres apparaît également comme un facteur déterminant sur l'évolution des systèmes naturels. En domaine continental, des études réalisées sur la géochimie des eaux souterraines dans la région de RAINIER MESA, NEVADA (WHITE et CLAASSEN, 1979 ; CLAASSEN et WHITE, 1979 ; WHITE et al., 1980) ont montré que l'hydrochimie des nappes était contrôlée par la dissolution non-congruente des cendres tuffacées contenues dans les roches traversées. Ces cendres relâchent le sodium, le calcium et le magnésium et tendent à fixer le potassium. Nos expériences sur les verres rhyolitiques sont de durée trop courte pour la mise en évidence de ces échanges, notons toutefois que par ESCA nous avons enregistré une légère augmentation du rapport K/Si. Cet enrichissement avait été plus clairement mis en évidence dans le cas de l'altération d'une obsidienne dans l'eau chaude (THOMASSIN et al., 1979).

Enfin, les résultats obtenus dans l'eau de mer apportent quelques éléments de réponses au problème général du comportement du magnésium dans le réservoir océanique (DREVER, 1974), en précisant son rôle dans le développement des phases transitoires qui apparaissent au début de l'interaction verres-eau de mer. Différentes études sur les eaux interstitielles des sédiments montrent qu'il existe une corrélation inverse entre les teneurs en magnésium et en calcium (LAWRENCE et al., 1975 ; KASTNER et GIESKES, 1976 ; Mc DUFF et GIESKES, 1976 ; HUMPHRIS et THOMSON, 1978 ; GIESKES et LAWRENCE, 1981 ; Mc DUFF, 1981). Ces

travaux donnent à la croûte océanique un rôle de source pour le calcium et de puits pour le magnésium, sans que les phases minérales mises en cause aient été clairement déterminées. Aux températures régnant dans la croûte océanique, nos expériences laissent penser que les premières phases magnésiennes responsables de cet échange Ca-Mg sont des hydroxycarbonates et des serpentines. Certes, les conditions expérimentales retenues (90°C, milieu dominé par l'eau de mer) sont différentes des conditions d'épanchement sous-marin des basaltes au cours duquel la trempe du bain silicaté traduit une histoire rapide et complexe. Elles se rapprochent cependant des conditions régnant à faible profondeur dans la croûte océanique fissurée où circule de l'eau de mer réchauffée et elles permettent une modélisation raisonnable des échanges entre croûte basaltique et réservoir océanique.

CONCLUSION

L'étude expérimentale des premiers stades de l'altération des verres silicatés dans différents milieux a permis de mettre en évidence divers comportements géochimiques et minéralogiques.

Le comportement de l'aluminium est illustré de deux manières : en fonction de sa teneur dans le verre et en fonction de sa concentration dans les solutions altérantes. Lorsqu'il provient du verre (teneurs comprises entre 0,8 % et 5 %), il se concentre à la surface et forme un précipité silico-alumineux de composition plus ou moins définie. Pour des pourcentages en Al_2O_3 supérieurs à 7 %, tous les éléments sauf la silice partent en solution (cas du verre rhyolitique et de l'obsidienne). Lorsqu'il provient de la solution, on note à la surface du solide un profil de concentration en aluminium plus marqué dans le cas de solutions diluées que pour des solutions concentrées. Les phénomènes d'échange sont alors caractérisés soit par la formation d'une phase superficielle soit par la transformation du squelette silicique hydraté. Du point de vue réactionnel enfin, l'interface verre-solution recule pendant l'altération ; plus la température est élevée, plus ce recul est important.

A 90°C dans l'eau douce, l'altération de verres silicatés de composition voisine de celle des verres volcaniques (basalte, andésite, rhyolite) révèle une différence de comportement très nette entre ces verres. L'altération des verres de type rhyolitique ne montre pas d'évolution superficielle très significative du matériau. Après deux mois d'altération, il n'y a pas de phases identifiables. Pour les autres verres, des modifications importantes apparaissent très rapidement, marquées par l'accumulation superficielle du fer et, dans de moindres proportions, de l'aluminium. L'accumulation du fer se réalise sous la forme de produits mal cristallisés (ferrhydrite) dont la faible cristallinité est probablement la conséquence de plusieurs facteurs convergents (hydrolyse rapide de Fe^{3+} , présence d'éléments inhibiteurs de la cristallisation de goethite, milieu d'altération confiné, courte durée des

expériences). Par ailleurs, on note l'apparition de phases silicatées ferri-fères à l'intérieur de la pellicule d'altération : la genèse de ces minéraux implique l'introduction de l'hypothèse de pH locaux et de l'existence d'une membrane semi-perméable pour expliquer l'évolution minéralogique particulière de la pellicule. Enfin, la croissance d'argiles et de pseudo-phylrites à la surface de la pellicule d'altération souligne le caractère confiné du système expérimental.

Les altérations réalisées dans l'eau de mer à 90°C révèlent une altérabilité très grande des verres étudiés selon des mécanismes différents en fonction de leur composition. Dans tous les cas, on note la nucléation et la croissance de phases hydroxycarbonates (hydrotalcite-pyroaurite) qui se réalisent, d'une part, à partir du magnésium de l'eau de mer et, d'autre part, à partir de l'aluminium du verre. Ces minéraux représentent des phases transitoires qui évoluent par épigénie en phyllosilicates (serpentine alumineuse, berthiérine). La mobilité de la silice et sa fixation à la surface des hydroxycarbonates est démontrée par les analyses ESCA et les données morphologiques. Un second type de remplacement minéralogique accompagné d'une chute de la cristallinité intervient à l'interface eau de mer-surface externe de la pellicule d'altération ; il correspond à l'apparition de smectites. L'enchaînement paragénetique semble le même pour les trois verres étudiés. Des différences peuvent être dégagées sur le taux de transformation des hydroxycarbonates (c'est-à-dire la vitesse de formation des phyllosilicates) et sur l'adhérence de la pellicule d'altération. Par ailleurs, le marquage de l'interface initial verre-eau de mer à l'aide de traces de nickel incorporées rapidement dans les produits néoformés montre une rythmicité de la croissance de la pellicule d'altération et un développement centripète et centrifuge de cette dernière. Au total, sous l'angle cristallogénétique, ces résultats soulignent le rôle pilote du magnésium contenu dans l'eau de mer et, comme nous l'avons envisagé dans le cas des altérations en eau douce, il y a lieu de considérer des microdomaines réactionnels avec des conditions locales de pH relativement élevées pour expliquer la croissance des phases minérales observées et le comportement de la silice.

L'ensemble de nos résultats souligne l'intérêt de l'étude de l'interface solide-solution pour caractériser, de manière tout à fait complémentaire de l'analyse des solutions, le comportement des matériaux silicatés dans le domaine naturel tout comme dans le domaine industriel.

Pour conclure, nous retiendrons la complexité des différents mécanismes mis en jeu - à toutes les échelles - au cours de l'altération et nous emprunterons à HENIN et PEDRO (1979) leurs réflexions à propos de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération :

"A partir d'une série d'études expérimentales, il est montré que les réactions d'altération qui aboutissent à l'individualisation de nouvelles phases minérales ne se produisent pas la plupart du temps en phase homogène, mais qu'elles se développent au contact ou au sein du minéral primaire, qui est le moins soluble du système ou qui contient l'élément le moins mobile dans les conditions envisagées. Il en résulte un certain nombre de considérations tendant à faire apparaître que les différents aspects de l'altération : dissolution - précipitation et néoformation - adsorption et transformation - épigénie, constituent en réalité les diverses facettes d'un phénomène "unique" de l'évolution superficielle des constituants minéraux".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALNATT A., BANCROFT G.M., FYFE W.S., JACOBS P.W.M., KARKHANIS S.N., MELLING P.J., NISHIJIMA A., VEMPATI C.S. et TAIT J. (1983) - Leaching behaviour and electrical conductivity of natural rhyolite and modified synthetic rhyolites. *Chem. Geol.*, 38, 329-357.
- ARBEY F (1980) - Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. *Bull. Centre de Recher. Explor. Prod. Elf Aquitaine*, 4, 1, 341-352.
- BADAUT D., EHRET G., EBERHART J.P. et WEBER F. (1977) - Microscopie électronique et minéraux argileux : résultats obtenus et orientations actuelles. *Notes Techn. Institut de Géologie, STRASBOURG*.
- BAIN C.D. et J.D. RUSSEL (1980) - Swelling minerals in a basalt and its weathering products from Morvern, Scotland : I Interstratified montmorillonite - Vermiculite - Illite. *Clay Min.* 15, 445-451.
- BANCROFT G.M., BROWN J.M. et FYFE W.S. (1977) - Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) : studies of Ba²⁺ sorption on calcite. *Chem. Geol.*, 19, 131-144.
- BATES J.K., JARDINE L.J., STEINDLER M.J. (1982) - Hydration Aging of Nuclear Waste Glass. *Science*, vol. 218, 51-54.
- BERNER R.A. et HOLDREN G.R. (1977) - Mechanism of feldspar weathering : some observational evidence. *Geology*, v. 5, 369-372.
- BERNER R.A. et HOLDREN G.R. (1979) - Mechanism of feldspars weathering. II - Observations of feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1173-1186.
- BESSE D., DESPRAIRIES A., JEHANNOC et KOLLA V. (1981) - Les paragenèses de smectites et de zéolites dans une série pyroclastique d'âge éocène moyen de l'Océan Indien (D.S.D.P., Leg 26, site 253). *Bull. Mineral.*, 104, 56-63.
- BESSON H., CAILLERE S. et HENIN S. (1974) - Conditions de formation de divers hydrocarbonates voisins de l'hydrotalcite. *Bull. Gr. fr. Argiles*, t 26, 79-89.
- BESSON H., CAILLERE S. et HENIN S. (1974) - Formation expérimentale des phyl-lites à partir d'hydroxycarbonates. *Bull. Gr. fr. Argiles*, 26, 297-306
- BESSON H., CAILLERE et HENIN S. (1975) - Evolution de quelques silicates phyl-liteux en présence de composés magnésiens peu solubles. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 281, série D, 863-865.
- BESSON H., CAILLERE S. et HENIN (1977) - Modalités des néogénèses dans des systèmes hétérogènes renfermant des phases peu solubles. *Clay Min.* 12, 239-244
- BESSON, CAILLERE S., HENIN S. (1977) - Exemples de réactions à basse température dans des milieux aqueux confinés à partir de matériaux solides. *CR. Acad. Sc. Paris*, t. 285, série D, 1371-1373.

- BISCHOFF J.L. et DICKSON F.W. (1975) - Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars : implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of sea-water chemistry. *Earth and Plan. Sc. Lett.*, 25, 385-397.
- BISCHOFF J.L. et SEYFRIED W.E. (1978) - Hydrothermal chemistry of seawater from 25°C to 350°C *Am. J. Sci.*, 278, 838-860.
- BISCHOFF J.L. et RADTKE A.S. et ROSENBAUER R.J. (1981) - Hydrothermal Alteration of Graywacke by Brine and Seawater : Roles of Alteration and Chloride Complexing on Metal Solubilization at 200° and 350°C. *Econ. Geol.*, 76, 659-676.
- BISH D.L. et BRINDLEY G.W. (1977) - A reinvestigation of takovite, a nickel-aluminium hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *Amer. Mineralogist*, 62, 458-464.
- BISH D.L. (1980) - Anion-exchange in takovite : application to others hydroxyde metals. *Bull. Mineral.*, 103, 170-176.
- BLOCH S. (1981) - Antipathetic magnesium-manganese relationship in basal metal-liferous sediments. *Chem. Geol.*, 101-103 .
- BOCQUIER G. et NAHON D. (1983) - Petrology of mineral transfers in weathering and soil systems. *Colloque International sur la Pétrologie des altérations et des sols. PARIS, 4-7, juillet 1983, p. 43.*
- BOILLOT G., GRIMAUD S., MAUFFRET A., MOUGENOT D., KORNPORST J., MERGOIL-DANIEL J. et TORRENT G. (1980) - Ocean-continent boundary of the Iberian margin : a serpentinite diapir west of the Galicia bank. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 48, 23-34.
- BOKSAY Z., BOUQUET G. et DOBOS S. (1968) - The kinetics of formation of leached layers on glass surfaces. *Phys. Chem. Glasses*, 9, 2, 69-71.
- BOUTONNAT F. (1983) - Etude de l'interaction entre les verres andésitique et rhyolitique et l'eau de mer : données expérimentales à 25°C et 50°C. DEA, Université d'ORLEANS.
- BRIGATTI M.F. - Hisingerite : a review of its crystal chemistry
Developments in sedimentology tome 35. International conference on clays 1981. Elsevier 97-110.
- BRINDLEY G.W. (1961) - Chlorite minerals. In *The X-ray identification and crystal structure of clay minerals*. BROWN E.G. Mineralogical Society, 544p.
- BRINDLEY G.W. et KIKKAWA S. (1979) - A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates. *Amer. Mineral* 64, 836-843.
- BRINDLEY G.W. (1980) - Structure and chemistry of hydrous nickel minerals. *Bull. Mineral.*, 103, 170-176.
- BROECKER W.S. (1974) - *Chemical oceanography*. Harcourt Brace Jovanovitch, Inc. New York, 214 p.
- BROWN G. et GASTUCHE M.C. (1967) - Mixed magnesium-aluminium hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds. *Clay Minerals*, 7, 193-201.
- BUCKWALTER C.Q. et PEDERSON L.R. (1982) - Inhibition of nuclear waste glass leaching by chemisorption. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 9, 431-436.
- BUDD S.M. (1961) - The mechanism of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. Part 1 : electrophilic and nucleophilic mechanisms of attack. *Phys. and Chem. of Glasses*, 2, 4, 111-114.

- BUDD S.M. et FRACKIEWICZ J. (1961) - The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. Part 2 : chemical equilibrium at glass-solution interfaces. *Phys. and Chem. of Glasses*, 2, 4, 115-118. Part 3 : equilibrium pH of some Na₂O - CaO - SiO₂ glasses and its relationship with chemical durability (1962). *Phys. and Chem. of Glasses*, 3, 4, 116-120.
- CADET J.P. et FUJIOKA K. (1980) - Neogene volcanic ashes and explosive volcanism : Japan Trench transect, Leg 57, DSDP. Initial Reports of DSDP, vol. LVI, LVII, 1027-1041.
- CADET J.P., THISSE Y., POUCKET A., BARDINTZEFF J.M. et STEPHAN J.F. (1981) - Tephra from D.S.D.P., Leg 66 : Middle america trench transect (Southern Mexico). Initial reports of D.S.D.P.
- CAILLERE S., HENIN S. et RAUTREAU M. (1982) - Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Masson édit. Paris, 189 p.
- CARBONNEL P., VADALA (1982) - Cinétique de dissolution de bioverres du système (SiO₂ - Na₂O - CaO - P₂O₅). Données de l'analyse des solutions et de la spectrométrie de photoélectrons (X.P.S.). Thèse 3ème cycle, Université d'ORLEANS.
- CHUKROV F.V., ZVYAGIN B.B., ERNILOVA L.P. et GORSHKOV A.I. (1972) - New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf. MADRID*.
- CLAASSEN H.C. et WHITE A.F. (1979) - Application of geochemical kinetic data to groundwater systems. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, E.A. Jenne Ed., Am. Chem. Soc. WASHINGTON, 771-793.
- CROVISIER J.L., THOMASSIN J.H., NOACK Y., TOURAY J.C., EBERHART JP. et JUTEAU T. (1981) - Experimental alteration of basaltic glasses by sewer-water at 80-90°C : hydroxycarbonates formation and their evolutions. In *Proceedings of 1st E.U.G., Strasbourg, Part Hydrothermal Process*, F 51.
- CROVISIER J.L., EBERHART J.P., THOMASSIN J.H., JUTEAU T., TOURAY J.C. et EHRET G. (1982) - Interaction eau de mer-verre basaltique à 50°C. Formation d'un hydroxycarbonate et de produits silicatés amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Etude en microscopie électronique et par spectrométrie des photoélectrons (ESCA). *C.R.A.S. Paris*, 294, 989-994.
- CROVISIER J.L., EHRET G., EBERHART J.P. et JUTEAU T. (1983 a) - Altération expérimentale de verre basaltique tholéïitique par l'eau de mer entre 3° et 50°C. *Sciences géologiques*, 36, 2-3, à paraître.
- CROVISIER J.L., THOMASSIN J.H., JUTEAU T., EBERHART J.P., TOURAY J.C. et BAILLIFP. (1983 b) - Experimental seawater-basaltic glass interaction at 50°C : study of the early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 377-387.
- CROVISIER J.L., THOMASSIN J.H., JUTEAU T., TOURAY J.C. et EBERHART J.P. (1983 c) - Experimental seawater-basaltic glass interaction at low temperatures (90-50-25 and 3°C). Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Water-rock interaction symposium, Misasa (Japan)*, 99-102.
- DAS C.R. et DOUGLAS R.W. (1967) - Studies on the reaction between water and glass. Part 3. *Phys. and Chem. of Glasses*, 8, 5, 178-184.
- DAS C.R. (1969) - Theoretical aspects of the corrosion of glass. *Glass Ind.*, 9 422-427. *Glass Ind.*, 10, 483-485.

- DECARREAU A. (1977) - Etudes expérimentales de l'altération en système ouvert de matériaux géologiques naturels. Approche expérimentale des mécanismes d'altération. Comportement géochimique des éléments majeurs et en traces. Bull. Soc. Fr. Minéral. cristallogr., 100, 289-301.
- DECARREAU A. (1980) - Cristallogène expérimentale des smectites magnésiennes : hectorite, stévensite. Bull. Minéral., 103, 579-590.
- DECARREAU A. (1981) - Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques de formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{M}_3^{2+}\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où x varie de 0 à 1 et où $\text{M}^{2+} = \text{Mg-Ni-Co-Zn-Fe-Cu-Mn}$. C.R. Acad. Sci., 292, II 61-64.
- DECARREAU A. (1982) - Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la première série de transition. Thèse de doctorat d'Etat, ORSAY.
- DELMAS A.B. (1979). Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. Thèse de doctorat d'Etat, Université de PARIS VI.
- DESPRAIRIES A. et BONNOT-COURTOIS C. (1980) - Relation entre la composition des smectites d'altération sous-marine et leur cortège de terres rares. Earth Planet. Sci. Lett., 48, 124-130.
- DESPRAIRIES A. (1981) - Authigenic minerals in volcanogenic sediments cored during D.S.D.P., leg 60. Initial reports of D.S.D.P., vol LX, Hussong D.M., Uyeda S. et al.
- DILMORE M.F., CLARK D.E., HENCH L.L. (1978) - Chemical durability of $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ Glasses. Am. Ceram. Soc., Glass Division, n° 18-6-77, 439-443
- DOUGLAS R.W. et ISARD J.O. (1949) - The action of water and of sulfure dioxide on glass surfaces. J. of Soc. of Glass Techn., 33, 289-335.
- DOUGLAS R.W. et EL SHAMY T.M. (1967) - Reactions of glasses with aqueous solutions. J. Amer. Ceram. Soc., 1, 1-8.
- DREVER J.I. (1974) - The magnesium problem. In the Sea : marine chemistry vol. 5 E.D. Golberg ed., Wiley and sons, New-york, 337-359.
- ELDERFIELD H. (1976) - Hydrogenous material in marine sediments ; excluding manganese nodules. In chemical Oceanography, Riley et Chester éd., Academic Press, New York, vol. 5, 137-208.
- EL SHAMY T.M. et DOUGLAS R.W. (1972) - Kinetics of the reaction of water with glass. Glass techn., 13, 3, 77-87.
- EL SHAMY T.M., LEWINS J. et DOUGLAS R.W. (1972) - The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. Glass technol., vol. 13, n° 3, 81-87.
- EL SHAMY T.M. et PANTANO C.G. (1977) - Decomposition of silicate glasses in alkaline solutions. Nature, 266, 704-706.
- FEITKNECHT W. et OSWALD H.R. (1961) - Über die hydroxidchloride $\text{Me}(\text{OH})\text{Cl}$. Helv. Chim. Acta, 44, 847-858.
- FIELDS M. et CLARIDGE G.G.C. (1975) - Allophane in soil components (vol. 2). J.E. Gieseking éd., Springer Verlag, Berlin, 683 p.
- FREESTONE I.C. et POWELL R. (1983) - The low temperature field of liquid immiscibility in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ with special reference to the join fayalite - leucite - silica. Contrib. Mineral Petrol. 82, 291-299.

- FRISCHAT G.H. (1975) - Ionic diffusion in oxide glasses. Diffusion Monograph Series. Trans. Techn. Publications.
- FRITZ S.J. et MARINE I.W. (1983) - Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1515-1522.
- FRONDEL C. (1941) - Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *J. of Mineral Soc. of Am.*, vol. 26, n° 5.
- FURNES H. (1975) - Experimental palagonitization of basaltic glasses of varied composition. *Contr. Mineral. Petrol.*, 50, 105-113.
- FURNES H. (1978) - Elemental mobility during palagonitization of a subglacial hyaloclastite in Iceland. *Chem. Geol.*, 22, 249-265.
- GARCIA-HERNANDEZ J.E., (1981) - Interprétation cinétique de la géochimie d'altération de la silice à basse température (25°C). Publication INRA, Versailles.
- GARRELS R.M. et CHRIST C.L. (1965) - Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, éd., New York.
- GIESKES J.M. and LAWRENCE J.R. (1981) - Alteration of volcanic matter in deep sea sediments evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep sea drilling cores. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1687-1703.
- GRAF D.L. (1982) - Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of sub-surface brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1431-1448.
- GRANDSTAFF D.E. (1977) - Some kinetics of bronzite orthopyroxene dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1097-1103.
- GRIM R.E. (1953) - Clay mineralogy. Mc Graw Hill, New York, 384 p.
- GRIM R.E. and GÜVEN N. (1978) - Bentonites. *Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier, Amsterdam, 256 p.
- HAJASH A. (1975) - Hydrothermal process along mid-ocean ridges : an experimental investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 53, 205-226.
- HAJASH A. et ARCHER P. (1980) - Experimental seawater/basalt interactions : effects of cooling. *Contrib. Mineral. Petrol* 75, 1-13.
- HAJASH A. et CHANDLER G.W. (1981) - An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol*, 78, 240-254.
- HARDER H. (1972) - The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chem. Geol.*, 10, 31-39.
- HARDER H. (1976) - Nontronite synthesis at low temperatures. *Chem. Geol.* 18, 169-180.
- HART S.R., ERLANK A.J. et KABLE E.J.D. (1974) - Sea floor basalt alteration : some chemical and Sr isotopic effects. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 44, 219-230.
- HASHI K., KIKKAWA S. et KOIZUMI M. (1983) - Preparation and properties of pyroaurite-like hydroxy minerals. *Clays. Clay Miner.*, 31, 2, 152-154.
- HEIN J.R. et SCHOLL D.W. (1978) - Diagenesis and distribution of late cenozoic volcanic sediment in the southern Bering Sea. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 89, 197-210.
- HENCH L.L., R.J. SPLINTER et ALLEN W.C. (1971) - Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. of Biomed. Mat. Res. Symposium*, 2, I, 117-141.

- HENCH L.L. (1975) - Characterization of glass corrosion and durability. *J. of Non-cryst. Solids*, 19, 27-39.
- HENCH L.L. (1977) - Physical chemistry of glass surfaces. IX International Congress on Glass, Prague, 4-8 juillet 1977, Tome 1, 343-369.
- HENCH L.L. et CLARK D.E. (1978) - Physic chemistry of glass surfaces. *J. of non-cryst. Solids*, 28, 1, 83-105.
- HENCH L.L. (1982) - Glass surfaces. *J. de Physique*, C9, 43, 625-636.
- HENIN S. et PEDRO G. (1979) - Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités d'altération. *Science du Sol.*, Bull. de l'A.F.E.S., 2-3, 209-221.
- HENMI T. et WADA K. (1976) - Morphology and composition of allophane. *Am. Miner.*, Vol. 61, 379-390.
- HETIER J.M. (1968) - Etude de quelques sols andosoliques sur roches volcaniques primaires des Vosges. Thèse 3ème cycle, NANCY, 57p.
- HOFMANN F. (1959) - Saponite as an alteration product of basaltic tuff at Kardihof. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 39, 117-124.
- HOLLAND I. (1966) - The properties of glass surfaces. Chapman et Hall éd. (Londres).
- HONNOREZ J. (1972) - La palagonisation : l'altération sous marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile). Publ. Vulkaninstitut Immanuel Friedlander. 9, 131p. Birkhäuser Verlag Basel.
- HONNOREZ J. (1980) - The aging of the oceanic crust at low temperature. In the Sea (ed. C. Emiliani), Wiley Interscience, 7, 50p.
- HORN J.M., ONODA G.Y. et Jr. (1978) - Surface charge of vitreous silica and silicate glasses in aqueous electrolyse solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 11-12, 523-527.
- HUMPHRIS S.E. et THOMPSON G. (1978) - Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 107-125.
- HUMPHRIS S.E. et THOMPSON G. (1978) - Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 127-136.
- ILER R.K. (1955) - The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- JUTEAU T., NOACK Y., WHITECHURCH H., COURTOIS C. (1979) - Mineralogy and geochemistry of alteration products in holes 417 A and 417 D basement samples (deep sea drilling project leg 51). Donnely T., Francheteau J., Bryan W., Robinson P., Flower M., Salisbury M., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, volume LI, LII, LIII, Washington, 1273-1297.
- KARKHANIS S., BANCROFT G.M., FYFE W., et BROWN J.D. (1980) - Leaching behaviour of rhyolite glass. *Nature*, vol. 284, 435-437.
- KASTNER M. et GIESKES J.M. (1976) - Interstitial water profiles and sites of diagenetic reactions, Leg 35, DSDP, Bellingshausen abyssal plain. *Earth Plant. Sci. Lett.*, 33, 11-20.
- KASTNER M. et KEENE J.B. et GIESKES J.M. (1977) - Diagenesis of siliceous oozes. I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation - an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1041-1059.
- KASTNER M. (1979) - Authigenic silicates in deep-sea sediments : formation and diagenesis. In *The Sea*, Goldberg éd., vol. 7.

- KESTER D.A., DUEBALL J.W., CONNERS D.N. and PYTKORVICZ R.M. (1967) - Preparation of artificial seawater. *Limnol. Oceanogr.* 12, 176-179.
- KIKKAWA S. et KOIZUMI M. (1982) - Ferrocyanide anion bearing Mg, Al hydroxide. *Mat. Res. Bull.*, 17, 191-198.
- KÜHNEL R.A., ROORDA H.J. et STEENSMA J.J. (1975) - The crystallinity of minerals. A new variable in pedogenetic processes : a study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays and Clay Min.*, vol 23, 349-354.
- LAWRENCE J.R., GIESKES J.M. et BROECKER W.S. (1975). Oxygen isotope and cation decomposition of D.S.D.P. pore waters and the alteration of layer II basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27, 1-10.
- LEW M. (1981) - The distribution of some major and trace elements in sediments of the Atlantic Ocean (D.S.D.P. Samples). 1- The distribution of sulphur, sulphur isotopes, and Mn, Fe, Z, and Cu. *Chem. Geol.*, 33, 205-244.
- LUCE R.W., BARTLETT R.W. et PARKS G.A. (1972) - Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 35-50.
- MASCOLO G. et MARINO O. (1980) - A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides. *Min. Mag.*, 43, 619-621.
- MASCOLO G. et MARINO O. (1980) - Discrimination between synthetic Mg-Al double hydroxides and related carbonate phases. *Thermochimica Acta*, 35, 93-98.
- MASSARD P. (1981) - Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Aspect cinétique en système fermé et comparaison système ouvert-système fermé dans le cas de l'albite. *Bull. Minéral.*, 104, 23-35.
- Mc DUFF R.E. et GIESKES J.M. (1976) - Calcium and magnesium profiles in D.S.D.P. interstitial waters : diffusion or reaction ? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 33, 1-10.
- Mc DUFF R.E. (1981) - Major cation gradients in D.S.D.P. interstitial waters the role of diffusive exchange between seawater and upper oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1705-1713.
- MIYATA S. (1980) - Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Min.* 28, 50-56.
- MORBY S.A. et CRONAN D.S. (1981) - The distribution of elements between co-existing phases in some marine ferromanganese-oxide deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1855-1877.
- MOODY J.B. (1976) - Serpentinization : a review. *Lithos*, 9, 125-138.
- MOTTL M.J. et HOLLAND H.D. (1978) - Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater. I - Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1103-1115.
- MOTTL M.J., HOLLAND H.D. et CORR R.F. (1979) - Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater. II - Experimental results for Fe, Mn and sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 868-884.
- MOTTL M.J. et SEYFRIED W.E. (1980) - Sub-seafloor hydrothermal systems rock-vs seawater dominated. *Seafloor spreading centers : hydrothermal systems*, P.A. Rona and R.P. Lowell, eds., Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, 66-82.
- NINKOVICH D., CADET J.P., BURCKLE L., HAMMOND S. (1977) - Le volcanisme explosif de l'arc des Aléoutiennes : répartition spatiotemporelle des cendres dans les sédiments marins ; implications géodynamiques. *C.R. somm. Soc. Geol. France* 5, 273-276.

- NOACK Y. (1979) - Altération sous-marine des verres volcaniques basiques : essai sur la palagonitisation. Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 95p.
- NOACK Y. (1981) - La palagonite : caractéristiques, facteurs d'évolution et mode de formation. Bull. Minéral., 104, 36-46.
- OGINO M., OHUCHI F. et HENCH L.L. (1980) - Compositional dependence of the formation calcium phosphate films on bioglass. J. of Biomed. Mat. Research, 14, 55-64.
- PANTANO C.G., Jr, E.A. CLARK, Jr. et HENCH L.L. (1974) - Multilayer corrosion films on bioglass surfaces. J. Am. Ceram. Soc., 57, 9, 412-413.
- PAUL A. et ZAMAN M.S. (1978) - The relative influences of Al_3O_3 and Fe_2O_3 on the chemical durability of silicate glasses at different pH values. J. of Mater. Sci. 13, 1499-1502.
- PAUL A. (1982) - Chemistry of glasses. Chapman and Hall, London, 293 p.
- PEDRO G. (1964) - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimiques des roches cristallines. Thèse Doctorat d'Etat, Paris.
- PEDRO G., CARMOUZE J.P. et VELDE B. (1978) - Peloidal nontronite formation in recent sediments of lake Chad. Chem. Geol., 23, 139-149.
- PEDRO G. et DELMAS A.B. (1980) - Regard actuels sur les phénomènes d'altération hydrolytique : leur nature, leur diversité et leur place au cours de l'évolution géochimique superficielle. Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol., vol. XVIII, n° 3-3, 217-234.
- PEDRO G. (1981) - Les grands traits de l'évolution cristallogéochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. Rendiconti Soc. Italiana di Mineral. e Petrol., 37 (2), 633-666.
- PERRUCHOT A. (1976) - Contribution à l'étude expérimentale de la géochimie du nickel au cours des phénomènes d'altération des peridotites. Rôle des gels silicatés dans les concentrations du nickel et de quelques éléments de transition. Thèse Sci. Université d'ORLEANS.
- PETROVICH R. (1981) - Kinetics of dissolution of mechanically comminuted rock-forming oxides and silicates. I - Deformation and dissolution of quartz under laboratory conditions. II - Deformation and dissolution of oxides and silicates in the laboratory and at the Earth's surface. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1665-1674 et 1675-1686.
- PHILPOTTS A.R. (1976) - Silicate liquid immiscibility : its probable extent and petrogenetic significance. Am. Jour. Sci., 276, 1147-1177.
- PHILPOTTS A.R. (1979) - Silicate liquid immiscibility in tholeiitic basalts. Jour. petrology, 20, I, 99-118.
- PLUMMER L.N. et MACKENZIE F.T. (1974) - Predicting mineral solubility from rate data : application to the dissolution of magnesium calcites. Am. J. of Science, 274, 61-83.
- PORAI - KOSHITS E.A. (1953) - The possibilities and results of X-ray methods for investigation of glassy substances. In the structure of glass. Proceedings of glass congress, Leningrad. Traduc. Consultants Bureau, Inc., New York (1958) 25-35.
- RANA M.A. et DOUGLAS R.W. (1961) - The reaction between glass and water. Part 1 - Experimental methods and observations. Phys. and Chem. of Glass, 2, 6, 179-195. Part 2 - Discussion of the results. Phys. and Chem. of Glass, 2, 6, 196-205.

- RIGGS W.M. et PARKER M.J. (1975) - Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy. In methods and phenomena, Czanderna éd., Elsevier (Amsterdam), 103-159.
- RODGERS K.A., CHISHOLM J.E., DAVIS R.J. et NELSON C.S. (1977) - Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand. *Min. Mag.*, 41, 389-90.
- SAVAGE D. et CHAPMAN N.A. (1980) - Geochemical factors controlling nuclide release source term in granite : dissolution of the waste form. ENPU 80-12.
- SAVAGE D. et CHAPMAN N.A. (1981) - Hydrothermal behaviour of simulated waste glass and waste-rock interactions under repository conditions. *Chem. Geol.* à paraître.
- SCHMITZ W., SINGER A., BACKER H. and STOFFERS P. (1982) - Hydrothermal serpentine in a Hess deep sediment core. *Marine Geol.* 46, M17-M26.
- SCHOTT J., BERNER R.A. et SJÖBERG L. (1981) - Mechanisms of pyroxene and amphibole weathering. I - Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 11, 2123-2135.
- SCHWERTMANN U. et FISCHER W.R. (1973) - Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10, 237-247.
- SCHWERTMANN U. et THALMANN H. (1976) - The influence of $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Si}]$, and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl_2 solutions. *Clay Minerals*, 11, 189-201.
- SCHWERTMANN U., FITZPATRICK R.W. et LE ROUX J. (1977) - Al substitution and differential disorder in soil hematites. *Clays and Clay Minerals*, vol 25, 373-374.
- SCHWERTMANN U., SCHULZE D.G. et MURAD (1982) - Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 869-875.
- SEYFRIED W. et BISCHOFF J.L. (1977) - Hydrothermal transport of heavy metals by seawater : the role of seawater/basalt ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 34, 71-77.
- SEYFRIED W.E., SHANKS W.C. and DIBBLE W.E. (1978) - Clay mineral formation in D.P.D.P. Leg 34 basalt. *Earth and Plan. Sc. Lett.*, 41, 265-276.
- SEYFRIED W.E., JR et BISCHOFF J.L. (1979) - Low temperature basalt alteration by seawater : an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1937-1947.
- SEYFRIED W.E. et DIBBLE W.E. (1980) - Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars : implication for the origin of oceanic serpentinites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 309-321.
- SEYFRIED W.E., JR et MOTTI M.J. (1982) - Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 985-1002.
- SHANKS W.C. et BISCHOFF J.L. (1977) - Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system : a geochemical model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1507-1519.
- SIEFFERMANN G. (1969) - Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. Variations géologiques et minéralogiques en milieu équatorial et tropical. Thèse Sci., Strasbourg.
- SIEFFERMANN G. et MILLOT G. (1969) - Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon ; allophane, halloysite, metaalloysite, kaolinite and gibbsite. *Proc. Int. Clay. Conf. Tokyo, Japon. Vol 1*, 417-430.

- SIEVER R. et WOODFORD N. (1979) - Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals. *Geochim. et cosmochim. Acta* 43, 717-724.
- SIFFERT B. (1962) - Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Mémoires du service de la carte géologique de Lorraine et d'Alsace*, n° 21, 85p.
- SUDO T. et TAKAHASHI (1971) - The chlorites and interstratified minerals. In the electron-optical investigation of Clays, Gard éd., Mineralogical Society, 277-301.
- SUDO T., SHIMODA S., YOTSUMOTO H. et AITA S. (1981) - Electron micrographs of clay minerals. Elsevier, Amsterdam, 203p.
- STANWORTH J.E. (1950) - Physical properties of glass. Clarendon Press, Oxford.
- TARDY Y. (1981) - Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Université Paul Sabatier, Toulouse.
- TAYLOR H.F.W. (1973) - Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, 39, 377-389.
- TAYLOR R.M. et SCHWERTMANN U. (1978) - The influence of aluminium on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe(II) system. *Clays and Clay Minerals*, vol 26, n°6, 373-383.
- TAYLOR R.M. et MC KENZIE R.M. (1980) - The influence of aluminium on iron oxides. VI. The formation Fe(II)-Al(III) hydroxychlorides, -sulfates and - carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils. *Clays and Clay Minerals*, vol 28, n° 3, 179-187.
- THISSE Y. (1982) - Sédiments métallifères de la fosse Atlantis II (Mer Rouge). Thèse de 3ème cycle, Université d'ORLEANS.
- THOMASSIN J.H., TOURAY J.C. et TRICHET J. (1976) - Etude par spectrométrie ESCA des premiers stades de l'altération d'une obsidienne : le comportement relatif de l'aluminium et du silicium. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 282, D, 1229-1232.
- THOMASSIN J.H. (1977) - Apport de la spectrométrie de photoélectrons XPS à la cinétique géochimique. Etude de la dissolution de quelques silicates magnésiens (talc, forstérite, chrysotile). Thèse de 3ème cycle, ORLEANS, 90p.
- THOMASSIN J.H., TOURAY J.C., TRICHET J. (1979) - Etude des mécanismes d'altération d'une obsidienne : les données de l'analyse de surface (spectrométrie de photoélectrons et microscopie électronique à balayage). *Revue Sci. Géologiques*, 53, 23-27.
- THOMASSIN J.H., SCHERRER S., BAILLIF P., TOURAY J.C. et FINAUDIN (1979) - Etude du comportement de l'aluminium lors de l'interaction H₂O-verre : apport de la spectrométrie XPS et de la sonde ionique. *Bull. Minéral.*, 102, 319-327.
- THOMASSIN J.H. et TOURAY J.C. (1979) - Etude des premiers stades de l'interaction eau-verre basaltique : données de la spectrométrie de photoélectrons XPS et de la microscopie électronique à balayage MEB. *Bull. Minéral.*, 102, 594-599.
- THOMASSIN J.H. et TOURAY J.C. (1980) - Un minéral de néoformation précoce lors de l'interaction entre verres volcaniques et eau de mer : l'hydro-talcite. Actes du colloque "Croissance, dissolution et déformations des Carbonates". Bordeaux, 429-438.
- THOMASSIN J.H. et TOURAY J.C. (1982) - L'hydrotalcite, un hydroxycarbonate transitoire précocément formé lors de l'interaction verre basaltique-eau de mer. *Bull. Mineral.*, 105, 312-319.

- THOMASSIN J.H., BAILLIF P. et TOURAY J.C. (1983 a) - Comparaison des mécanismes d'altération des verres basaltiques et andésitiques dans l'eau de mer à 90°C, 1 bar (entre 15 minutes et 9 mois). *Sci. Géol. Bull.*, 36, 2-3, à paraître.
- THOMASSIN J.H., BAILLIF P. et TOURAY J.C. (1983 b) - Modification of residual glass and precipitation of a neoformation layer : experimental evidence for a double origin of the "palagonite" derived from the alteration of basaltic glass by seawater. *Sci. Géol. Bull.*, 36, 2-3, à paraître.
- THOMASSIN J.H., CARBONNEL-VADALA P., BAILLIF P., TOURAY J.C., SCHERRER S. et FOURNIER P. (1983 c) - Mechanisms of the reaction between bioglasses (SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5) and simulated biological media. Data of solution analysis, X-ray photoelectrons spectrometry (ESCA) and SIMS. XIIIème congrès international du verre, Hambourg. *Glastechn. Ber.* 56 K, 1, 689-695.
- THOMASSIN J.H., NOGUES J.L. et TOURAY J.C. (1983 d). - Etude de la couche développée à la surface d'un verre nucléaire lors de l'altération en milieu aqueux : comparaison des données de l'analyse des solutions et de la microscopie électronique. *C.R. Acad. Sci.*, séance du 7 novembre 1983, à paraître.
- TOKASHIKI et WADA K. (1975) - Weathering implications of the mineralogy of clay fractions of two ando soils, kyushu. *Geoderma*, 14, 47-62.
- TOURAY J.C., THOMASSIN J.H., BAILLIF P., SCHERRER S., CHAMPOMIER F. et NAUDIN F. (1980) - Interaction eau-verre. Comportement de traces d'aluminium. *J. Non. Crystal. Solids*, 38-39, 643-648.
- TOURAY J.C. (1980) - La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques. Masson éd. (Paris), 120p.
- TOURAY J.C. (1982) - Quelques aspects de l'étude de la dissolution des solides minéraux. In *Les surfaces des solides minéraux*. V. Gabis et M. Lagache éd., Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, vol. 2, 485-509.
- TRICHET J. (1970) - Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. *Trav. Labor. Géologie. Ecole Normale Supérieure. Ulm. Paris*, n° 4, 170p.
- VELDE B. (1977) - Clays and Clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in sedimentology*, 21. Elsevier, Amsterdam, 218p.
- WADA K, HENMI T., YOSHINAGA N. et PATTERSON S.H. (1972) - Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Mani, Hawai. *Clays Clay Miner.* 20, 375-380.
- WADA K et KUBO (1975) - Precipitation of amorphous aluminosilicates from solutions containing monomeric silica and aluminium ions. *J. Soil Science*, vol 26, n° 2, 100-111.
- WADA K. et WADA S.I. (1976) - Clay mineralogy of the B horizons of two hydrotropepts, a torrox and a humitropept in Hawai. *Geoderma*, 16, 139-157.
- WADA K. (1977) - Allophane and imogolite in minerals in soil environments. Dixon and Weed éd. *Soil Science Society, Madison (USA)*, 948p.
- WALTON A.W., GALLOWAY W.E. et HENRY C.D. (1981) - Release of uranium from volcanic glass in sedimentary sequences : an analysis of two systems. *Economic Geol.*, 76, 69-88.
- WARREN B.E. (1937) - X-ray determination of structure of liquids and glass. *J. Appl. Phys.*, 8, 10, 645-655.
- WEAVER C.E. et POLLARD L.D. (1973) - The chemistry of clay minerals. *Developments in sedimentology*, 15. Elsevier, Amsterdam, 213.

- WHITE A.F. et CLAASSEN H.C. (1979) - Dissolution kinetics of silicate rocks. Application to solute modeling. In chemical modeling in aqueous systems, E.A. Jenne Ed, Am. Chem. Soc., p. 447-473.
- WHITE A.F. et CLAASSEN H.C. - Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. Chem. Geol., 28, 91-109.
- WHITE A.F., CLAASSEN H.C. et BENSON L.V. (1980) - The effect of dissolution of volcanic glass on the water chemistry in a tuffaceous aquifer, Rainer Mesa, Nevada. Geol. Survey. Water Supply, Paper 1535 Q.
- WHITE A.F. (1983) - Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 805-815.
- WILSON M.J., RUSSELL J.D., TAIT J.M., CLARK D.R., FRASER A.R. et STEPHEN L. (1981) - A swelling hematite/layer-silicate complex in weathered granite. Clay Min., 16, 261-278.
- WIRSCHING V. (1976) - Experiments on hydrothermal alteration processes of rhyolitic glass in closed and "open" system. N. Jb. Miner. Mh, Jg 1976, H.5, 203-213.
- WOOD S. and BLACHERE J.R. (1978) - Corrosion of lead glasses in acid media :
1, leaching kinetics. J. Am. Ceram. Society, 61, 7-8, 287-292
2, Concentration profile measurements. J. Am. Ceram. Society, 61, 7-8, 292-294.
- YARIV S. et CROSS H. (1979) - Geochemistry of colloid systems for Earth scientists. Springer-Verlag, Berlin, 450p.
- YOUSSEFI A. (1974) - Alkaline durability of silicate glasses containing 10-25 mole % transition metal oxides. Thèse, Université de Sheffield, England.
- YOUSSEFI A. (1980) - Etude de la résistance chimique de verres rendus hétérogènes par séparation de phases, par cristallisation et par incorporation de particules métalliques. Thèse d'Etat, Université de Strasbourg.
- ZACHARIASEN W.H. (1932) - The atomic arrangement in glass. J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841-3851.
- ZARZYCKI J. (1982). Les verres et l'état vitreux. Masson éd. (Paris). 391p.
- ZELAZNY L.W. et CALHOUN F.G. (1977) - Palygorskite, (attapulgitite), sépiolite, talc, pyrophyllite and zeolites. In minerals in soil environments. Dixon and Weed éd., soil Science Society, Madison (USA) 948p.

Annexe I. Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées dans des autoclaves hermétiquement fermés. Ces enceintes sont en acier inoxydable dont l'intérieur est gainé d'un revêtement de téflon. La figure I.1 présente une coupe schématique de ces enceintes.

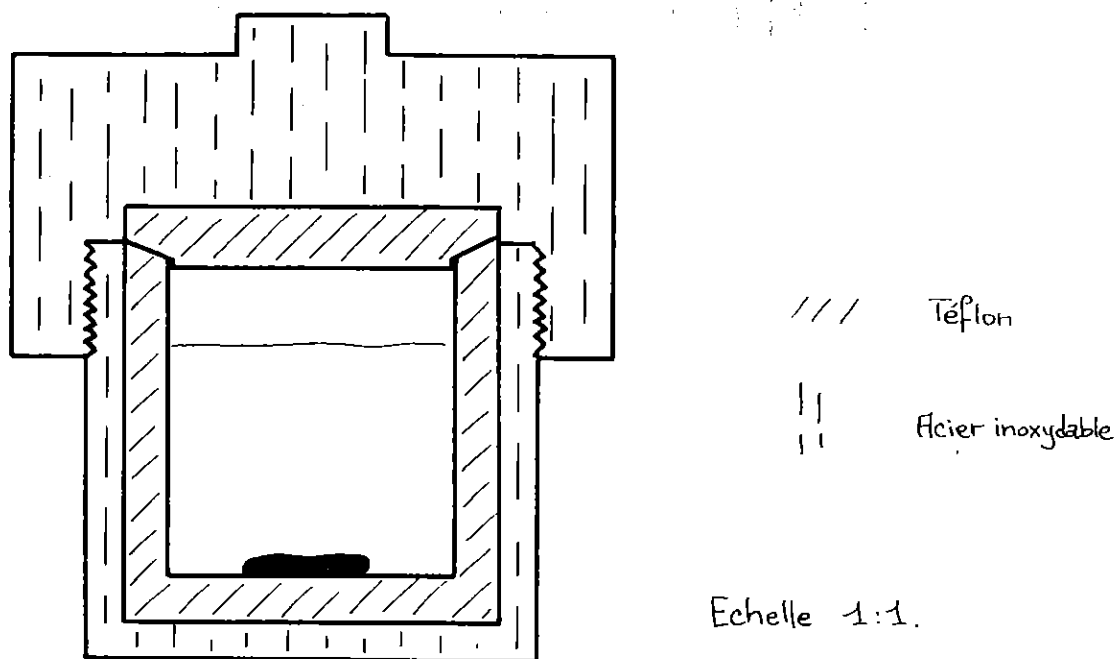


Figure I-1 : Schéma du dispositif expérimental.

Ces autoclaves ont été conçus spécialement pour ce travail par J. MARIE dont il a assuré la confection avec G. COUDRAT.

Toutes les expériences ont été menées dans les conditions suivantes :

- volume de la solution : 25 ml
- surface du solide analysé : 0,5 à 1 cm²
- poids de l'échantillon : environ 250 mg.

Pour les expériences réalisées sur le verre float, des parallélépipèdes de 1 cm x 0,5 cm x 0,3 cm (épaisseur) ont été étudiés. Pour toutes les autres séries d'expériences, nous avons utilisé des fractures fraîches de verre. Signalons qu'à chaque expérience correspondait une esquille particulière qui était déposée au fond de l'autoclave.

Les essais à 90°C ont été effectués dans des étuves ventilées. La régulation de température a été mesurée à $\pm 2^\circ\text{C}$. Pour ces essais en température,

les autoclaves contenant la solution était préchauffés.

Les solutions altérantes utilisées sont de l'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions (pH 6 à 6,5 à 20°), des solutions contenant 2ppm et 100 ppm d'aluminium introduits sous la forme d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, une eau de mer synthétique (pH 7,85 à 20°C) et des eaux de mer synthétiques contenant des traces de nickel, de cuivre et de cobalt.

Dans le cas des altérations dans l'eau de mer et dans l'eau contenant des traces d'Al, les échantillons ont été rincés par trois immersions successives dans de l'eau douce à leur sortie de l'autoclave pour éviter la contamination due au séchage. Cette méthode s'inspire de celle mise au point par BANCROFT et al. (1977).

Annexe II. La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA ou XPS)

Le principe de cette méthode est basé sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ irradie un échantillon, l'absorption d'un quantum énergétique $h\nu$ par un atome permet la libération d'un électron d'une des couches atomiques, laissant l'atome dans un état excité. La spectrométrie ESCA permet la mesure précise de ces niveaux d'énergie et, ainsi, à l'aide de la relation simple de la conservation de l'énergie, permet de retrouver l'énergie de liaison de chaque électron excité :

$$E_L = h\nu - E_c$$

E_L = énergie de liaison ; E_c = énergie cinétique.

(littérature anglo-saxonne : $E_b = h\nu - E_K$, E_b = binding energy, E_K = kinetic energy).

L'énergie excitatrice étant connue, il reste à mesurer l'énergie cinétique pour connaître l'énergie de liaison : c'est la mesure de cette énergie cinétique que réalise le spectromètre de photoélectrons. Les radiations excitatrices sont de deux natures : radiations UV ou rayons X.

Appareillage

Les différentes fonctions du spectromètre sont reportées sur la figure II-1. Ces fonctions sont respectivement la production du rayonnement X, l'irradiation de l'échantillon, l'analyse des électrons éjectés par un analyseur d'énergie, la détection des électrons analysés et l'amplification du signal.

L'appareil utilisé est un spectromètre de photoélectrons AEI ES 200 équipé d'une anticathode de magnésium ($MgK\alpha = 1253, 6$ eV). Les échantillons sont introduits sous la forme d'esquilles, de poudres ou de fibres. Ils sont placés sur un ruban conducteur ; la surface analysée est comprise entre 0,5 et 1 cm^2 . L'acquisition des données se fait à l'aide d'un enregistreur analogique X-Y qui permet d'amplifier les signaux détectés et de les reproduire graphiquement.

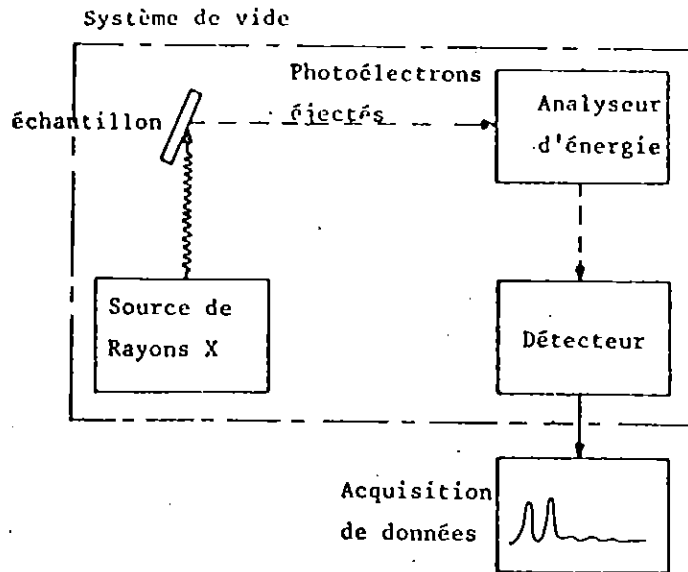


Figure II-1 : Schéma des différentes fonctions du spectromètre ESCA.

Caractéristiques de la méthode

Ce sont essentiellement la sensibilité de détection des éléments, la limite de détection et la profondeur d'investigation.

Les sensibilités de détection élémentaires ont été déterminées expérimentalement par WAGNER (1972) à partir des signaux les plus intenses d'un élément par comparaison avec le signal du fluor F_{1s} (figure II-2). Le facteur principal qui détermine la sensibilité de la méthode est la section efficace de photoionisation. SCOFIELD (1973) a publié une liste des sections efficaces d'absorption des rayons X pour les différentes couches électroniques des éléments dont la normalisation à une sensibilité relative unitaire (Raie $1s$ du carbone) pour un rayonnement $MgK\alpha$ a été réalisée par SWINGLE (1974). Ce sont ces valeurs trouvées dans RIGGS et PARKER (1975) que nous avons utilisées.

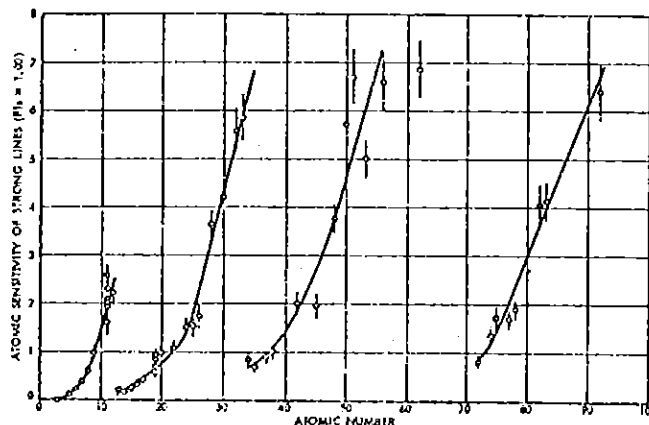


Figure II-2 : Sensibilité relative des éléments, d'après WAGNER(1972).

La *limite de détection* est fonction de la sensibilité de l'appareillage, de l'élément analysé (c'est-à-dire de sa section efficace de photo-ionisation) et de la concentration de cet élément. Pour l'analyse en masse, on ne peut pas détecter des éléments dont les concentrations sont inférieures à 0,1 % ; toutefois, il est possible d'obtenir une haute sensibilité pour les éléments concentrés en surface sous la forme de monocouches adsorbées (BANCROFT et al., 1979 ; BAILLIF et TOURAY, 1983).

La *profondeur d'investigation* est directement dépendante : 1) du niveau électronique excité c'est-à-dire de l'éloignement à l'intérieur du solide, 2) de l'interaction et du transport du photoélectron dans le solide, 3) de la libération de l'électron dans le vide à la surface du solide. L'atténuation du faisceau d'électrons énergétiques est de type exponentiel ($I = I_0 e^{-x/\lambda}$) et, du fait de la géométrie du spectromètre, on peut estimer que la profondeur analysée est égale à trois fois le libre parcours moyen des électrons (figure II-3). Dans le cas des matériaux silicatés vitreux, la profondeur d'analyse est comprise entre 50 Å et 100 Å (au maximum). Par ailleurs, nous avons considéré comme négligeable l'influence de la couche de carbone de contamination égale à $\lambda/50$ selon WAGNER (1977).

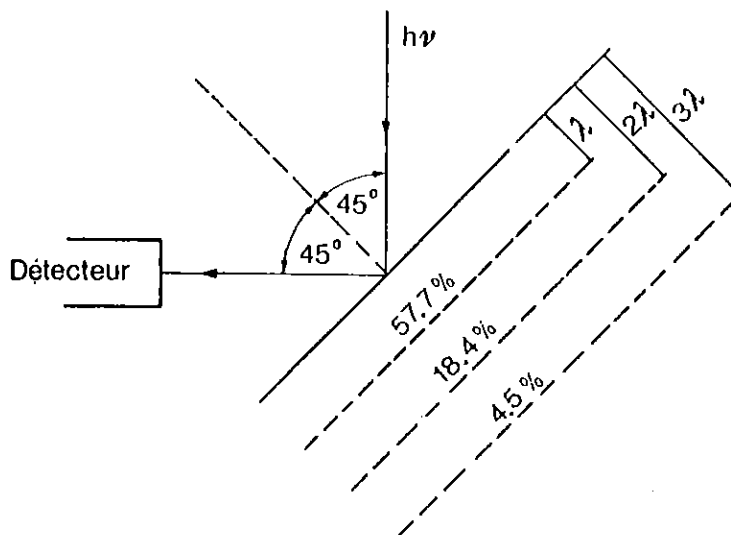


Figure II-3 : Contribution à l'intensité d'un signal photoélectrique des différentes zones sous-jacentes à la surface.

Les applications

Le spectre ESCA et son exploitation

Le spectre obtenu à partir d'un balayage en énergie de 0 à 1253,6 eV (dans le cas d'une anticathode en magnésium) peut se décomposer en :

- un spectre de bandes de valence conduisant à une image des densités d'états électroniques assez précise et complémentaire des autres techniques ;
- un spectre d'électrons dits de coeur (auquel nous nous limiterons dans ce travail) se présentant sous la forme de pics dont la position en énergie permet l'identification de l'atome et dont les intensités permettent l'analyse quantitative (figure II-4). La forme des pics (élargissement, asymétrie), leur dédoublement et les très légères variations en énergie de liaison peuvent être interprétées en relation avec l'environnement et l'état de l'atome. C'est à partir de ces spectres que nous allons aborder les applications essentielles de la méthode ESCA : analyses qualitative et quantitative.

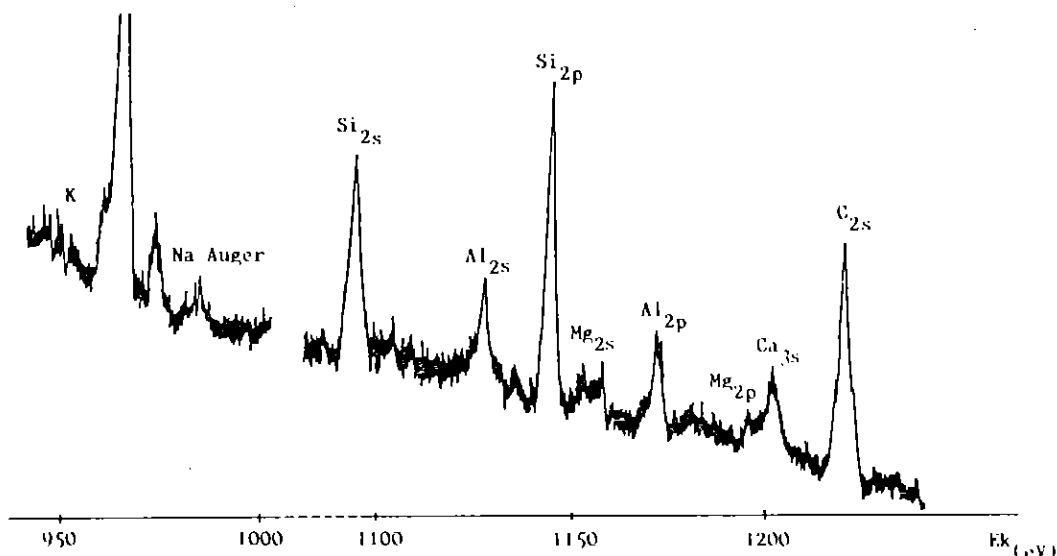


Figure II-4 : Exemple de spectre obtenu à partir de l'analyse d'un verre artificiel.

L'analyse qualitative :

La structure atomique de chaque élément du tableau périodique étant distincte de celle des autres, la mesure des positions d'un ou plusieurs pics permet l'identification rapide d'un élément à la surface de l'échantillon. C'est cette donnée qui a permis à la méthode ESCA de prendre un réel essor dans la caractérisation de la surface des matériaux, notamment grâce aux travaux de K. SIEGBAHN et al., 1967.

Les premières applications qualitatives se trouvent dans le domaine

de l'analyse chimique (catalyse, électrochimie) et dans le domaine de la métallurgie ; elles sont essentiellement basées sur le déplacement de la position des pics pour un même élément, ou shift.

Les shifts des énergies de liaison des électrons de coeur peuvent être interprétés comme un changement dans la structure ou un changement de l'état d'oxydation des éléments chimiques. Dans le domaine de la minéralogie, quelques tentatives ont été faites pour étudier les liaisons entre atomes dans les structures ; citons, par exemple, les travaux de D.S. URCH et S. MURPHY (1974) et de D.S. URCH et M. WEBBER (1976) sur les liaisons Al-O et Si-O dans les minéraux.

L'analyse quantitative

L'intensité d'un pic est une fonction de la concentration de l'élément concerné dans l'échantillon. Un modèle phénoménologique reliant la mesure ESCA à la composition d'un matériau homogène ayant une surface plane a été proposé par W.J. CARTER et al. (1974) et a été repris par D. BRION et J. ESCARD (1976), BARBARAY et al. (1976), G. HOLLINGER et al. (1976), PIJOLAT et HOLLINGER (1982). Nous allons présenter maintenant les relations que nous avons utilisées pour l'expression de nos résultats.

Cas où le profil de concentration est constant

Le nombre de photoélectrons dN par unité de surface provenant d'une couche d'épaisseur dx (figure II-5) située à une profondeur x , n'ayant subi aucune diffusion inélastique et comptés effectivement par le spectromètre peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\frac{dN}{dx} = \sigma F S C e^{-x/\lambda}$$

F = Intensité du flux de photoélectrons X à la profondeur x ;

C = Concentration de l'élément dans le volume ;

σ = Section efficace par atome pour la production d'électrons d'énergie cinétique E_c ;

S = Facteur de transmission de l'ensemble de détection.

Le spectromètre AEI ES 200 est utilisé avec le mode de balayage FRR (Facteur retardateur constant). Dans ce cas, la transmission de l'analyseur n'est pas constante mais varie linéairement en fonction de l'énergie cinétique de l'électron analysé $S = KE_c$.

Le terme $e^{-x/\lambda}$ représente la fraction d'électrons de libre parcours moyen n'ayant subi aucune interaction inélastique dans la matière. La probabilité d'éjecter un photoélectron dépend de l'angle que font les directions du faisceau X et les électrons éjectés : ce facteur angulaire n'apparaît pas dans l'expression car il se simplifie du fait même de la construction.

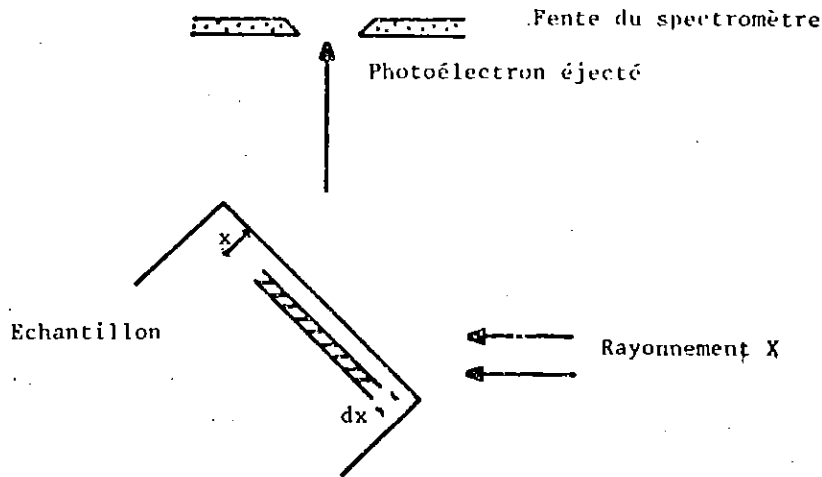


Figure 11-5 : Schéma du principe de calcul de l'intensité (la couche de contamination est négligée dans le calcul).

Si $x \gg \lambda$, la relation (1) devient :

$$N = \int_{x=0}^{\infty} \frac{dN}{dx} dx = F S C \lambda \quad (2)$$

Il n'est pas possible à l'aide d'une seule mesure de remonter directement à la concentration car certains facteurs sont inconnus, par exemple, le flux de photons ; d'une façon générale, dans le cas de matériaux homogènes présentant donc un profil de concentration constant, on compare deux intensités N_1 et N_2 de deux pics caractéristiques des éléments recherchés :

$$R = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\sigma_1 S_1 C_1 \lambda_1}{\sigma_2 S_2 C_2 \lambda_2} \quad (3)$$

Les sections efficaces et le facteur de transmission sont estimés d'après les valeurs théoriques si bien que le facteur principal limitant reste la valeur exacte du libre parcours moyen : cette difficulté peut être contournée en déterminant une constante

$\left(\frac{\sigma_1 \lambda_1 S_1}{\sigma_2 \lambda_2 S_2} \right)$ à partir de l'analyse d'échantillons de composition connue (B. BARBARAY et al. (1976)), le rapport S_1/S_2 étant égal à E_{c1}/E_{c2} .

Il est possible de tracer des courbes d'étalonnage théoriques pour deux éléments donnés à partir du rapport des sections efficaces et de l'énergie cinétique des électrons.

Cas où le profil de concentration est variable

Il est possible, par exemple, grâce à des équations relatives aux phénomènes de diffusion dans les solides (CRANK, 1975) d'introduire la concentration en tant que variable dans l'équation (1). Nous avons testé ce modèle dans le cas de la dissolution du chrysotile en utilisant le modèle semi-infini (THOMASSIN et al., 1976) et le modèle feuillet plan (THOMASSIN et al., 1977).

Cependant, pour obtenir des analyses en fonction de la profondeur, il est possible de réaliser une abrasion ionique et d'étudier ensuite la surface décapée : cette méthode s'est avérée d'emploi très délicat surtout à l'échelle de l'ESCA car l'abrasion n'est pas fiable (particulièrement dans le cas d'échantillons altérés) et présente l'inconvénient de former un cratère à la surface, introduisant des effets secondaires (analyse de la bordure du cratère, par exemple). Nous avons donc essayé de travailler avec un faisceau X à incidence variable ce qui permet d'explorer des profondeurs différentes permettant ainsi d'établir des profils (figure II-6).

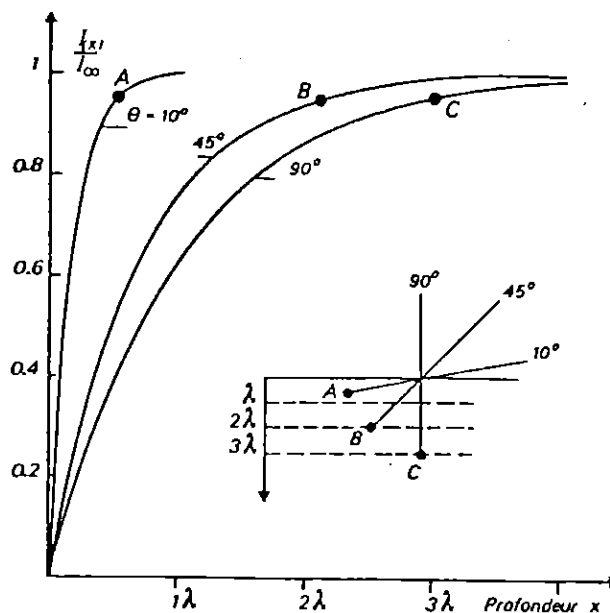


Figure II-6 : Pourcentage de l'intensité $I(x)$ provenant d'une couche d'épaisseur x par rapport à l'intensité I_{∞} pour un échantillon homogène, d'après PIJOLAT et HOLLINGER(1982).

Cette approche a été utilisée dans le cas du verre float altéré dans des solutions diluées d'aluminium (voir chapitre II). Les deux incidences retenues sont $\theta = 22^{\circ}30$ et 90° .

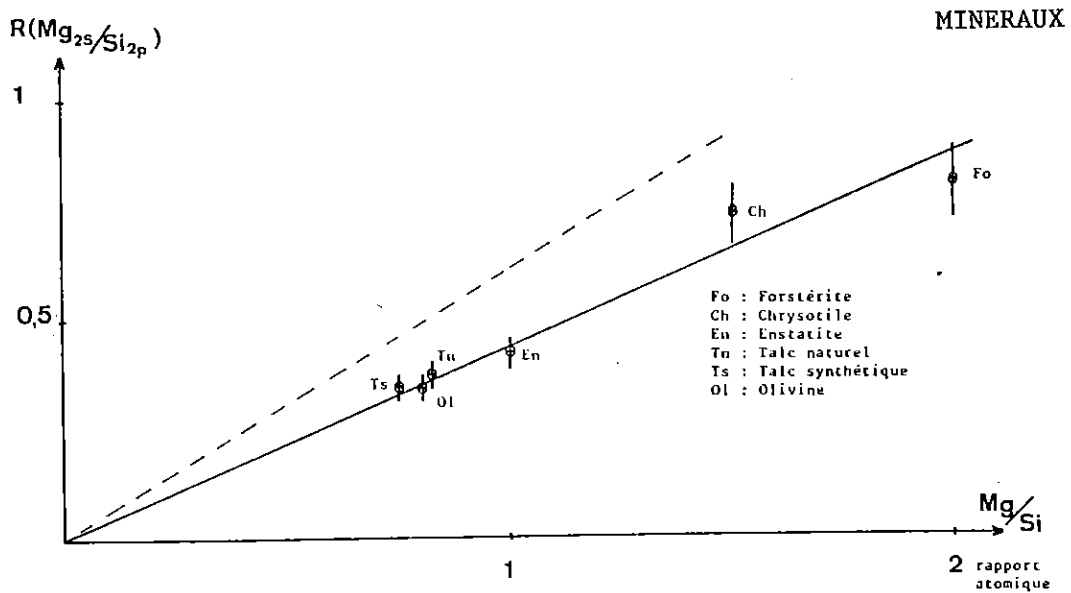
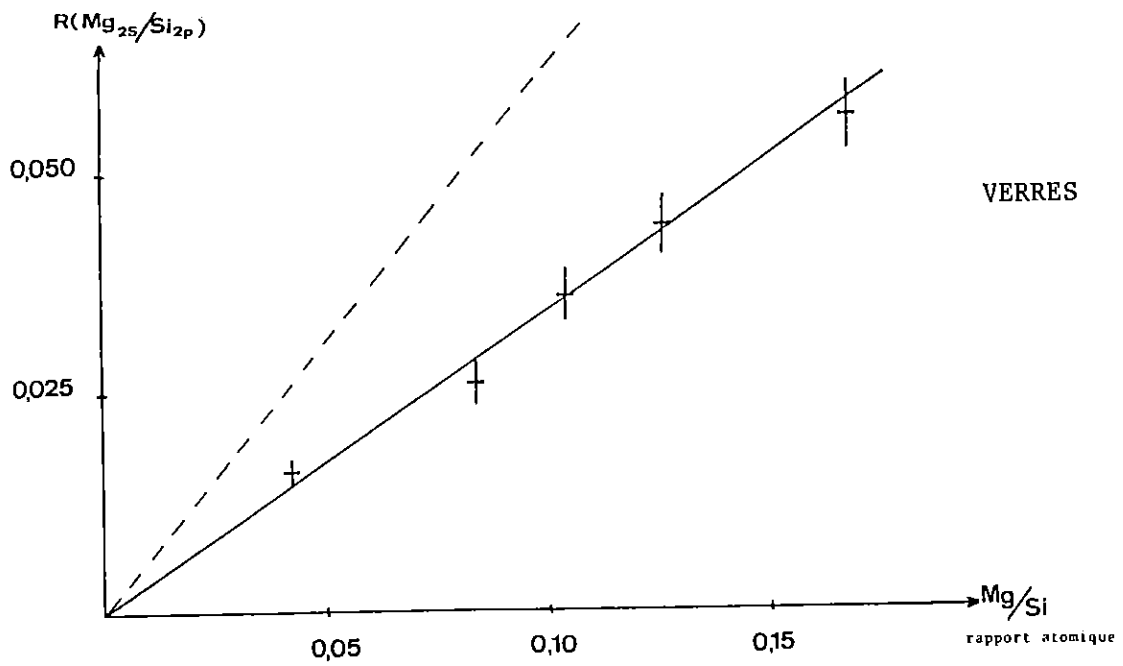
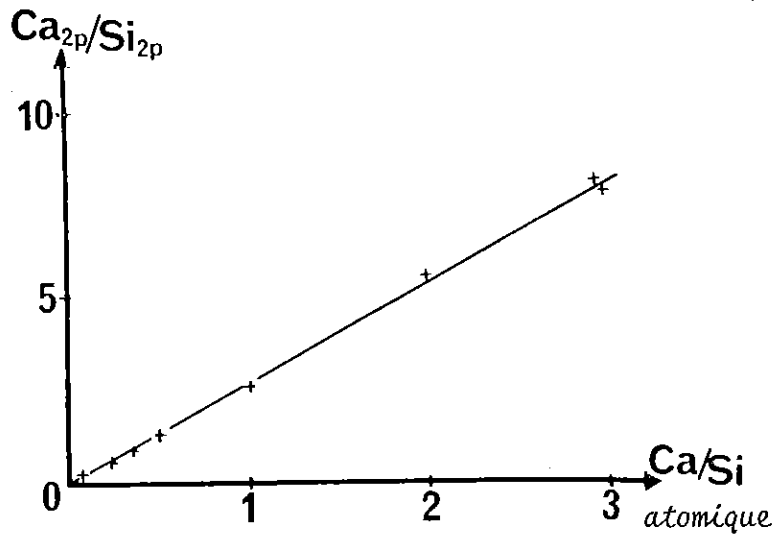
L'analyse quantitative a été réalisée en prenant le silicium comme étalon interne. C'est en effet l'élément le plus abondant dans les systèmes étudiés. Les courbes d'étalonnage que nous avons réalisées concernent l'aluminium, le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium et le fer. Dans les figures suivantes, nous donnons à titre d'exemple quelques unes des corrélations obtenues à partir de l'étude de matériaux vitreux et de minéraux synthétiques ou naturels.

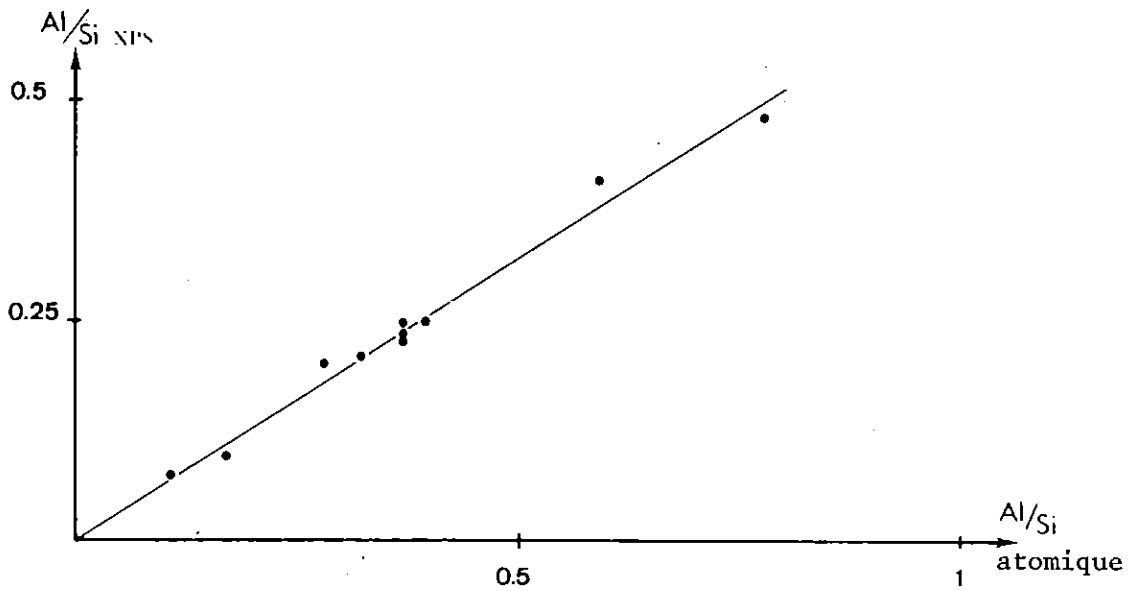
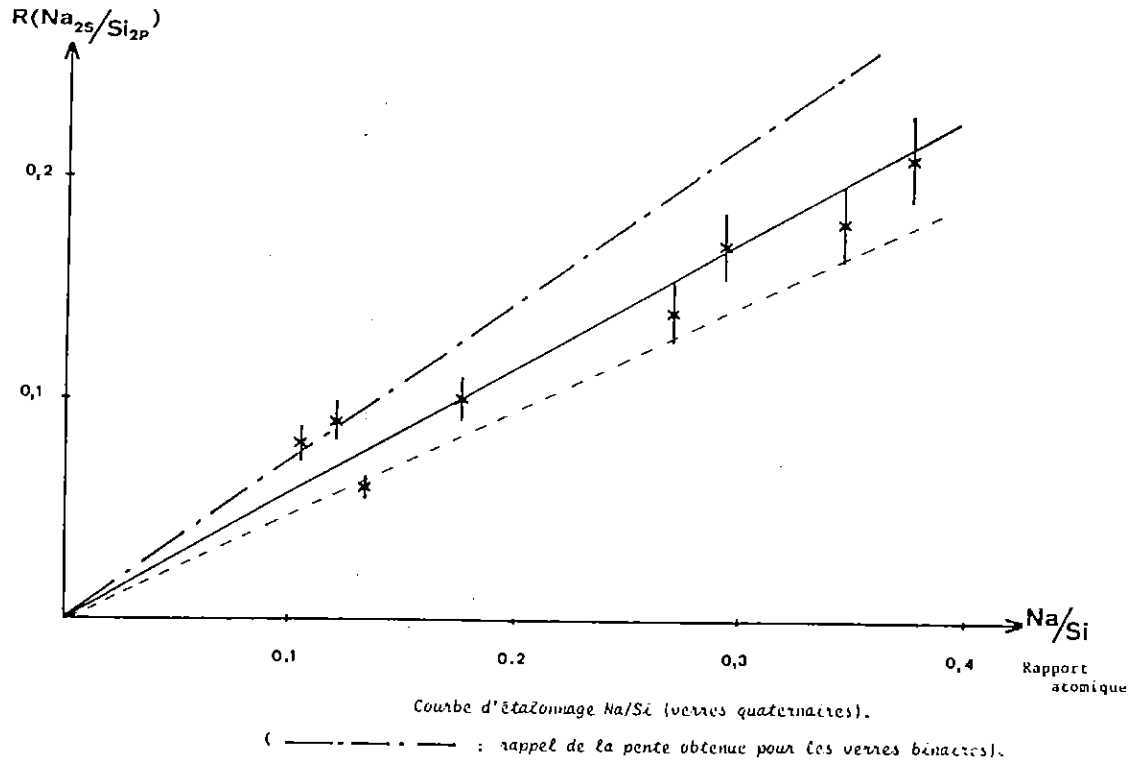
Les valeurs données pour les rapports ESCA correspondent aux rapports des surfaces des pics déterminés à partir de la planimétrie des pics. La fiabilité des mesures a été testée sur une série de seize enregistrements effectués sur une obsidienne (THOMASSIN et al, 1976). L'histogramme obtenu montre que la reproductibilité du rapport Al/Si se situe à $\pm 6\%$. Sur les droites d'étalonnage nous avons représenté cette marge d'erreur à 10% .

A partir de ces courbes d'étalonnage, nous pouvons constater que les valeurs des rapports sont peu affectées par la nature du matériau, sauf dans le cas du sodium pour lequel la pente obtenue pour les verres binaires est différente de celle déterminée pour les verres quaternaires.

Les limites de la méthode sont essentiellement la contamination de surface, la non-uniformité de la couche superficielle et l'effet de rugosité. Par ailleurs, dans le cas des analyses réalisées sur les échantillons altérés, on fait a priori l'hypothèse que le parcours des photoélectrons est le même dans le matériau sain que dans le matériau altéré : c'est, à notre avis, le point le plus discutable pour l'utilisation quantitative des résultats.

En conclusion, nous retiendrons que la spectrométrie ESCA est une méthode d'analyse directe, rapide à mettre en oeuvre, non destructive et très sensible aux problèmes d'adsorption et de modification de l'état de surface des solides. Etant donné sa faible profondeur d'investigation, il est tout à fait nécessaire de coupler cette technique à d'autres méthodes qui permettent de corréler les résultats.





Orientation bibliographique

- BAILLIF P. et TOURAY J.C. (1983) - Etude de l'adsorption de monocouche à l'interface solide-solution diluée par spectroscopie de photoélectrons (XPS) : application à l'adsorption de phospholipides sur des fibres d'amiante. *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenomena*, 32, 223-235.
- BANCROFT G.M., BROWN J.R. et FYFE W.S. (1977) - Calibration studies for quantitative X-ray photoelectron spectroscopy of ions. *Anal. Chem.*, 49, 7, 1044-1047.
- BANCROFT G.M., BROWN J.R. et FYFE W.S. (1979) - Advances in, and application of, X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) in mineralogy and geochemistry. *Chem. Geol.*, 25, 227-243.
- BARBARAY B, CONTOUR J.P. et MOUVIER G. (1976) - Analyse des particules d'aérosols atmosphériques par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1, 303-310.
- BRION D. et ESCARD J. (1976) - Application de la spectroscopie de photoélectrons à l'analyse quantitative des verres. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1, 227-246.
- BRULE D.G., BROWN J.R., BANCROFT G.M. et FYFE W.S. (1980) - Cation adsorption by hydrous manganese dioxide : a semi-quantitative X-ray photoelectron spectroscopic (ESCA) study. *Chem. Geol.*, 28, 331-339.
- CARTER W.J., SCHWEITZER G.K. et CARLSON T.A. (1974) - Experimental evaluation of a simple model for quantitative analysis in X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Elec. Spectrosc.*, 5, 827-835.
- CRANK J. (1975) - The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford.
- GARAUD Y. (1981) - Etude du mécanisme d'action anti-usure du Tricresyl phosphate. Thèse de 3ème cycle, Université Claude Bernard, Lyon, 80 p.
- HOLLINGER G., JUGUET Y., PERTOSA P., PORTE L., TRAN MINH DUC (1977) - Caractérisation des films ultra-minces d'oxydes de silicium par spectroscopie de photoélectrons. *Analisis*, 5, 2-10.
- PIJOLAT M. et HOLLINGER G. (1982)- Détermination des profils de concentration en ESCA. *Analisis*, 10, 1, 8-18.
- RAO C.N.R., SARMA D.D.D, VASUDEVAN S. et HEGDE M.S. (1979) - Study of transition metal oxides by photoelectron spectroscopy. *Proc. R. Soc. Lond. A* 367, 239-252.
- RIGGS W.N. et PARKER M.J. (1975) - Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy. In *methods and phenomena*, AW. CZANDERNA éd., Elsevier, Amsterdam, 103-159.
- RYND J.P. et RASTOGI A.K. (1975) - Characterization of glass surfaces by electron spectroscopy. *Surface science*, 48, 22-43.
- SCOFIELD J.H. (1973) - Lawrence LIVERMORE, Laboratory Rep. UCRL - 51326.

- SIEGBAHN K., NORDLING C., FAHLMAN A., NORDBERG R., JOHANSSON G., BERGMARK T., KARLSSON S.E., LINDGREN I. et LINDBERG B. (1968) - ESCA, une spectroscopie d'électrons appliquée à l'étude de la structure des atomes, des molécules et des corps solides. Ann. Phys., 3, 281-322.
- THOMASSIN J.H., GONI J., BAILLIF P. et TOURAY J.C. (1976) - Etude par spectrométrie ESCA des premiers stades de lixiviation du chrysotile en milieu acide organique. C.R. Acad. Sci., Paris, 283, D, 131-134.
- THOMASSIN J-H. (1977) - Apport de la spectrométrie de photoélectrons à la cinétique géochimique. Etude de la dissolution de quelques silicates magnésiens (talc, chrysotile, forstérite). Thèse 3ème cycle, Orléans, 90p.
- THOMASSIN J.H., GONI J., BAILLIF P., TOURAY J.C. et JAURAND M.C. (1977) - An XPS study of the dissolution kinetics of chrysotile in 0.1 N oxalic acid at different temperatures. Phys. Chem. Minerals, 1, 385-398.
- URCH D.S. et MURPHY S. (1974) - Energies for a serie of aluminosilicates. J. Electr. Spectrosc., 5, 167-173.
- URCH D.S. et WEBBER M. (1976) - Corrélation entre les spectres électroniques et les longueurs de liaison dans les minéraux. J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1, 219-225.
- VERBIST J. (1978) - Analyse et structure électronique des surfaces solides par ESCA. Le vide, 194, 11-12, 231-235.
- WAGNER C.C. (1972) - Sensivity of detection of the elements by photoelectron spectroscopy. Anal. Chem., 44, 6, 1050-1053.
- WAGNER C.D. (1977) - Factors affecting quantitative determinations by X-ray photoelectron spectroscopy. Anal. Chem., 49, 9, 1282-1290.

Annexe III. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS ou sonde ionique)

Toutes les analyses ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de NANCY dans le cadre du Professeur S. SCHERRER sur une sonde ionique CAMECA.

Le principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires est dû à CASTAING et SLODZIAN (1962). Il repose sur la propriété que présente une surface solide excitée par un bombardement ionique primaire d'émettre des ions : l'analyse des ions secondaires issus de la cible pulvérisée au point d'impact représente la mesure effectuée par la sonde ionique. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un dispositif constitué d'un spectromètre de masse et de lentilles électrostatiques (figure III.1).

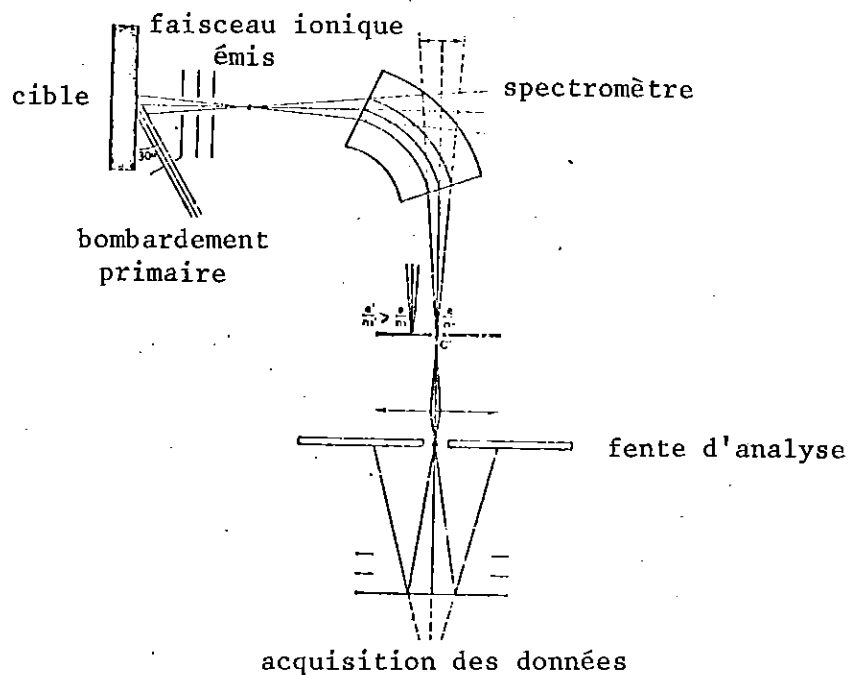


Figure III-1 : Schéma de principe de la sonde ionique.

La sonde ionique est une méthode d'analyse destructive qui permet d'étudier l'échantillon soit ponctuellement (surface d'environ $1 \mu\text{m}^2$) soit globalement sur une surface de plusieurs microns de diamètre à l'aide d'un faisceau ionique large permettant la formation d'images de répartition. Le faisceau ionique généralement utilisé présente une énergie de quelques KeV (ions argon, oxygène ou azote).

Cette méthode permet l'analyse de tous les éléments légers (y compris l'hydrogène) ou lourds ainsi que des isotopes. Elle présente une grande

sensibilité (quelquefois supérieure à un ppm) associée à un pouvoir séparateur de l'ordre de 1 μm).

L'application de cette technique à l'étude des verres se heurte aux difficultés classiques rencontrées par d'autres méthodes utilisant un bombardement énergétique, à savoir les effets de charge, la migration d'éléments... Pour un isolant comme le verre, les charges électriques apportées par le faisceau primaire s'écoulent mal et perturbent l'émission secondaire ; une amélioration technologique est indispensable pour obtenir la meilleure information possible. C'est ce dispositif et ses applications que nous allons décrire, d'après les travaux de SCHERRER et NAUDIN (1977).

Conditions expérimentales retenues

Dans le cas général de l'émission ionique secondaire d'un isotope d'une espèce X, le courant secondaire dû aux ions collectés est donné par la relation :

$$i_x = I_p^+ S_x^+ C_x \alpha_x$$

I_p^+ est le courant d'ions primaires

C_x est la concentration de l'espèce x analysée

S_x^+ est le rendement ionique de l'élément x

α_x est le facteur de transmission du spectromètre de masse

Théoriquement, après mesure du courant et du facteur α , la relation permet de calculer C dès que S_x est connu. En pratique, il est préférable d'utiliser le rapport des intensités des courants secondaires données par l'élément x et un élément de référence ; la détermination expérimentale se ramène ainsi à un problème d'étalonnage à partir d'une gamme de verres de référence de composition connue.

Dans le cas de la microsonde ionique CAMECA de NANCY, le bombardement primaire est constitué de particules neutres obtenues par le passage d'ions Ar^+ au travers d'un diaphragme en tantale (recombinaison des ions primaires avec les électrons émis lors du passage du diaphragme). Le cratère sur la cible dû aux particules neutralisées présente l'avantage de supprimer les charges superficielles. A l'heure actuelle, les caractéristiques de la cratérisation permettent d'obtenir des vitesses de pulvérisation comprises entre 2 et 7 \AA par seconde et des cratères très larges (0,8 mm). Par ailleurs, les mesures de mise au point de l'appareillage

ont montré qu'il était nécessaire de travailler avec une pression partielle d'oxygène pour faire une analyse quantitative des couches superficielles. De plus, l'introduction d'oxygène au voisinage de l'échantillon diminue également les effets de charge par conduction accrue en surface.

Applications de la sonde ionique

Nous avons utilisé la sonde ionique pour tracer des profils de concentration en fonction de la profondeur. On obtient ainsi des profils des constituants principaux des verres sur des profondeurs atteignant plusieurs milliers d'angströms. Cela nécessite toutefois plusieurs conditions :

- 1 - L'établissement d'un étalonnage : à l'aide de verres étalons, il est possible de trouver des relations entre les divers éléments et le silicium qui sert d'étalon interne. Dans le cas du silicium, on peut obtenir des valeurs absolues de concentration volumique à l'aide d'un enregistrement photographique du signal absolu.
- 2 - La surface du cratère, qui peut varier légèrement avec le temps en particulier lors de l'établissement du régime permanent (début de l'analyse).
- 3 - La vitesse de pulvérisation qui varie au début de l'analyse mais dépend également de la composition du matériau pulvérisé.
- 4 - Le taux d'ionisation et le taux de collection qui dépendent aussi du temps.

En conclusion, cette méthode d'analyse, moyennant les modifications nécessaires dans le cas des matériaux vitreux et isolants, permet d'obtenir des informations fiables sur les profils des éléments en profondeur. Toutefois, il y a lieu de se méfier des résultats obtenus sur les couches proches de la surface (moins d'une vingtaine d'angströms), d'où l'intérêt du couplage de cette méthode avec la spectrométrie ESCA.

Orientation bibliographique

- CASTAING R. et SLODZIAN G. (1962) - Micronalyse par émission ionique secondaire. J. Microsc., 1, 395.
- EBERHART J.P. (1976) - Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin éd., Paris, 507 p.
- GOSSINK R.G., de GREFFE H.A.M. et WERNER H.W. (1979) - SIMS analysis of aqueous corrosion profiles in soda-lime-silica glass. J. Amer. Ceram. Soc., 62, 1-2, 4-9.

- HERCULES D.M. (1978) - Challenges in surface analysis. Analytical chemistry, 50, 8, 734A - 744A.
- PANTANO C.G. (1981) - Surface and in - depth analysis of glass and ceramics. Ceram. Bull., 60, 11, 1154-1163.
- SCHERRER S. et NAUDIN F. (1977) - Application de la spectrométrie de masse par émission secondaire à l'étude des matériaux verriers. Compte-rendus du 11ème Congrès International du verre, Prague, tome 3, 301-310.
- WEBER S. (1977) - Contribution à la mise au point du contrôle de produits vitreux par une technique d'émission ionique secondaire. Thèse ingénieur CNAM, Nancy.
- WERNER H.W. (1975) - Secondary ion mass spectrometry and its application to thin and surface analysis. Acta Electronica, 18, 1, 51-62.
- WERNER H.W. (1975) - The use of secondary ion mass spectrometry in surface analysis. surface Science, 47, 301-323.

Annexe IV. La microscopie électronique et la microanalyse

L'emploi de la microscopie électronique nous a permis d'étudier les pellicules d'altération développées à la surface des verres de plusieurs façons : morphologie tridimensionnelle (fonction balayage), taille, forme et cristallinité des particules (fonction transmission), structure des pellicules d'altération (coupes ultraminces), microanalyse (spectrométrie de rayons X). Ces différentes approches ont été réalisées à l'aide d'une microsonde CAMEBAX, d'un microscope électronique STEM JEOL 100 CX (Service commun de microscopie électronique de l'Université d'ORLEANS) et d'un microscope électronique haute résolution Philips EM 300 (Laboratoire de cristallographie, Minéralogie et Pétrographie de l'Université de STRABOURG).

Préparation des échantillons

Pour réaliser le maximum d'observations sur un même échantillon, l'esquille de verre était cassée par simple pression de manière à obtenir :

- un morceau pour l'étude morphologique (MEB) ;
- un morceau dont la surface sera grattée pour confectionner des grilles de microdiffraction ;
- un morceau pour confectionner des coupes ultraminces.

Les examens de la topographie de la surface ont été menés après métallisation à l'or de l'échantillon. Ces métallisations ont été faites avec un métalliseur EDWARDS S 150 B dans les conditions suivantes : 1,5 KV, 20 mA, 30 secondes. L'échantillon était fixé sur un support de laiton à l'aide d'une laque de carbone.

La réalisation des grilles de microdiffraction est obtenue après broyage des produits grattés à la surface des esquilles de verre. Après dispersion dans l'alcool soit manuellement, soit aux ultrasons, on dépose une goutte de suspension sur une grille recouverte d'une membrane de carbone. Les particules se déposent par sédimentation. Dans le cas de matériaux phylliteux, les particules se sédimentent dans une position peu intéressante pour les études structurales, c'est-à-dire les feuillets perpendiculaires au faisceau électronique.

La confection des coupes à l'ultramicrotome a été entreprise sur les pellicules des expériences les plus longues. Différentes méthodes d'inclusion ont

été mises au point par EBERHART et TRIKI (1972) et TCHOUBAR et al. (1973). L'ensemble des coupes que nous avons pu étudier a été réalisé par G. EHRET (Institut de Géologie, Strasbourg). L'échantillon à étudier (verre + pellicule d'altération) est inclus sous vide dans une résine époxy (figure IV-1a). Après polymérisation de la résine (figure IV-1b), on sépare le verre de la pellicule en arrachant les deux parties. (Il reste parfois un peu de verre au contact de la résine ce qui permet d'obtenir des coupes dans le verre). Cette partie est ensuite incluse dans une résine époxy (figure IV-1c). L'ensemble est ensuite coupé à l'aide d'un couteau diamanté (ultramicrotome REICHERT Om U3). L'épaisseur des sections est d'environ 700 Å.

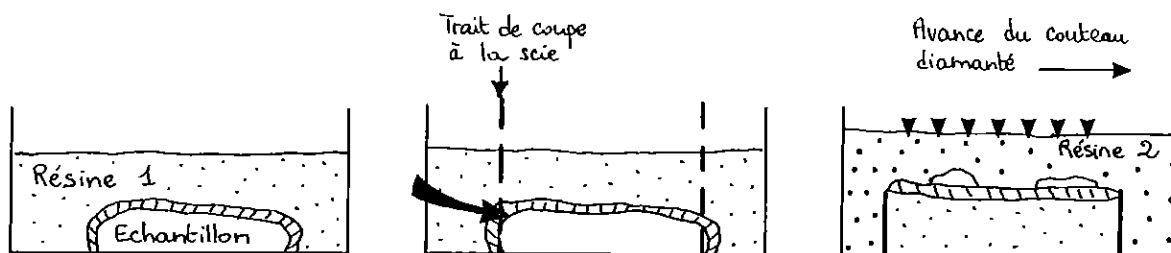


Figure IV-1 : Principe de la confection des coupes ultramincées.

Cette technique de préparation présente cependant des inconvénients et des avantages. Selon EBERHART (1982), "la coupe au couteau diamanté donne des lames d'environ 500 Å, un peu trop épaisses pour la haute résolution et sensibles au bombardement électronique. Un autre inconvénient est l'action possible des produits d'inclusion sur les phases d'altération à étudier. Les avantages marquants sont une grande aire observable, d'épaisseur régulière et la conservation de la position respective des phases en interaction. D'autre part, la direction de la coupe peut être choisie pour une orientation optimale des phases à observer, avantage particulièrement important pour les minéraux argileux qu'on peut ainsi couper perpendiculairement aux feuilletés pour observer les séquences d'empilement de ces derniers. Les bords des cristallites inclus peuvent avoir une épaisseur notablement inférieure à l'épaisseur de la coupe, permettant souvent l'observation en haute résolution".

Etude microscopique des échantillons

Les études morphologiques tridimensionnelles ont été réalisées à l'aide de la fonction balayage du microscope électronique. Nous avons utilisé cette technique pour juger du degré d'hétérogénéité de la surface analysée par spectrométrie ESCA. De plus, certaines observations faites à des grossissements élevés (jusqu'à x 30.000) ont montré des transformations très fines dans les pellicules d'altération (précipitation de silice globuleuse, exfoliation de

lamelles d'hydrotalcite).

La microscopie électronique en transmission nous a permis de réaliser des études sur la morphologie et la cristallinité des produits d'altération à partir de l'étude des grilles et des coupes ultramincées. L'observation de la morphologie s'obtient par la traversée d'une particule par le faisceau d'électrons incident qui s'accompagne d'une perte d'énergie d'autant plus marquée que l'objet est plus épais (diffusion inélastique). Une partie des électrons ainsi diffusés échappe à l'ouverture de la lentille objectif et l'introduction d'un diaphragme permet d'accentuer le contraste. Toutefois, pour un objet cristallisé, la source principale du contraste est la diffraction. Le diaphragme objectif est alors choisi de façon à ne laisser passer que le faisceau transmis sans déviation. Comme tous les faisceaux diffractés sont éliminés, les régions de l'objet qui les émettent deviennent plus sombres et plus contrastées. C'est le principe de la microscopie en fond clair que nous avons utilisée.

Dans le cas de minéraux phylliteux, la technique de préparation des grilles de microscopie permet une orientation privilégiée des particules au cours de la sédimentation dans la goutte de suspension déposée initialement. On observera donc dans les clichés de microdiffraction un ensemble de réflexions qui correspondront aux réflexions hKO de ces minéraux. Deux types de diagrammes ont été utilisés : les diagrammes de monocristaux qui montrent des punctuations réparties régulièrement en hexagone et des diagrammes d'anneaux (assimilables aux diagrammes de poudres obtenus par diffraction des rayons X). Par ailleurs, l'étude des coupes minces nous a permis d'observer des diagrammes de microdiffraction qui correspondent aux réflexions 00 ℓ des minéraux. Pour obtenir des mesures précises, il est nécessaire de faire à chaque fois un étalonnage de la constante de l'appareil : cet étalonnage a été réalisé à l'aide d'un diagramme d'or.

La microanalyse

Pour compléter les informations obtenues en microscopie électronique (balayage et transmission), il est utile de connaître la composition chimique des particules observées. Le principe de la microanalyse élémentaire par émission X consiste en une analyse du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons focalisé. Les atomes ainsi excités reviennent à l'état fondamental en émettant un rayonnement d'énergie caractéristique de l'élément considéré. L'analyse de ce rayonnement se fait à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (détecteur Si-Li). L'aspect quantitatif de cette

méthode d'analyse dépend du volume excité, de l'intensité du faisceau d'électrons, de la nature des éléments.

Dans le cas des altérations que nous avons étudiées, nous avons volontairement abandonné les analyses sur échantillons massifs. En effet, comme nous l'avons montré, l'enchaînement paragénétique est très discret surtout au début de l'altération ; les mesures obtenues à ces échéances intégraient dans le signal une contribution du verre sous-jacent et les interprétations étaient donc très délicates. Nous nous sommes donc attachés à n'étudier par microanalyse que les échantillons minces.

Conditions d'analyse

- La grille qui porte l'échantillon est inclinée à 40° par rapport au faisceau incident, face au détecteur Si-Li ;
- La tension d'accélération du faisceau est de 100 KV. Cette tension permet d'avoir un rendement maximum d'excitation, cependant elle provoque la destruction sous le faisceau de particules qui ne supportent pas un tel échauffement ;
- Le temps de comptage a été fixé à 120 secondes.

Acquisitions des données

La figure IV-2 montre l'aspect général d'un spectre X enregistré à l'aide de l'appareillage Tracor TN-1710 équipant le STEM JEOL 100 CX.

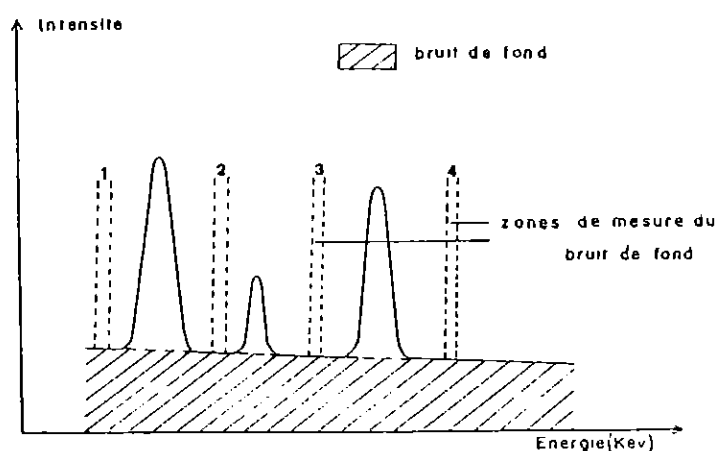


Figure IV-2 : Spectre X enregistré par microanalyse.

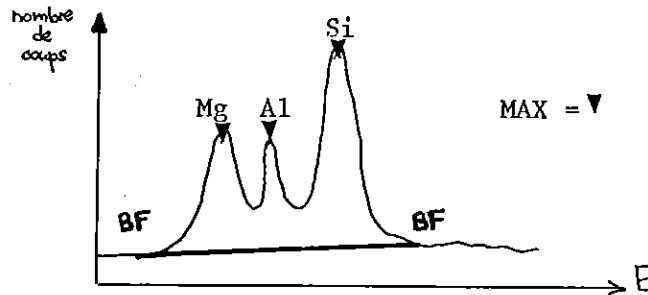
Pour exploiter une telle information et ne disposant pas de système d'intégration de la surface des pics, nous avons procédé de la façon suivante :

- on note le bruit de fond (BF) avant le pic, le nombre de coups au maximum du pic (MAX), le bruit de fond après le pic. La moyenne entre les valeurs des bruits de fond est alors retranchée à la valeur obtenue pour le pic : on obtient ainsi une valeur corrigée I qui sera utilisée par la suite.
- pour un groupe de pics (par exemple Mg, Al, Si), on procède ainsi :

$$IMg : MAX_{Mg} - BF_{\text{avant}}$$

$$ISi : MAX_{Si} - BF_{\text{après}}$$

$$IA1 : MAX_{Al} - BF_{\text{moyen}}$$



Traitement des données

L'analyse quantitative sur échantillons minces s'obtient sur des particules d'une épaisseur inférieure à 1000 Å. L'utilisation d'un faisceau de diamètre de l'ordre de la centaine d'Å permet d'analyser des domaines restreints d'objets très minces. L'exploitation des résultats nécessite cependant un traitement particulier dont nous emprunterons les bases à LORIMER et CLIFF (1976), BADAUT (1981) et DUPLAY (1982).

Pour obtenir des résultats semi-quantitatifs à partir du spectre enregistré, nous avons utilisé la relation suivante :

$$K_{Mg} I_{Mg} + K_{Al} I_{Al} + K_{Si} I_{Si} + \dots + K_x I_x = \sum K_i I_i$$

dans laquelle I représente la valeur corrigée obtenue précédemment ; K est un coefficient établi par un étalonnage réalisé à l'aide de l'analyse d'échantillons minces (argiles, coupes ultraminces de verres et de minéraux) de composition connue. Cet étalonnage a été effectué dans des conditions aussi proches que possible de l'analyse des minéraux dont on cherche la composition. Ceci permet de négliger a priori les effets de matrice (numéro atomique, absorption, fluorescence). Pour convertir ces données de l'analyse en pourcentage, nous considérons que la somme est égale à 100 %. On obtient ainsi une analyse qui reste cependant semi-quantitative à cause de plusieurs facteurs :

- le faible rendement de l'analyse dû à l'épaisseur de l'échantillon ;
- les erreurs de mesure : l'acquisition des données se fait manuellement, le

bruit de fond est donc laissé à l'appréciation du manipulateur. De plus, l'intensité est calculée à partir du nombre de coups enregistrés au maximum du pic : elle ne représente pas l'intégration d'une surface mais la mesure approximative d'une hauteur ;

- il y a impossibilité de doser les éléments légers, en particulier le sodium. Par ailleurs, la grille-support en cuivre introduit des parasites qui gênent le dosage de certains éléments (nickel et zinc, par exemple).

Malgré ce qui vient d'être dit et en travaillant de manière statistique (10 comptages pour les étalonnages, 5 comptages en moyenne pour l'analyse des particules à étudier), cette méthode d'analyse semi-quantitative donne des résultats qui sont tout à fait exploitables, tant sur le plan minéralogique que sur le plan géochimique. Une automatisation et un traitement informatique de données permettront certainement d'améliorer les performances de cette méthode. Nous avons reporté sur les figures suivantes les droites d'étalonnage que nous avons établies. Elles montrent en particulier que les résultats sont assez bons pour le magnésium, l'aluminium et le silicium, un peu moins bons pour le fer et le potassium.

Orientation bibliographique

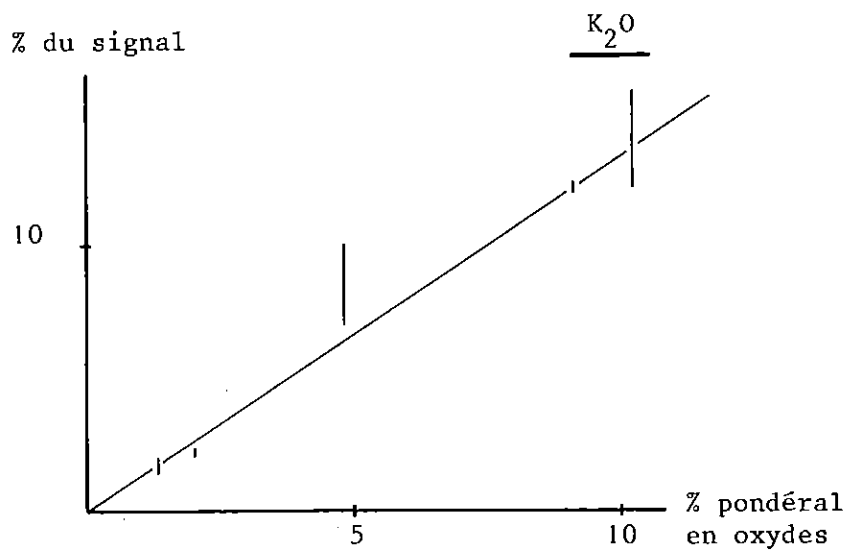
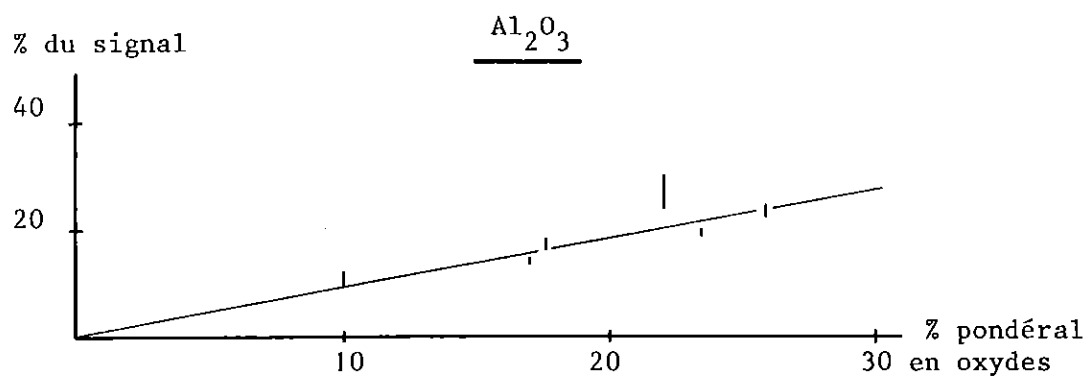
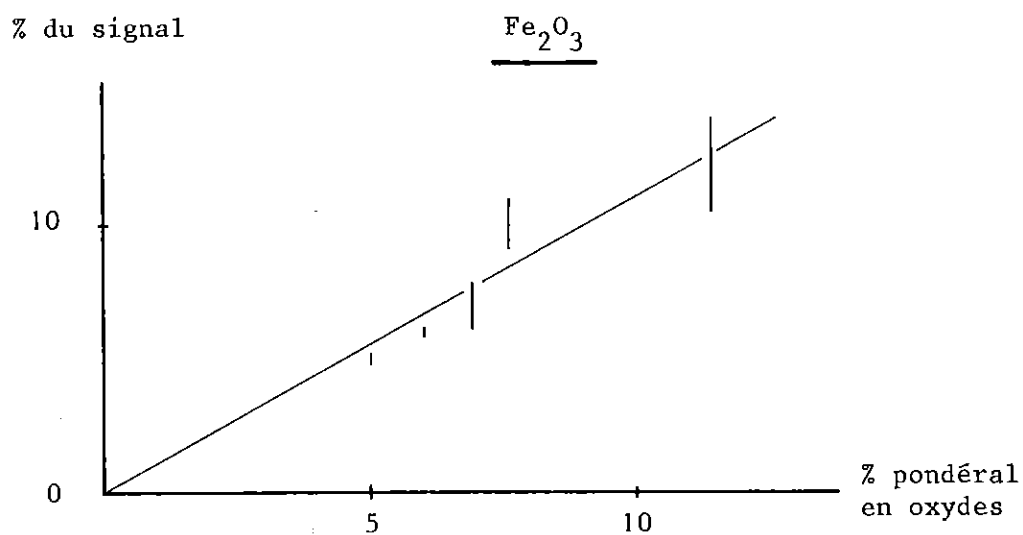
- BADAUT D. (1981) - Néof ormation de smectites à partir de frustules de diatomées. Le cas des lacs salés de l'Altiplano de Bolivie. Mise en évidence par des techniques de microscopie électronique. Thèse 3ème cycle Université Louis Pasteur, Strasbourg, 73 p.
- BELK J.A. (1979) - Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials. Applied Science Publishers, Londres, 240 p.
- DUPLAY J. (1982) - Population de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique. Thèse 3ème cycle, Poitiers, 110 p.
- EBERHART J.P. et TRIKI R. (1972) - Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultra-microtomie. Application à l'étude de minéraux argileux. J. Microsc., 15, 111-120.
- EBERHART J.P. (1976) - Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin éd., Paris, 507 p.
- EBERHART J.P. (1982) - L'altération de minéraux silicatés étudiée par microscopie électronique à transmission. J. Microscopie et Spectroscopie Electron 7, 359-370.
- GARD J.A. (1971) - The electron-optical investigation of clays. Mineralogical Society, Londres, 383 p.

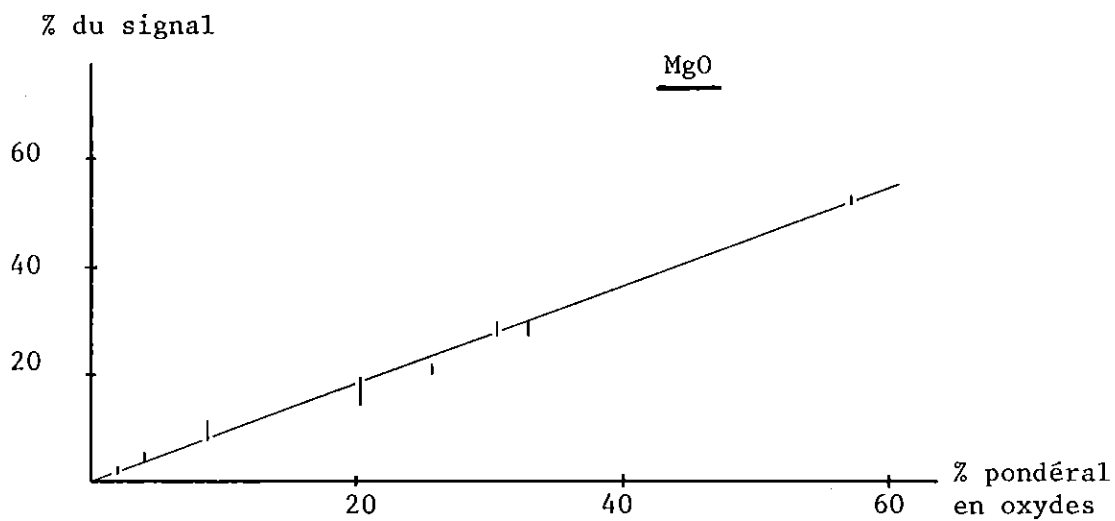
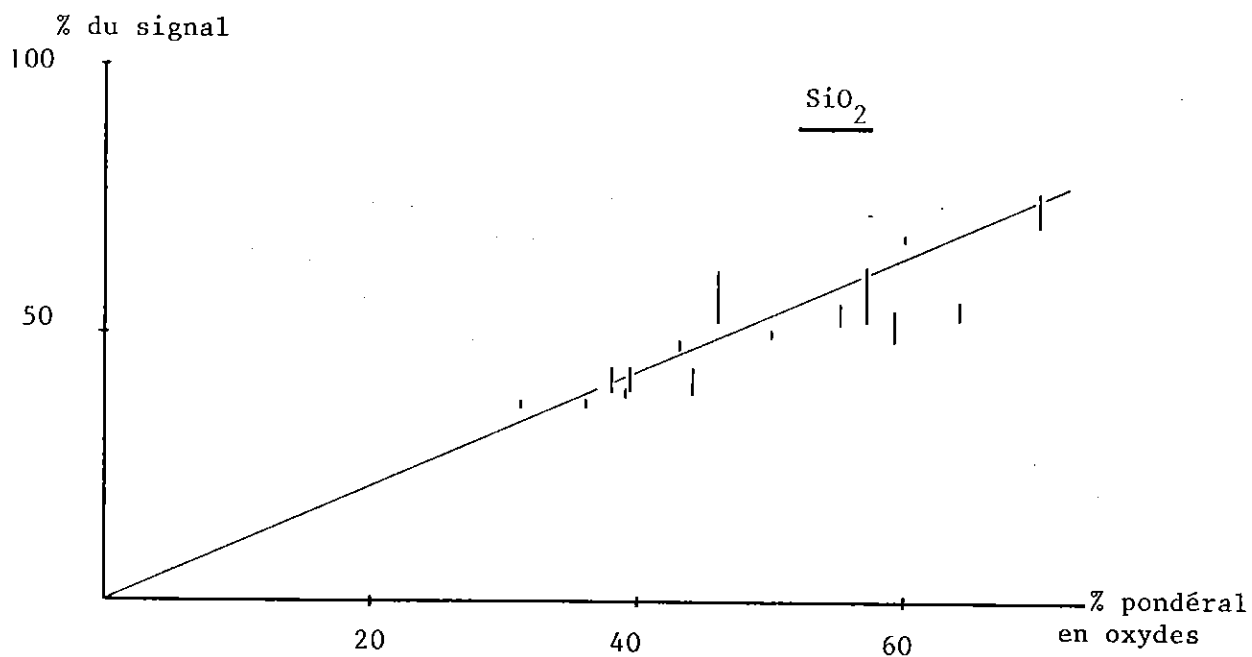
LORIMER G.W. et CLIFF G. (1976) - Electron Microscopy in Mineralogy, H.R. WENK éd., Springer Verlag, Berlin, 506-520.

MAURICE F., MENY L. et TIXIER R. (1978) - Microanalyse et microscopie électronique à balayage. Editions de Physique, Les Ulis (France), 534 p.

RAUTUREAU M. (1974) - Analyse structurale de la sépiolite par microdiffraction électronique. Relations avec les propriétés physico-chimiques. Thèse d'Etat, Orléans, 90 p.

TCHOUBAR C., RAUTUREAU M., CLINARD C. et RAGOT J.P. (1973) - Technique d'inclusion appliquée à l'étude des silicates lamellaires ou fibreux. J. Microsc., 8, 147-154.





LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1 : Classification des oxydes entrant dans la composition du réseau vitreux (d'après ZACHARIASEN)	6
Tableau 2 : Classification des éléments selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène (STANWORTH, 1950)	7
Tableau 3 : Composition des verres alumineux étudiés (données en pourcentages pondéraux)	19
Tableau 4 : Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 0,5 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C	20
Tableau 5 : Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 1 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C	21
Tableau 6 : Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 2 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C	21
Tableau 7 : Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 5 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C	22
Tableau 8 : Valeurs des divers rapports atomiques déterminés par ESCA après l'altération du verre 7 % Al_2O_3 par l'eau douce à 90°C	22
Tableau 9 : Valeurs des rapports R et R' après attaque des verres flottés (face atmosphère) par l'eau et par des solutions diluées d' $AlCl_3$ à 20°C et 90°C	34
Tableau 10 : Influence de la roche-mère sur le développement des allophanes. Exemple de différents sols en Nouvelle-Zélande, in Fieldes et Claridge (1975)	46

Tableau 11 :	Analyse des verres (composition donnée en pourcentage pondéral)	48
Tableau 12 :	Réaction verre β_1 - eau douce. Evolution des divers rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA ...	51
Tableau 13 :	Réaction verre β_2 - eau douce. Evolution des divers rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA ...	52
Tableau 14 :	Accumulation de Fe ou de Al à la surface des verres basaltiques. Relation entre la composition du verre, l'élément concerné et le type de la courbe	54
Tableau 15 :	Valeurs des déplacements chimiques mesurés au cours de l'altération dans l'eau (différence des énergies de liaison exprimée en eV, erreur $\pm 0,2$ eV)	56
Tableau 16 :	Réaction verre β_1 - eau douce. Composition des surfaces internes et externes des profils d'altération déterminées par ESCA	57
Tableau 17 :	Microanalyses et données microscopiques obtenues sur les produits d'altération déposés sur grille. Réaction verre β_1 - eau douce (16 jours et un mois)	58
Tableau 18 :	Données microscopiques et microanalyses obtenues sur la coupe à l'ultramicrotome réalisée sur l'échantillon un mois. Réaction verre β_1 - eau douce	59
Tableau 19 :	Microanalyses STEM obtenues sur les surfaces du profil d'altération (réaction verre β_1 - eau douce - échéance deux mois)	60
Tableau 20 :	Données microscopiques et microanalyses obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre β_1 - eau douce (deux mois)	62
Tableau 21 :	Microanalyses obtenues sur les surfaces du profil d'altération (réaction verre β_2 - eau douce - échéance 2 mois)	63
Tableau 22 :	Microanalyses de particules déposées sur grille. Réaction verre β_2 - eau douce (échéances un mois et deux mois) ..	64
Tableau 23 :	Réaction eau-verre andésitique. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps. Données ESCA	65

Tableau 24 :	Valeurs des différences d'énergie cinétique des électrons mesurées au cours de l'interaction eau-verre andésitique	67
Tableau 25 :	Microanalyses obtenues sur les points d'altération de la réaction verre andésitique - eau douce (échéance un mois)	68
Tableau 26 :	Réaction verre rhyolitique - eau. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps. Données ESCA	70
Tableau 27 :	Valeurs des différences d'énergie cinétique des électrons mesurées au cours de l'interaction eau-verre rhyolitique	71
Tableau 28 :	Composition des verres étudiés (en mole %)	83
Tableau 29 :	Classification des minéraux déterminés dans les produits d'altération	86
Tableau 30 :	Réaction verre basaltique 1 - eau de mer - Variations des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA	95
Tableau 31 :	Réaction verre basaltique 2 - eau de mer. Variations des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA	95
Tableau 32 :	Evolution des différences des énergies cinétiques des électrons δ au cours de l'interaction eau de mer - verre basaltique	97
Tableau 33 :	Réaction verre β_1 - eau de mer. Valeurs des d_{hkl} (Å) pour les produits d'altération aux échéances un, cinq et huit mois	98
Tableau 34 :	Réaction verre β_1 - eau de mer. Microanalyses obtenues sur les différentes parties de la pellicule d'altération	100
Tableau 35 :	Données obtenues sur les particules déposées sur grille Réaction verre β_1 - eau de mer (échéance cinq mois)	101
Tableau 36 :	Microanalyses et données microscopiques obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre β_1 - eau de mer (échéance huit mois)	102
Tableau 37 :	Données microscopiques et microanalyses relevées le long de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule développée lors de l'altération du verre β_1 par l'eau de mer (échéance huit mois)	103

Tableau 38 :	Réaction verre andésitique - eau de mer. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA	107
Tableau 39 :	Réaction verre andésitique - eau de mer. Valeurs des différences d'énergie de liaison des électrons mesurées par ESCA	108
Tableau 40 :	Valeurs des d_{hkl} (Å) obtenues sur les produits d'altération. Réaction verre andésitique - eau de mer	109
Tableau 41 :	Données obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre andésitique - eau de mer (cinq mois)	111
Tableau 42 :	Données obtenues à partir des particules déposées sur grille. Réaction verre andésitique - eau de mer (neuf mois)	111
Tableau 43 :	Données obtenues sur la coupe réalisée dans la pellicule d'altération développées au cours de l'interaction verre andésitique - eau de mer (neuf mois)	112
Tableau 44 :	Réaction verre rhyolitique - eau de mer. Evolution des rapports atomiques en fonction du temps : données ESCA	114
Tableau 45 :	Valeurs des différences des énergies de liaison des électrons mesurées au cours de la réaction verre rhyolitique eau de mer	116
Tableau 46 :	Valeurs des $d_{(hkl)}$ obtenus sur les produits d'altération. Réaction verre rhyolitique - eau de mer	117
Tableau 47 :	Données microscopiques et microanalyses obtenues sur les particules déposées sur grille. Réaction verre rhyolitique - eau de mer (cinq mois)	119
Tableau 48 :	Données microscopiques et microanalyses obtenues à partir de l'étude des particules déposées sur grille. Réaction verre rhyolitique - eau de mer (neuf mois)	120
Tableau 49 :	Données obtenues à partir de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule d'altération développée au cours de l'interaction verre rhyolitique - eau de mer (neuf mois)	121
Tableau 50 :	Hypothèses sur l'évolution de l'interface verre-eau de mer aux tout débuts de la réaction	134

Tableau 51 :	Composition des phases minéralogiques silicatées identifiées dans les différentes pellicules d'altération	139
Tableau 52 :	Les différents types de migration entre solide, solution et microprofil d'altération	153
Tableau 53 :	Comparaison de l'intensité de l'altération des verres étudiés dans l'eau douce et dans l'eau de mer	157
Tableau 54 :	Nature des phases apparues au cours du temps dans les pellicules déposées à la surface des verres altérés dans l'eau de mer	160
Tableau 55 :	Types d'altération définies à la surface des verres étudiés	162

FIGURES

	Page
Figure 1 : Les modèles de dissolution des verres silicatés, d'après HENCH (1982)	15
Figure 2 : Représentation schématique proposée pour les phénomènes de dissolution - précipitation de verres phosphatiques en présence de glycine, d'après P. CARBONNEL-VADALA (1982)	16
Figure 3 : Evolution du rapport atomique (déterminé par ESCA) en fonction du temps d'altération des verres alumineux dans l'eau à 90°C	24
Figure 4 : Profils SIMS de l'aluminium après attaque dans l'eau à 20°C et 90°C, pendant quatre heures	26
Figure 5 : Profils SIMS de l'étain après attaque dans l'eau pendant quatre heures	27
Figure 6 : Profils SIMS du silicium après attaque dans l'eau à 20°C et 90°C, pendant quatre heures	28
Figure 7 : Profils SIMS de l'aluminium après corrosion par des solutions diluées d'AlCl ₃ à 20°C et 90°C, pendant quatre heures	31
Figure 8 : Profils SIMS de l'étain après corrosion par des solutions diluées d'AlCl ₃ à 20°C et 90°C, pendant quatre heures ...	32
Figure 9 : Profils SIMS du silicium après corrosion par des solutions diluées d'AlCl ₃ à 20°C et 90°C, pendant quatre heures	33
Figure 10 : Modèles de gradient de concentration pour Sn, Si et Al permettant l'ajustement des données SIMS et ESCA	36
Figure 11 : Relation entre le rapport R' et l'épaisseur l' d'une couche appauvrie en étain	38
Figure 12 : Relations C _{Al} - épaisseur l a - 100 ppm Al - 90°C ; b - 2 ppm Al - 90°C	41

Figure 13 :	Profils SIMS montrant l'influence de la nature du réacteur sur le développement de la couche d'altération	43
Figure 14 :	Evolution du rapport Fe/Si déterminé par ESCA en fonction du temps, Réaction verres basaltiques - eau douce	53
Figure 15 :	Evolution du rapport Al/Si déterminé par ESCA en fonction du temps, Réaction verres basaltiques - eau douce	53
Figure 16 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe réalisée à l'ultramicrotome sur la pellicule d'altération développée à la surface du verre β_1 (échéance un mois)	61
Figure 17 :	Evolutions des rapports atomiques déterminés par ESCA en fonction du temps d'altération du verre andésitique par l'eau douce	66
Figure 18 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée sur la pellicule d'altération développée à la surface du verre andésitique (échéance un mois)	69
Figure 19 :	Comparaison de l'évolution des rapports Fe/Si et Al/Si	
Figure 20 :	déterminés par ESCA sur les différents verres après altération dans l'eau douce	73
Figure 21 :	Cinétique d'altération d'une obsidienne dans l'eau douce (THOMASSIN et al., 1976) - Etude du comportement relatif de Al et Si. Données ESCA a - dans l'eau pure b - dans l'eau contenant des traces de Cu	74
Figure 22 :	Profils SIMS montrant la concentration superficielle du fer à la surface du verre après altération dans l'eau à 90°C, d'après BUCKWALTER et PEDERSON, 1982	76
Figure 23 :	Evolution des rapports Al/Si (23a) et Fe/Si (23b) déterminés par ESCA en fonction du temps d'altération et de la comparaison des verres	77
Figure 24 :	Modélisation de la formation de la couche semi-perméable à la surface du verre (24a et 24b) et de ses conséquences sur le pH local et la desquamation de la pellicule d'altération (24c)	79
Figure 25 :	Courbes de solubilisation du fer et de l'aluminium en fonction du pH de la solution (in PAUL et ZAMAN, 1978) ..	84

Figure 26 :	Cinétiques d'extraction de la silice en fonction du pH (in PAUL et ZAMAN, 1978)	85
Figure 27 :	Modélisation en fonction du temps de l'évolution du système verre - eau douce à 90°C	88
Figure 28 :	Spectre ESCA montrant la présence d'un pic attribuable au carbone de l'ion carbonate à côté du pic C _{1s} du carbone de contamination	96
Figure 29 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre β ₁ après huit mois d'altération dans l'eau de mer	105
Figure 30 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre andésitique après neuf mois d'interaction dans l'eau de mer	113
Figure 31 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule développée au cours de l'altération du verre rhyolitique par l'eau de mer - échéance neuf mois	122
Figure 32 :	Corrélation entre les rapports Co/Mg et Mg/Al déterminés par ESCA, en fonction de la teneur en Co de la solution	125
Figure 33 :	Corrélation entre les rapports Cu/Al et Mg/Al déterminés par ESCA, en fonction de la teneur en Cu de la solution	126
Figure 34 :	Evolution du rapport Ni/Mg déterminé par ESCA en fonction du temps d'altération	127
Figure 35 :	Profils chimiques relevés le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée sur le verre β ₁ après un mois d'interaction dans une eau de mer contenant 1ppm de nickel	128
Figure 36 :	Evolution des profils chimiques le long de la coupe ultramince réalisée dans la pellicule d'altération développée à la surface du verre β ₁ après deux mois d'interaction dans une eau de mer contenant 1ppm de nickel	130
Figure 37 :	Evolution du paramètre de maille c en fonction de la teneur en aluminium dans l'hydroxycarbonate (d'après MIYATA, 1980)	136

Figure 38 : Evolution du paramètre de maille c en fonction de la teneur en fer dans l'hydroxycarbonate (d'après HASHI et al., 1983)	136
Figure 39 : Activités calculées des différentes espèces magnésiennes dans l'eau de mer, entre 25° et 350°C (d'après BISCHOFF et SEYFRIED, 1978)	138
Figure 40 : Evolution du rapport Mg/Al en fonction du temps. Réaction verres basaltique et andésitique - eau de mer	142
Figure 41 : Evolution du rapport Mg/Al en fonction du temps. Réaction verre rhyolitique - eau de mer	142
Figure 42 : Hypothèse sur la formation de feuillets tétraèdre-octaèdre magnésiens, d'après SIFFERT (1962)	144
Figure 43 : Modèle schématique pour la transformation de la montmorillonite en chlorite trioctaédrique pendant l'halmyrolyse et la diagenèse, d'après ELDERFIELD (1976)	145
Figure 44 : Hypothèse sur la formation de feuillets tétraèdre-octaèdre magnésiens, d'après SIFFERT (1962)	147
Figure 45 : Diffractogrammes des fractions argileuses (< 2µm) prélevées à différents niveaux dans un forage sous-marin, in SCHMITZ et al., 1982	161

Planche 1

REACTION VERRE β_1 - EAU DOUCE

ASPECTS MORPHOLOGIQUES OBSERVES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

a - après 48 heures d'altération . Trois zones peuvent être observées :

1 - une couche externe riche en fer

2 - une couche interne

3 - le verre sous-jacent.

b - après quinze jours d'altération . La couche interne décrite précédemment s'organise en particules plus ou moins ovoïdes.

c - d - e - après un mois d'altération .

La vue générale (c) montre la couche externe bien structurée

(détail en d) surmontant une couche formée de globules coalescents(e).

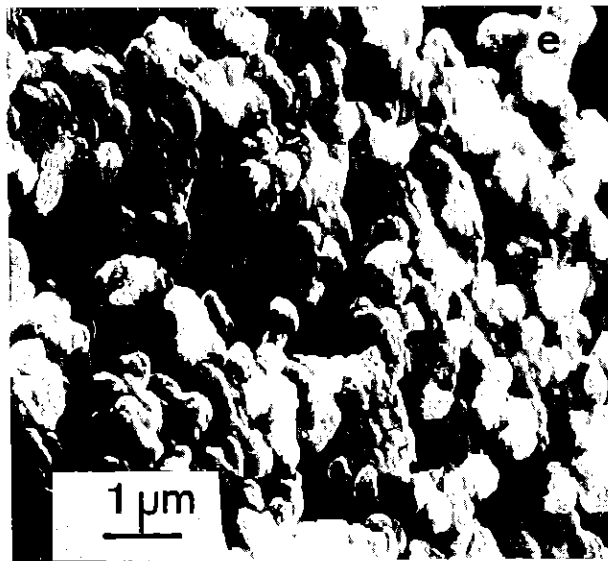
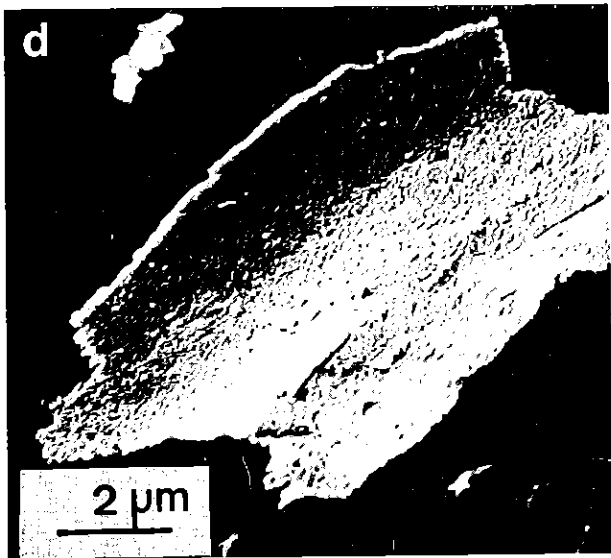
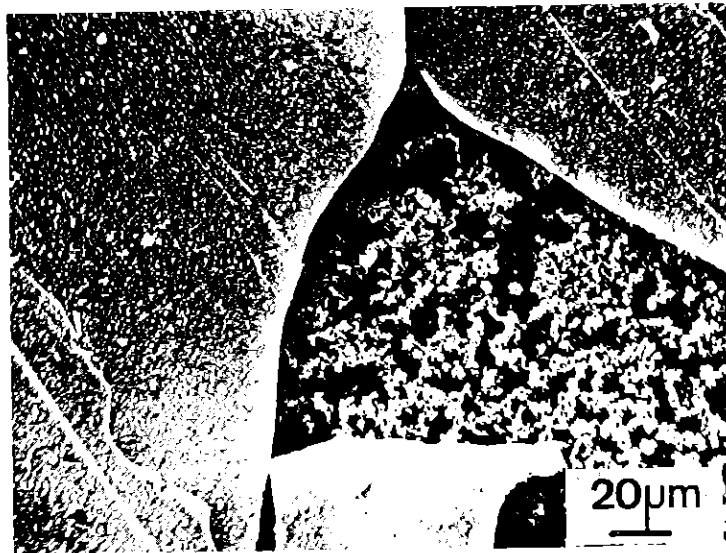
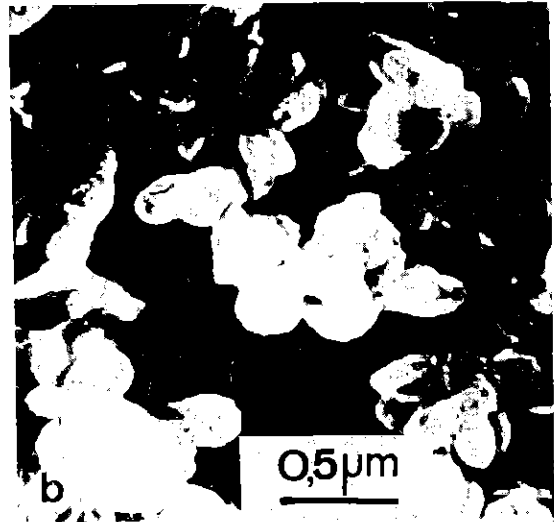
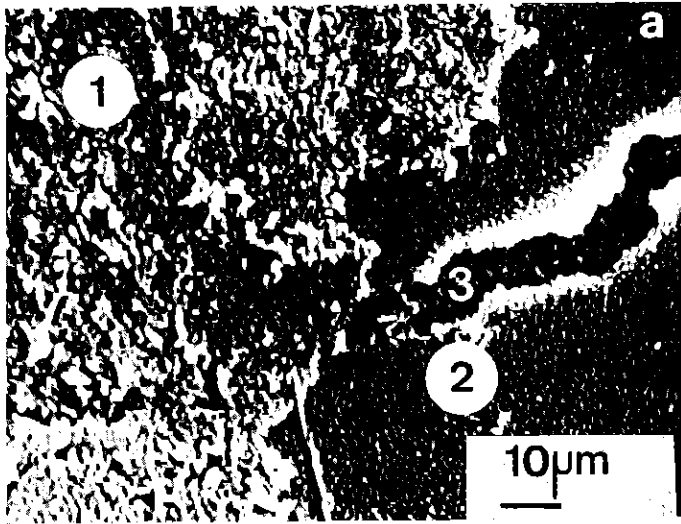


Planche 2

REACTION VERRE β_1 - EAU DOUCE

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES CONSTITUANTS DE
LA PELLICULE D'ALTERATION .

Après quinze jours (a) :

On observe un réseau (1) assez fin de particules de petites taille
(allophanes) auquel s'ajoutent quelques globules opaques ferrifères(2).

Après un mois :

b) Aux phases précédemment décrites à l'échéance 15 jours, s'ajoutent
des lamelles peu cristallisées (nontronite ?). La flèche indique une
de ces particules.

c) Détail des globules ferrifères opaques et amorphes.

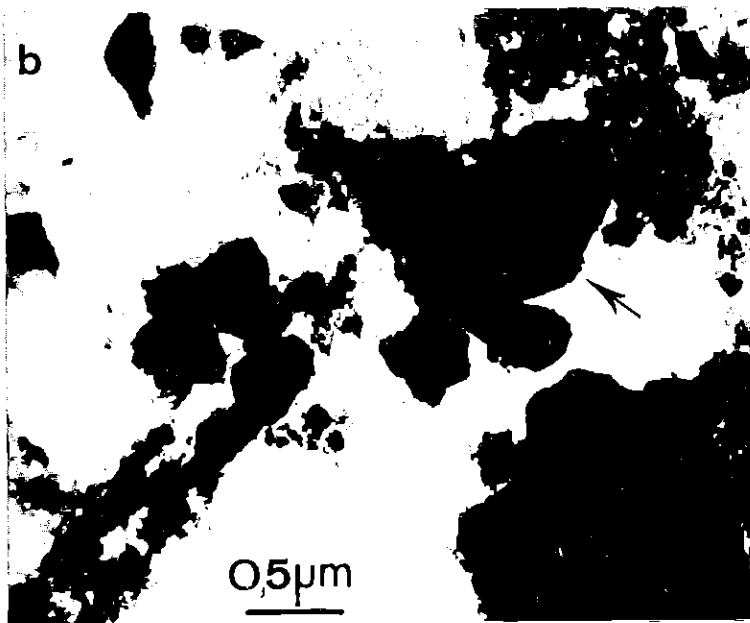
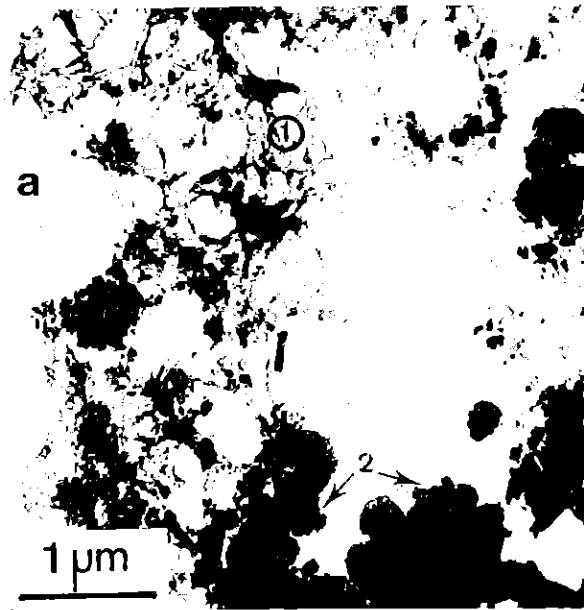


Planche 3

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE LA COUPE
ULTRAMINCE REALISEE DANS LA PELLICULE D'ALTERATION DEVELOPPEE
A LA SURFACE DU VERRE β_1 APRES UN MOIS D'ALTERATION DANS L'EAU DOUCE

a - Vue générale . Les positions respectives du verre et de la solution
ont été représentées sur les photos.

b - Détail de la goethite alumineuse.

c - Détail de la partie extérieure de la pellicule d'altération :
on notera la continuité et l'homogénéité de la couche externe (1)
constituée de ferrihydrite qui joue le rôle de membrane semi-perméable
(voir discussion). A l'intérieur, la particule repérée (2) corres-
pond à une nontronite

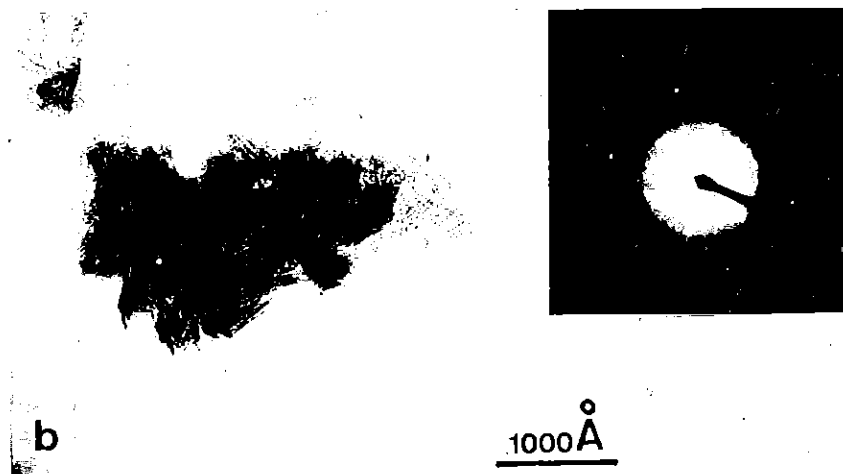
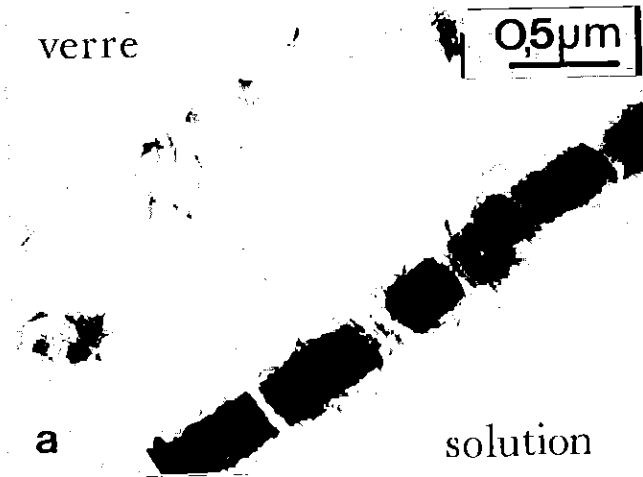
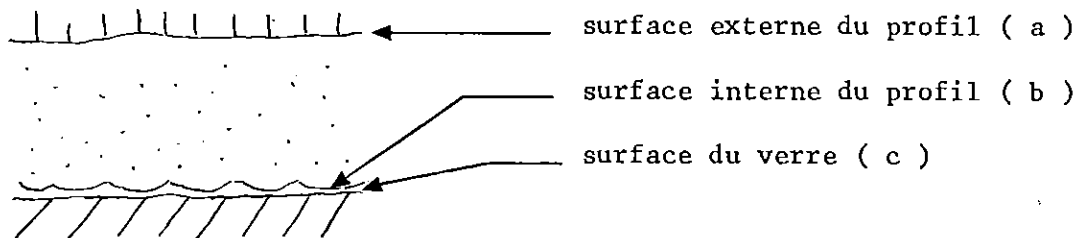


Planche 4

REACTION VERRE β_1 - EAU DOUCE

ASPECTS MORPHOLOGIQUES OBSERVES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
APRES DEUX MOIS D'ALTERATION

Trois niveaux d'observation sont représentés sur cette planche :



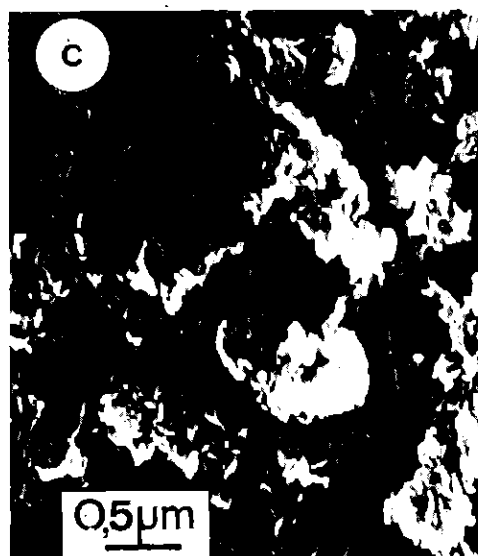
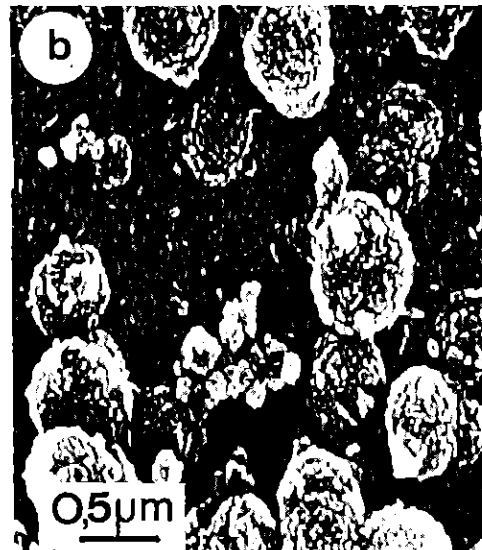
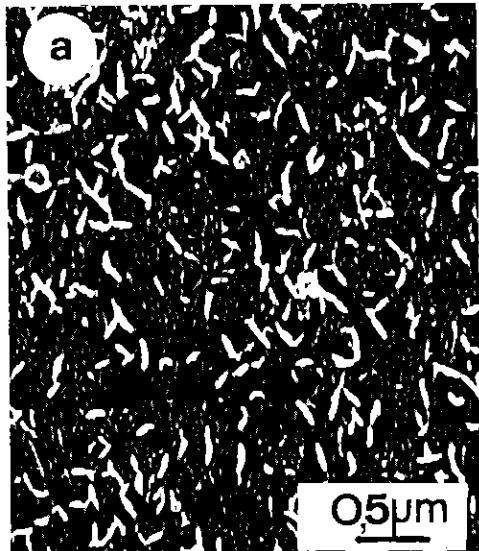


Planche 5

REACTION VERRE β_1 - EAU DOUCE

EXAMEN SUR GRILLE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES
PARTICULES CONSTITUANT LA PELLICULE APRES DEUX MOIS D'ALTERATION.

a - Globules d'hisingérite faiblement cristallisés

b - Particules siliceuses évoluant sous le faisceau

c - Smectite alumineuse

d - Smectite magnésienne

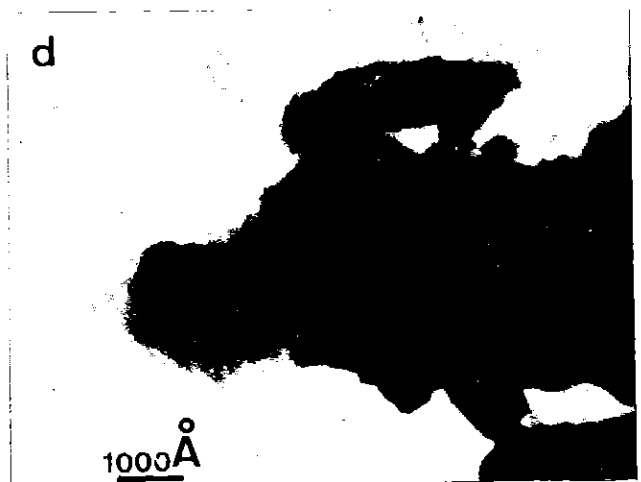
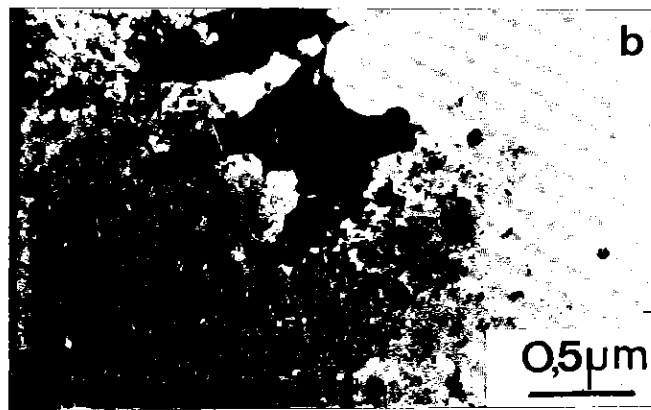
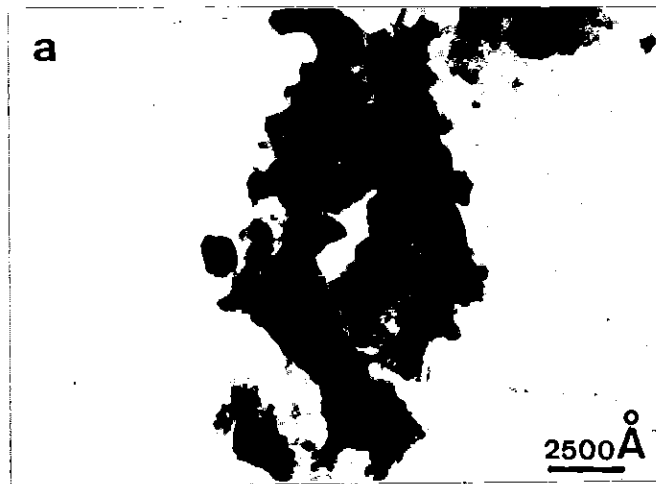


Planche 6

REACTION VERRE β_2 - EAU DOUCE

DONNEES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Après quinze jours :

- a - Vue générale . Une couche granuleuse uniforme recouvre le verre
- b - Détail de la couche granuleuse

Après un mois :

- c - Vue générale
- d - Détail de la couche externe sur laquelle on observe nettement la croissance de lamelles vues ici sur la tranche.
- e - Détail de la couche recouvrant le verre. Sur cette couche constituée de petits granules, on observe un dépôt de particules subsphériques.

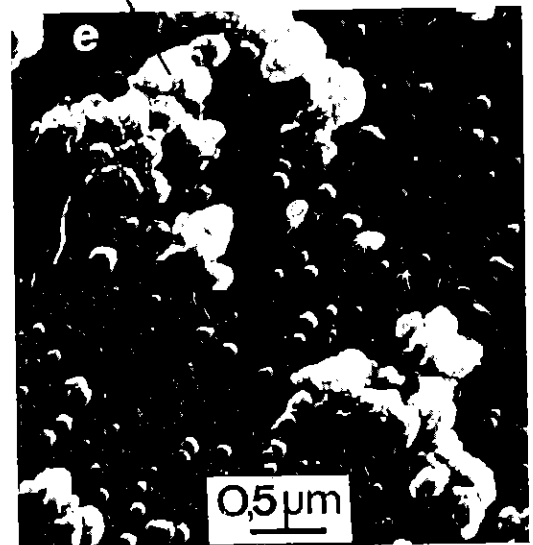
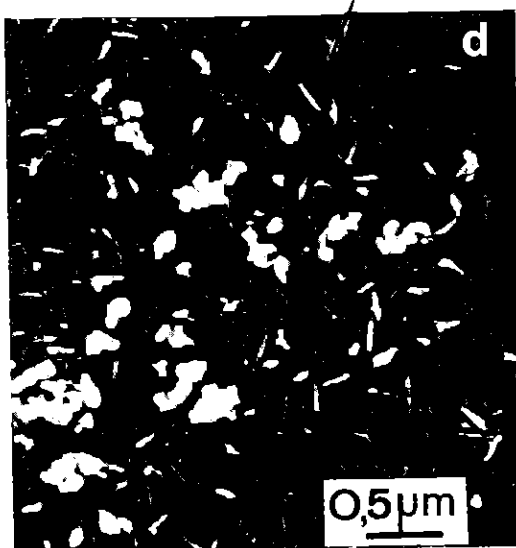
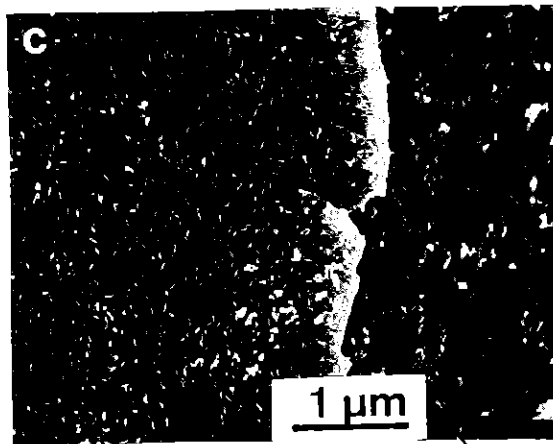
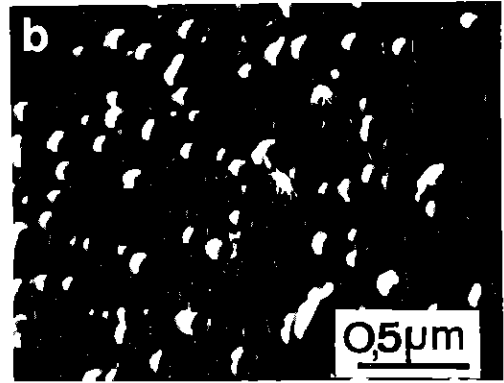
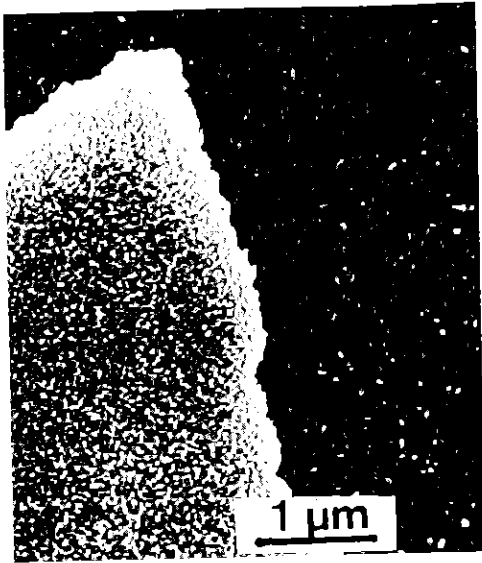


Planche 7

DONNEES MORPHOLOGIQUES OBTENUES SUR LA PELLICULE D'ALTERATION DEVELOPPEE
SUR LE VERRE β_2 ALTERE DEUX MOIS DANS L'EAU DOUCE

a - Vue générale

b - Détail de la surface externe de la pellicule

c - Détail de la surface interne de la pellicule

d - Agrandissement de la surface du verre

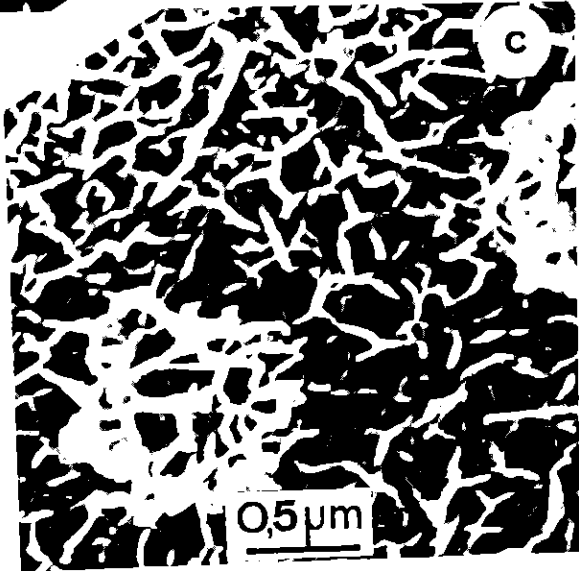
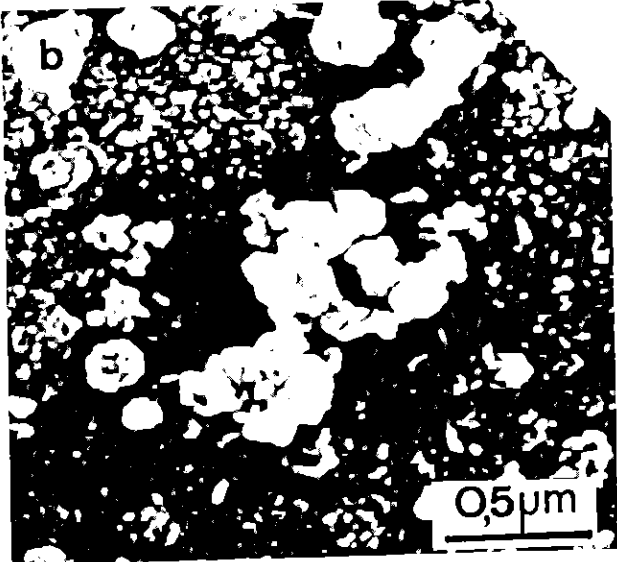
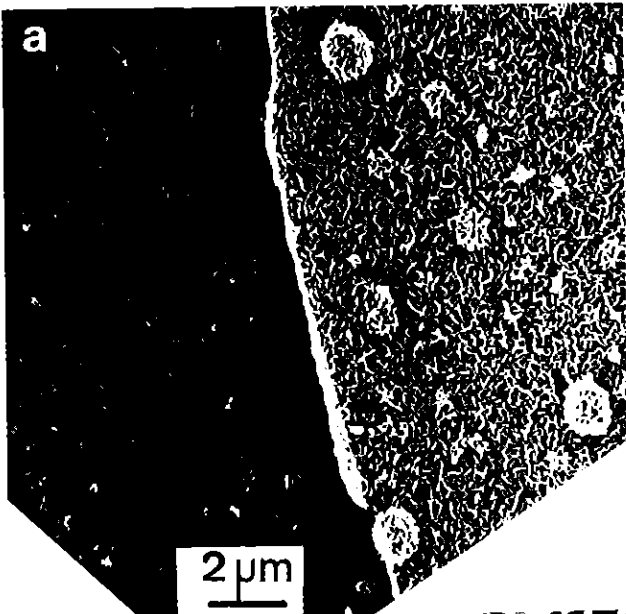


Planche 8

REACTION VERRE β_2 - EAU DOUCE

EXAMEN SUR GRILLE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES
PARTICULES CONSTITUANT LA PELLICULE D'ALTERATION

Après un mois d'altération

- a - Globules de ferrihydrite (1) associés à des particules plus siliceuses (2).

Après deux mois d'altération

- b - Particule se présentant sous la forme d'un feuillet plus ou moins enroulé et dont la composition est Al-Si : kaolinite ?
- c - Nontronite ?

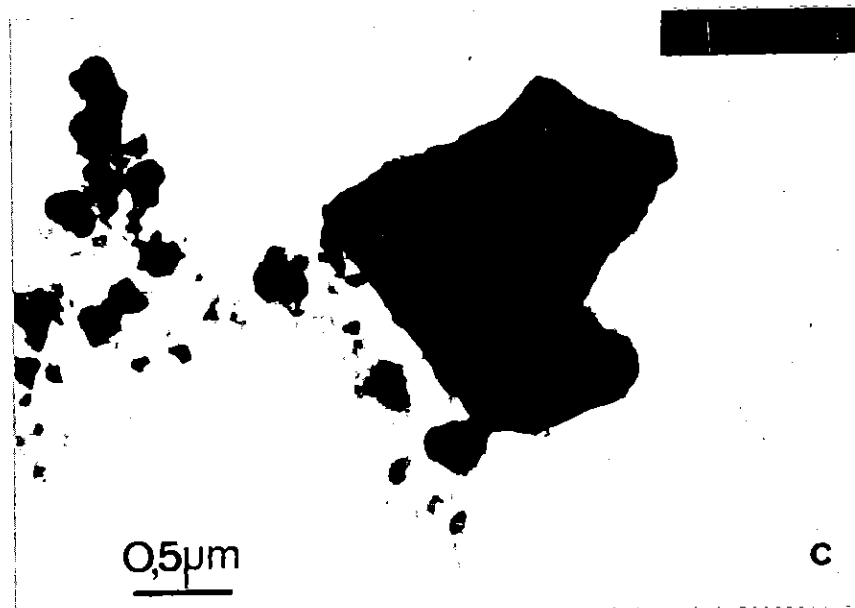
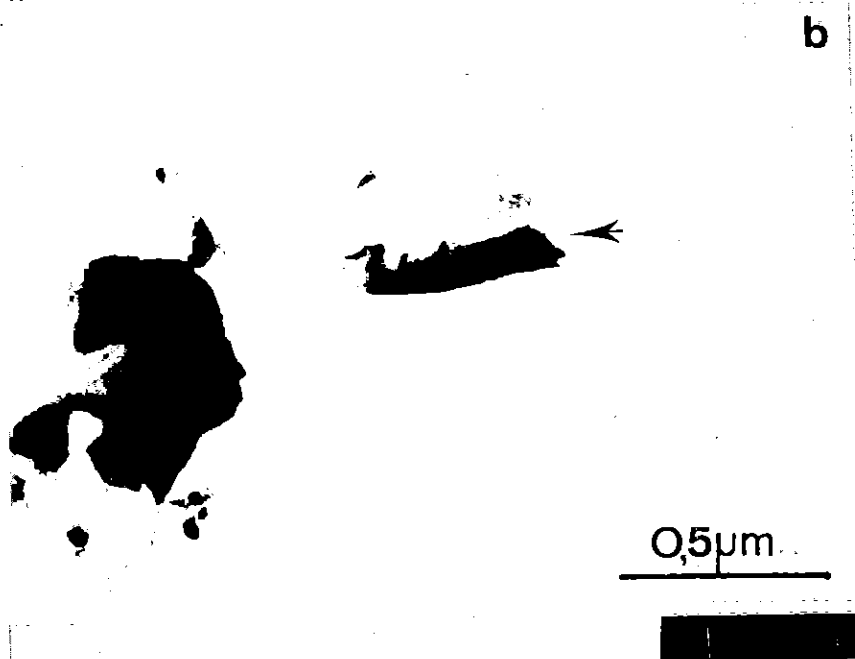


Planche 9

REACTION VERRE β_2 - EAU DOUCE

EXAMEN SUR GRILLE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION
DES PARTICULES CONSTITUANT LA PELLICULE D'ALTERATION APRES
DEUX MOIS D'INTERACTION

a - Smectite

b - Smectite

c - Sépiolite lamellaire

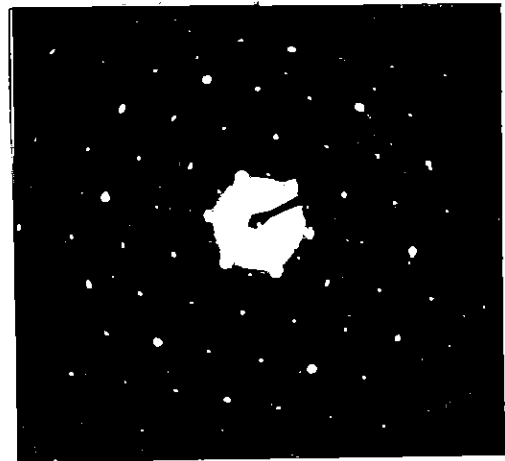
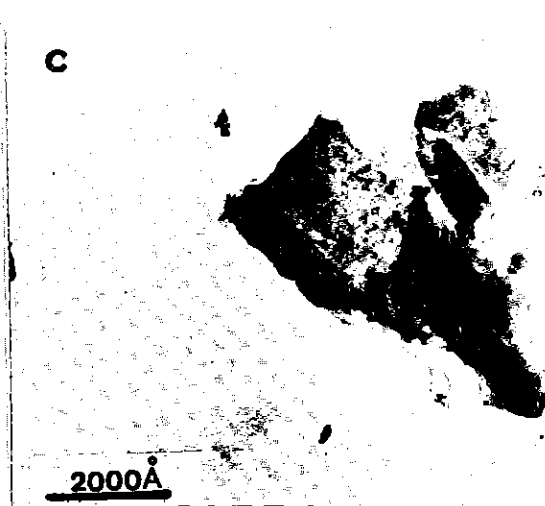
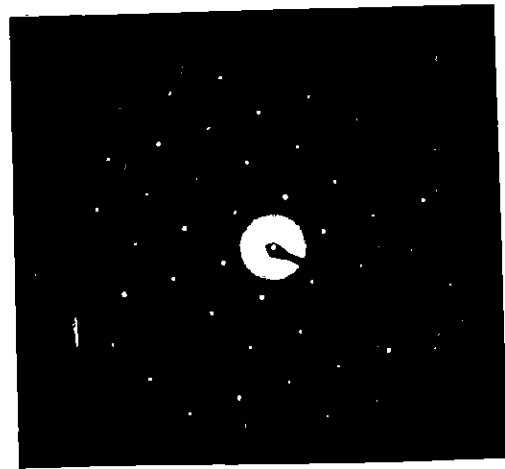
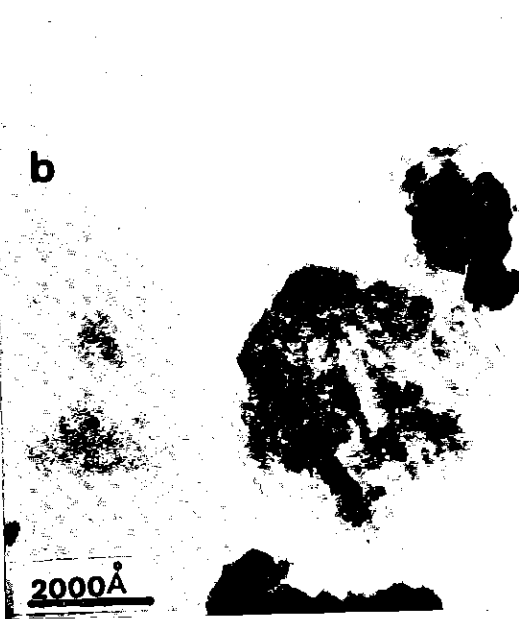
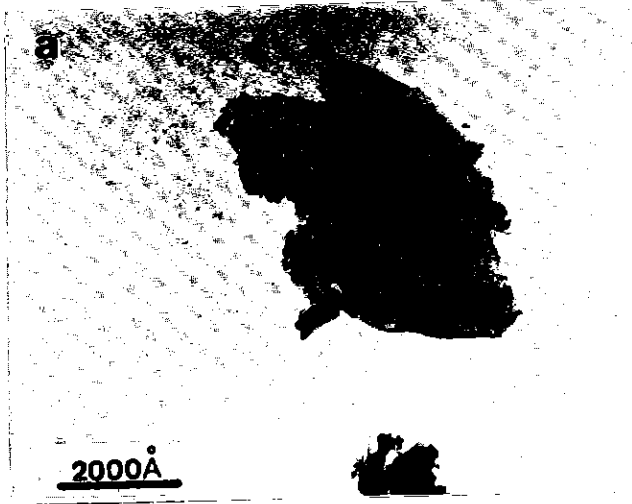


Planche 10

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DOUCE

DONNEES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Après quinze jours (a) :

La surface est recouverte uniformément de petits granules.

Après un mois(b et c) :

Vue générale (b). Sur une zone qui est certainement la plus proche du verre (ou le verre lui-même), on note le développement de la couche granuleuse observée à quinze jours. Les granules sont bien coalescents (c). En bas de la photo (flèche), une particule lamellaire se développe : compte-tenu des autres données microscopiques, cette particule est identifiée à une sépiolite.

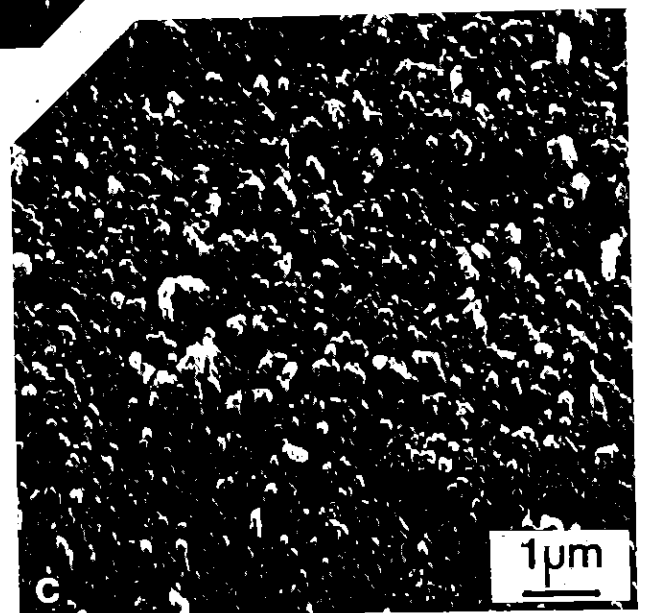
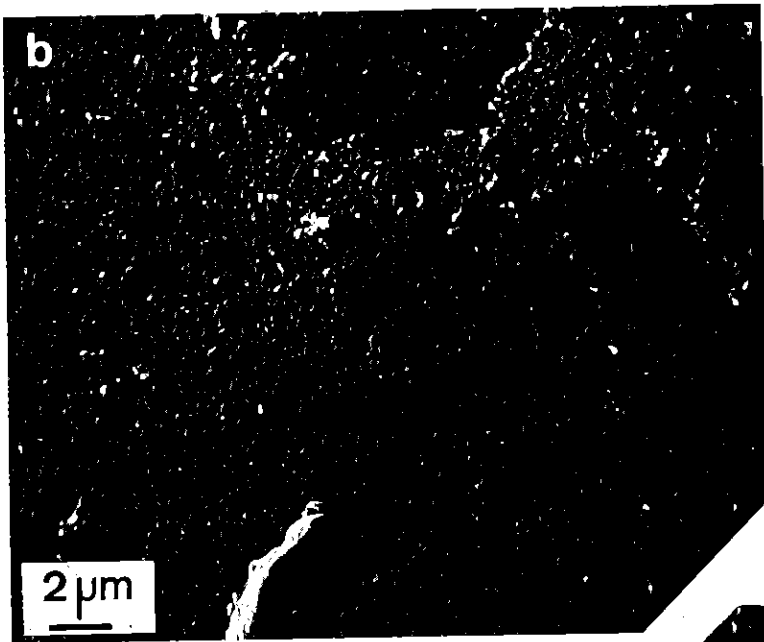
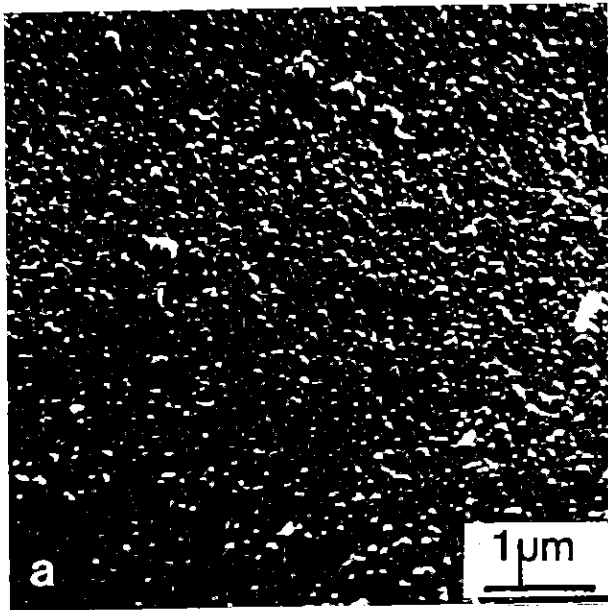


Planche 11

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DOUCE EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Particules déposées sur grille :

- a - Globules de ferrihydrite (1) associés à un dépôt plus siliceux (2)
- b - Alignement de particules très calciques non identifiées

Coupe à l'ultramicrotome :

Sur la coupe, on remarquera que la pellicule d'altération est peu développée et très adhérente au verre. Cette correspond aux granules coalescents observés en morphologie. Par ailleurs, la coupe réalisée dans le verre ne révèle pas de microstructures qui pourraient influencer le mécanisme de l'altération.

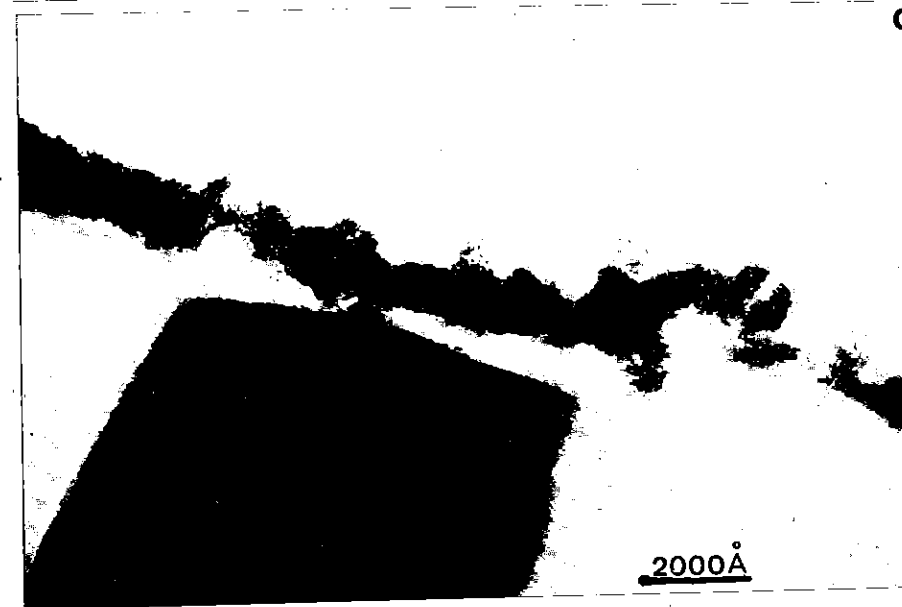
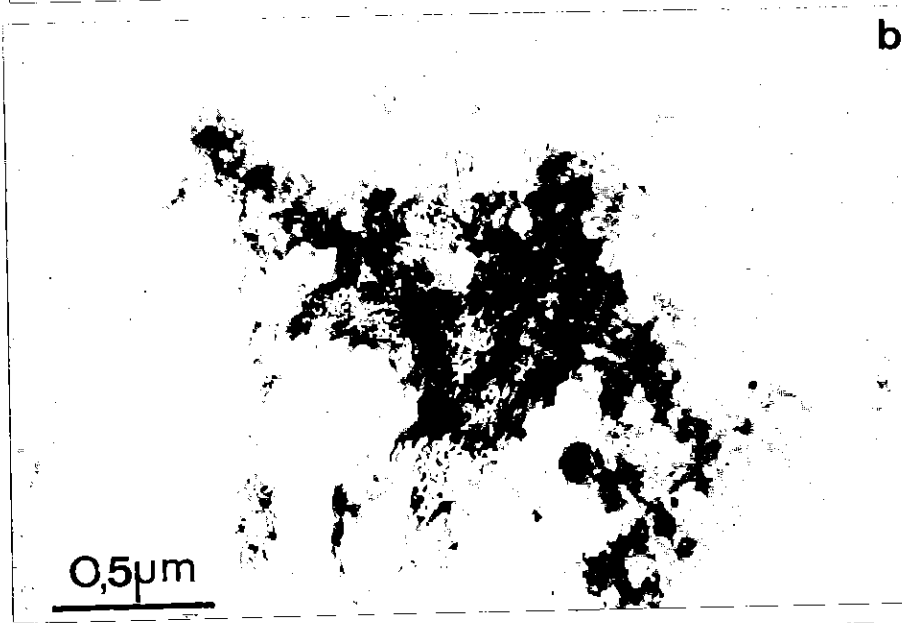
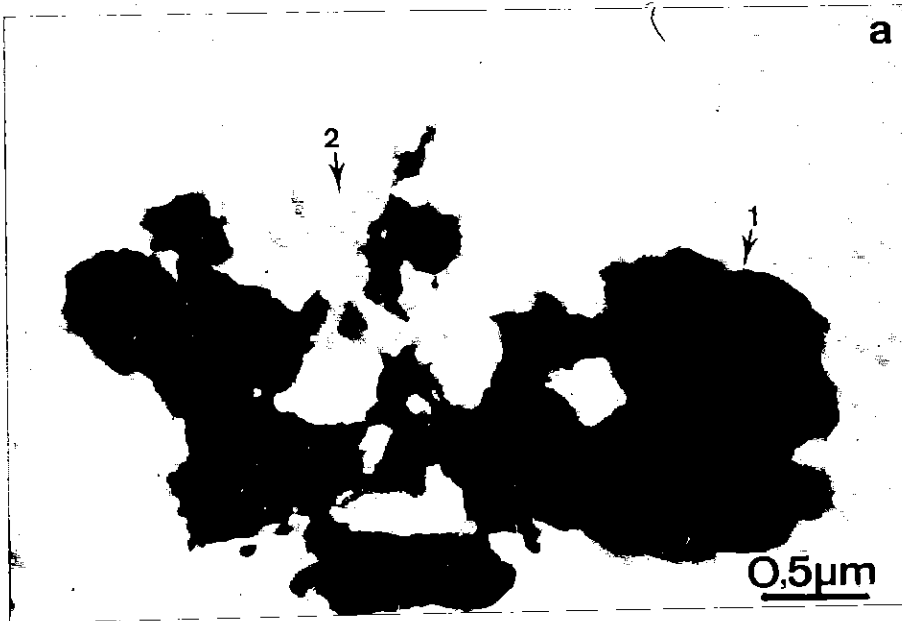


Planche 12

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DOUCE

DONNEES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

a - Aspect général après un mois d'altération

b - Aspect général après deux mois d'altération . La composition des globules n'a pas pu être déterminée.

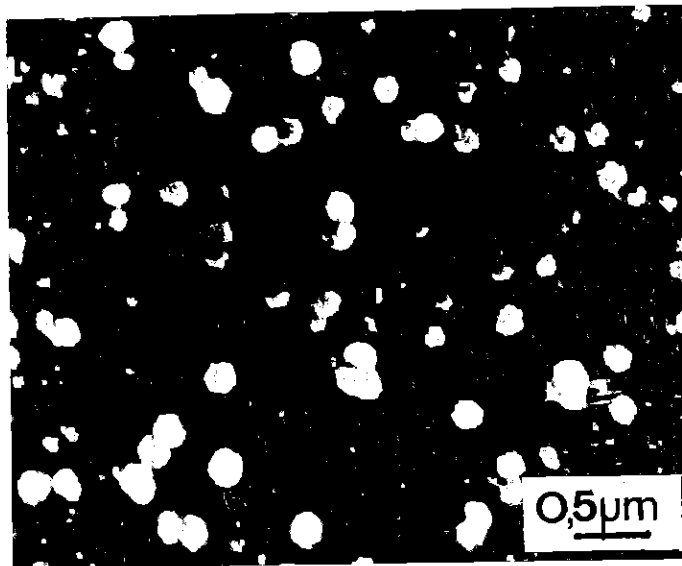
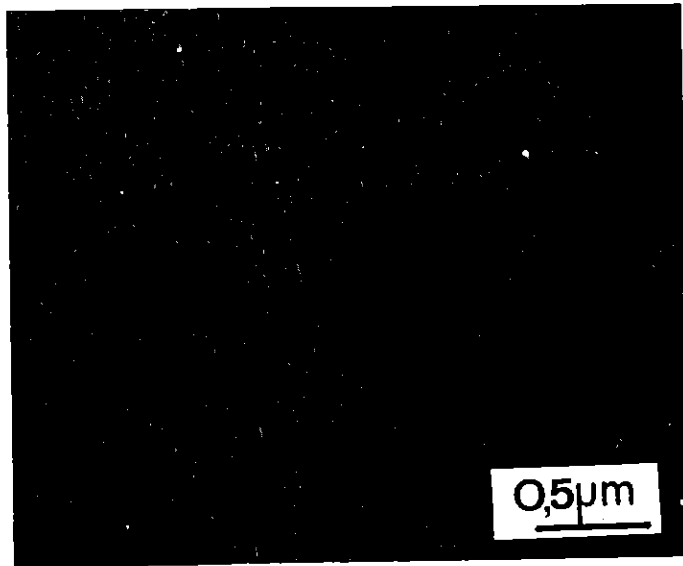


Planche 13

REACTION VERRE β_1 - EAU DE MER

ASPECTS MORPHOLOGIQUES OBSERVES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- a - Après un quart d'heure d'altération. A la surface du verre, on voit se développer des lamelles d'hydrotalcite.
- b - c - Le développement des lamelles d'hydrotalcite s'intensifie avec le temps d'altération (b, 48 heures) , pour devenir totalement recouvrant après 72 heures d'altération (c).
- d - e - Après un mois d'altération. Sous la couche de lamelles d'hydrotalcite, on note la présence de granules riches en fer et en silice (d). Les lamelles ont tendance à s'exfolier et à se transformer (e). Nous interprétons ce stade comme le début de la transformation hydrotalcite - serpentine.

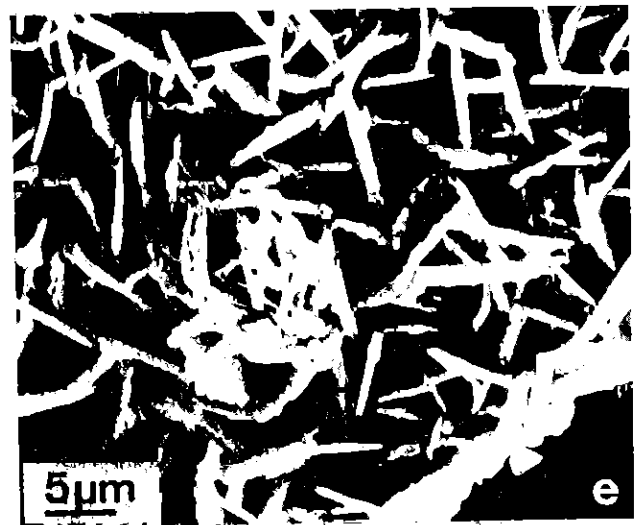
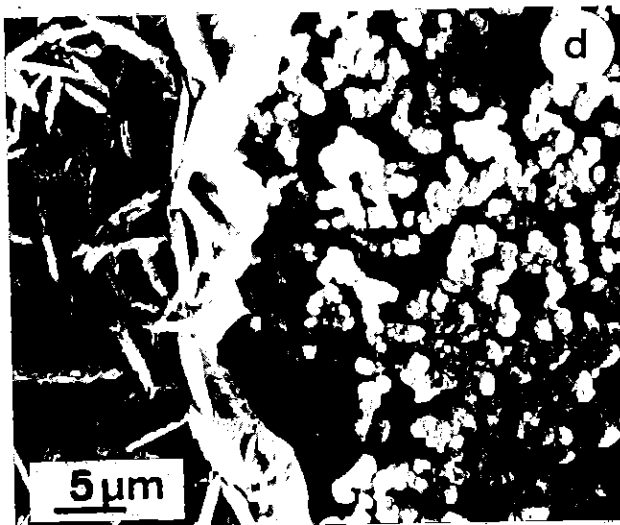
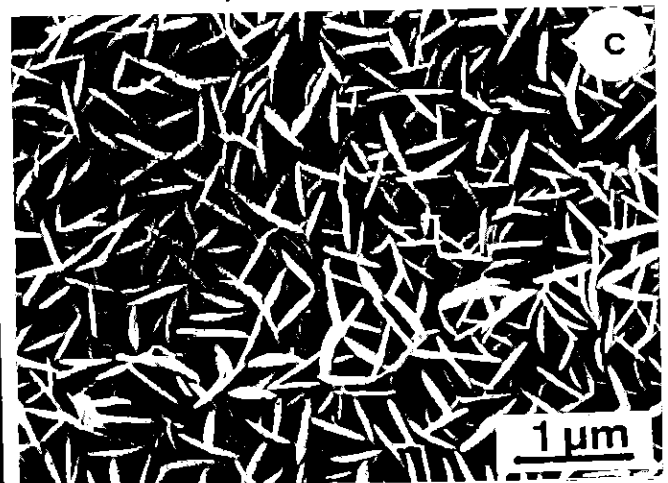
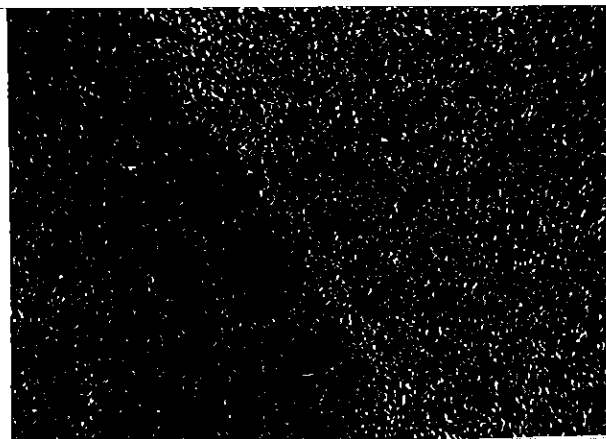
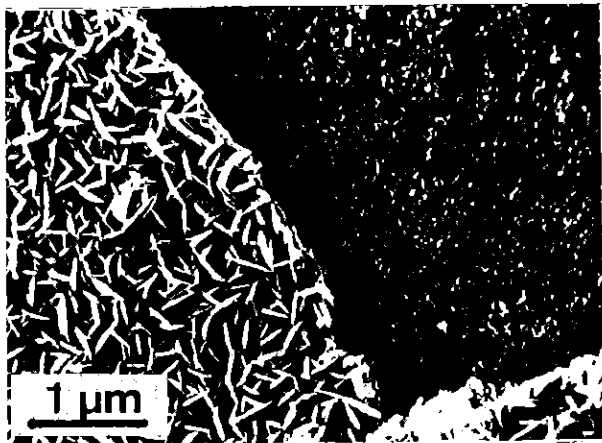


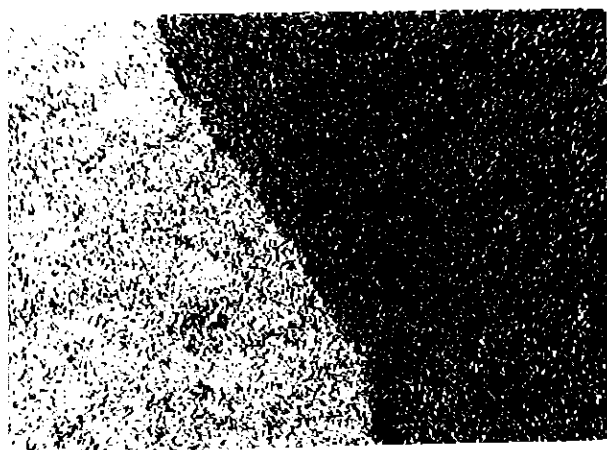
Planche 14

REACTION VERRE β_1 - EAU DE MER

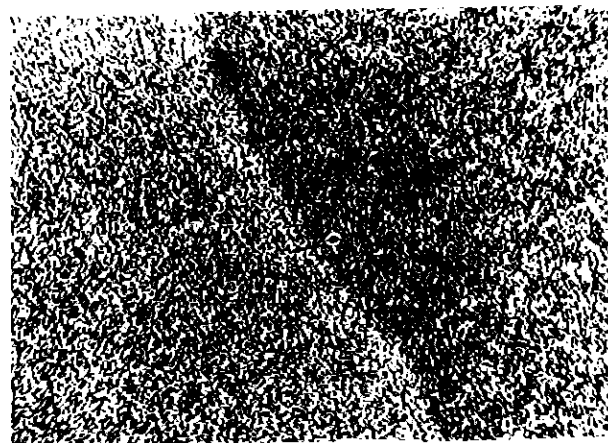
Morphologie et cartes de répartition chimique des éléments enregistrées sur la pellicule d'altération et le verre sous-jacent (échéance un mois). On notera que la couche de lamelles se caractérise par la présence de magnésium et d'aluminium.



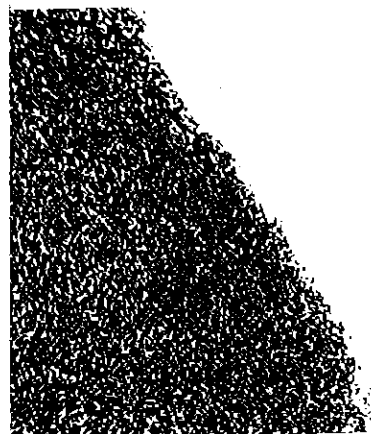
Fe



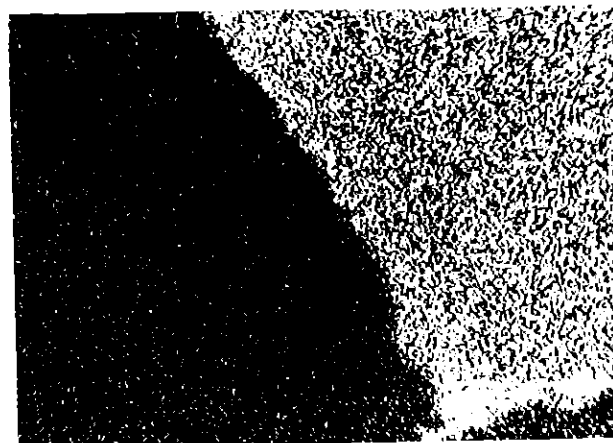
Mg



Al



Si



Ca

Planche 15

REACTION VERRE β_1 - EAU DE MER

ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA PELLICULE D'ALTERATION OBTENUS PAR
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE - (ECHEANCE HUIT MOIS)

a - Vue générale :

1 - partie interne la plus proche du verre.

2 - zone intermédiaire.

3 - partie externe.

b - c - Détails de la zone intermédiaire indiquant qu'elle se
constitue de particules sphériques (b) recouvertes de
lamelles pseudo-hexagonales plus ou moins bien développées
(c).

d - Vue latérale de la pellicule d'altération indiquant
un empilement feuilleté du dépôt.

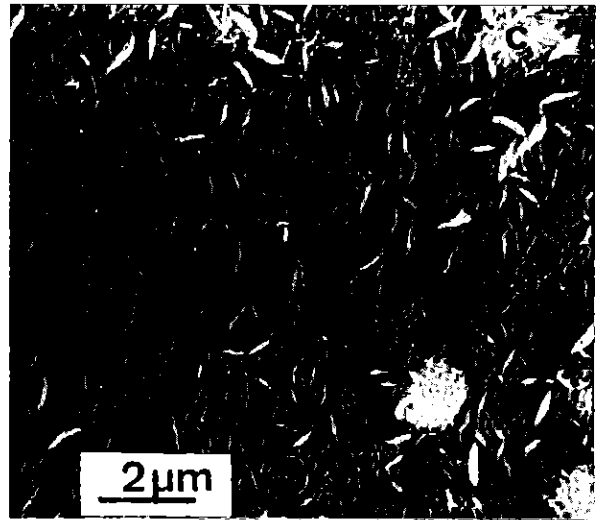
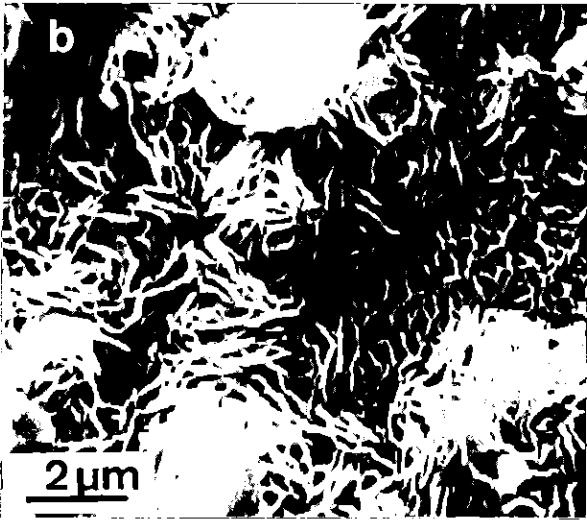
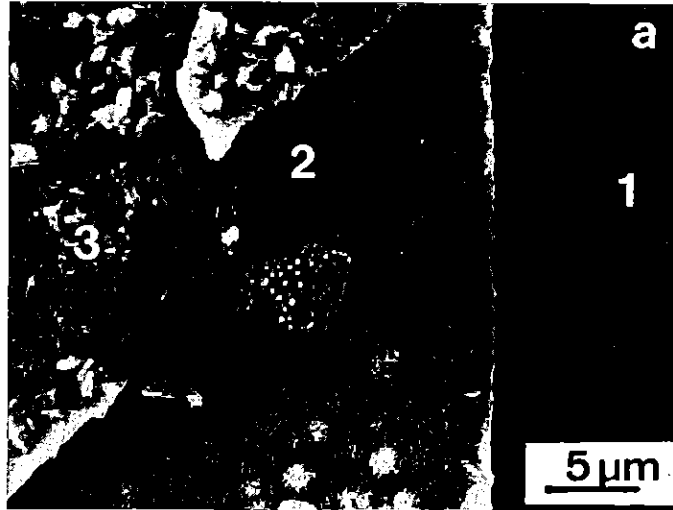


Planche 16

REACTION VERRE β_1 - EAU DE MER

EXAMEN SUR GRILLE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES
PARTICULES CONSTITUANT LA PELLICULE APRES CINQ MOIS D'ALTERATION

a - Lamelles d'hydrotalcite. A côté de ces particules, on
notera la présence de globules siliceux et ferrifères.

b - Serpentine alumineuse.

c - Berthiérine.

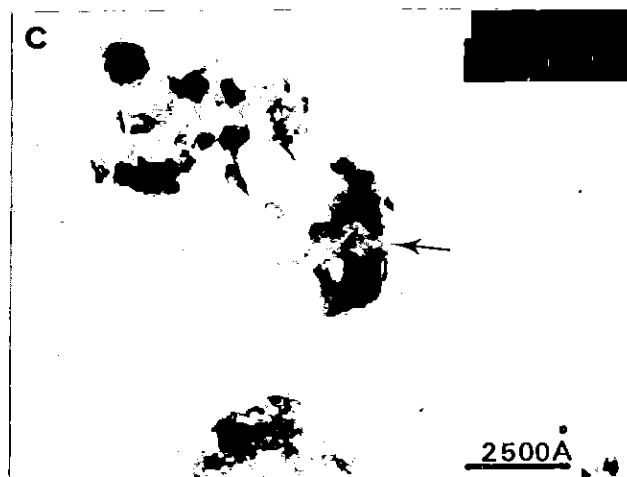
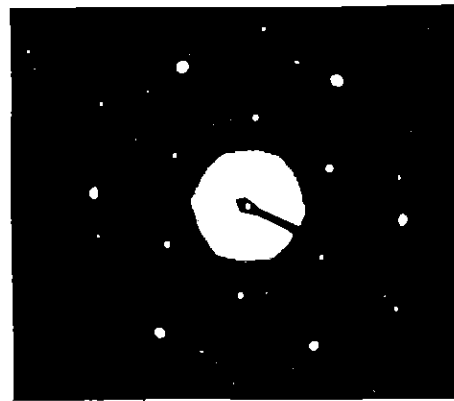
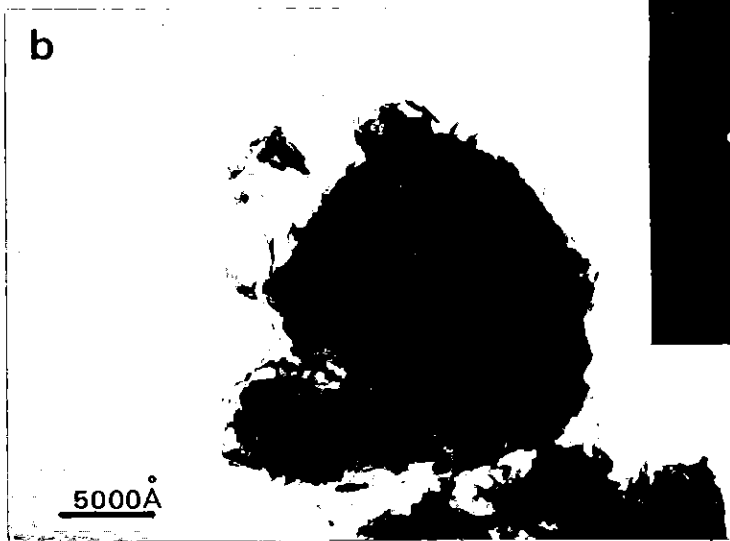
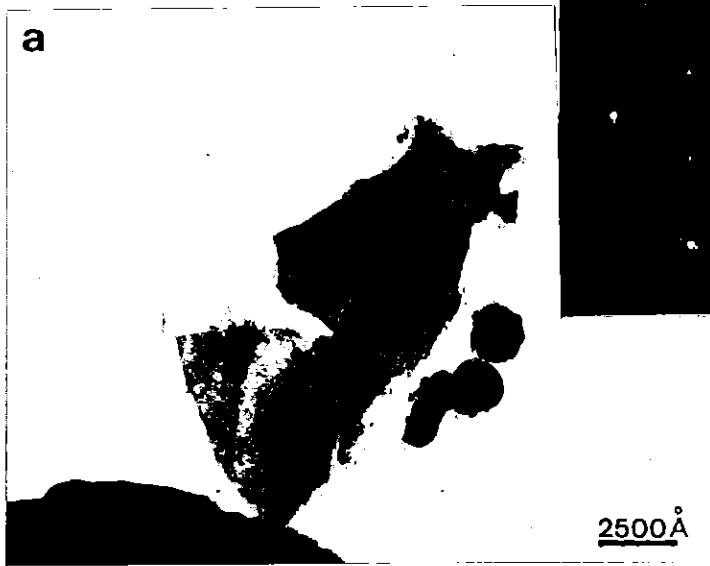


Planche 17

REACTION VERRE β_1 - EAU DE MER

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES PARTICULES
CONSTITUANT LA PELLICULE D'ALTERATION - (ECHEANCE HUIT MOIS)

a - Berthiérine.

b - Association de la serpentine (1) et de la smectite ? (2).

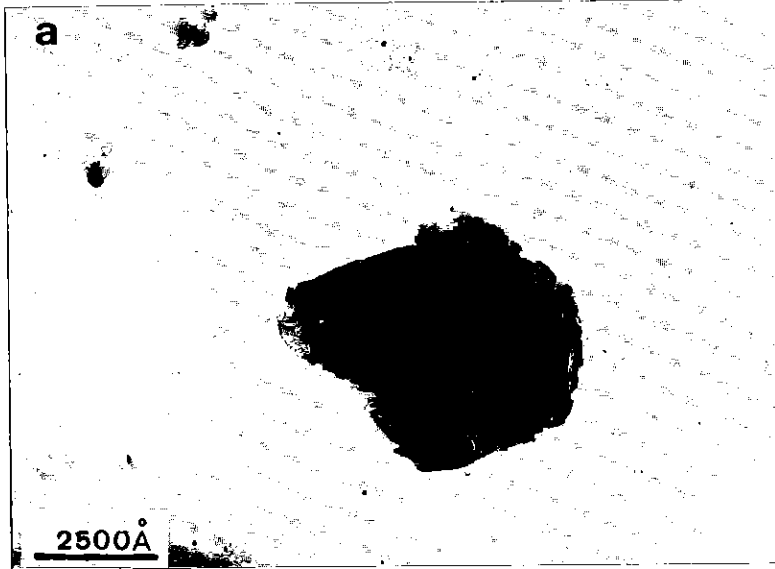


Planche 18

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE LA COUPE
ULTRAMINCE REALISEE DANS LA PELLICULE DEVELOPPEE A LA SURFACE
DU VERRE β_1 APRES HUIT MOIS D'ALTERATION DANS L'EAU DE MER

a - Vue générale. Les positions respectives du verre et de
la solution ont été représentées sur le cliché.

b - Détail de la zone fibreuse

c - Mélange de particules dans la zone intermédiaire. Du point
de vue microanalyse et microdiffraction électronique, ces
particules correspondent à l'hydrotalcite, la serpentine
alumineuse et la berthiérine.

d - Smectite ? située à l'extérieur de la pellicule d'altération,
au contact de l'eau de mer. Les grains noirs correspondent à
l'or ayant servi à la métallisation pour les observations
morphologiques.

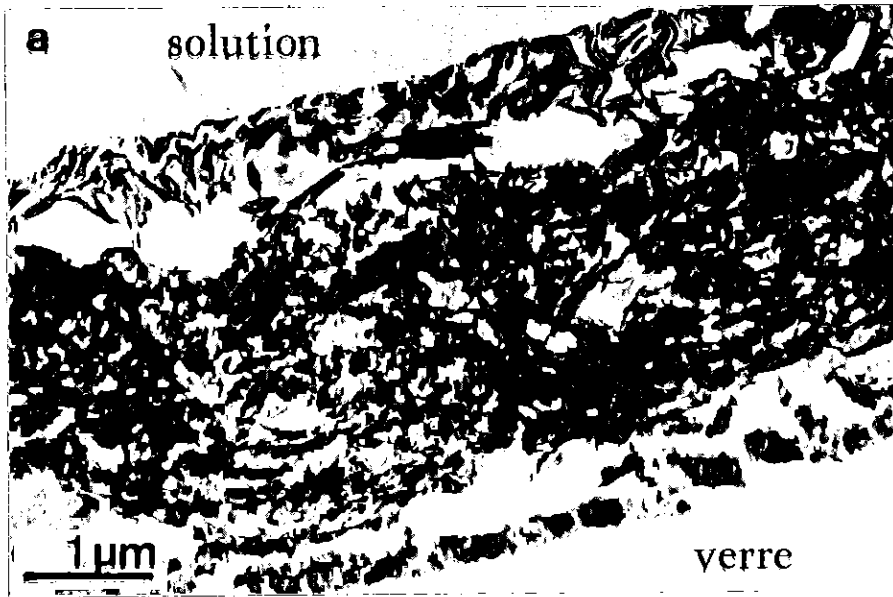


Planche 19

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DE MER ASPECTS MORPHOLOGIQUES OBSERVES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- a - Après deux heures d'interaction. Le précipité est constitué de lamelles bien développées ; il est totalement recouvrant.
- b - c - A l'échéance un mois, la pellicule d'altération comprend au moins deux générations de lamelles (b). Les lamelles les plus externes ont tendance à s'exfolier et à se colmater avec un dépôt diffus (c).
- d - La morphologie observée après deux mois d'altération montre deux parties bien distinctes :
- 1 - la pellicule d'altération, constituée de lamelles.
 - 2 - le verre sous-jacent présentant de belles cupules de dissolution. On remarque également des globules épars à la surface du verre.

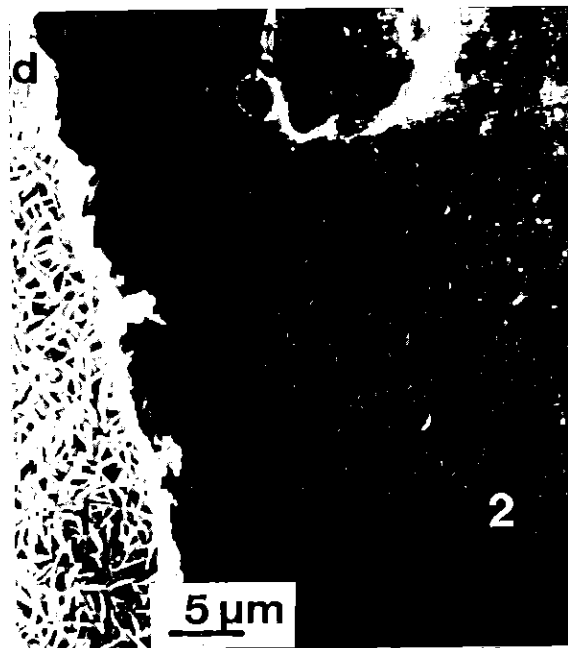
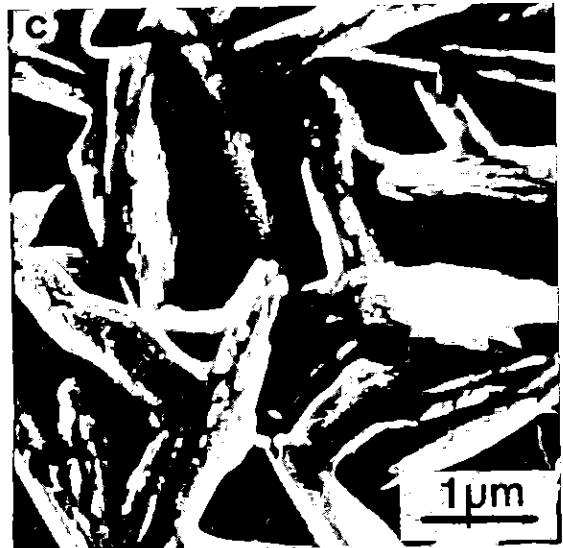
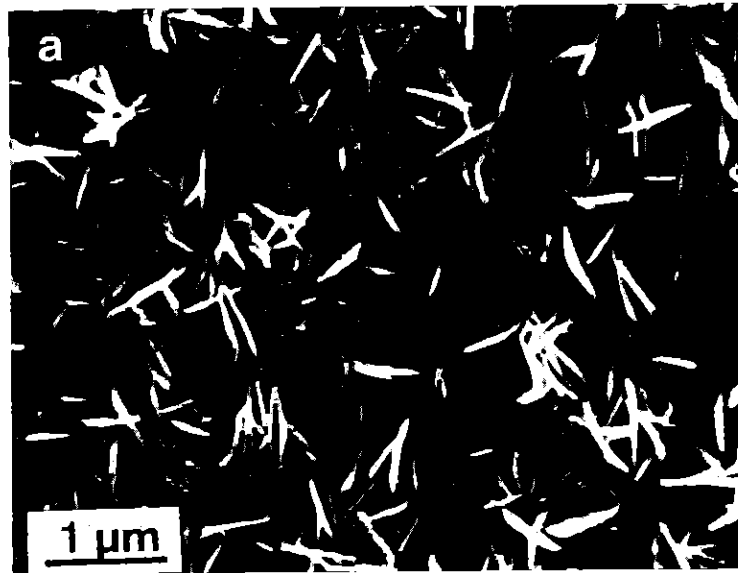


Planche 20

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DE MER

DONNEES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

a - A l'échéance trois mois, les lamelles externes sont recouvertes de globules comparables à un dépôt de silice amorphe observé par Arbey (1980).

Après cinq mois d'altération

b - On observe nettement deux types de lamelles ; des lamelles primaires ℓ_1 sur lesquelles se développent d'autres lamelles ℓ_2 .

c - Morphologie des globules situés entre la surface du verre et la base de la pellicule d'altération.

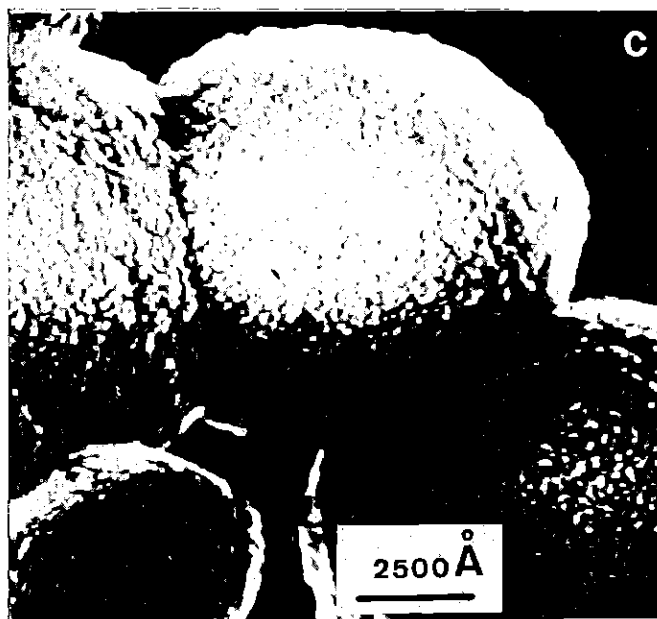
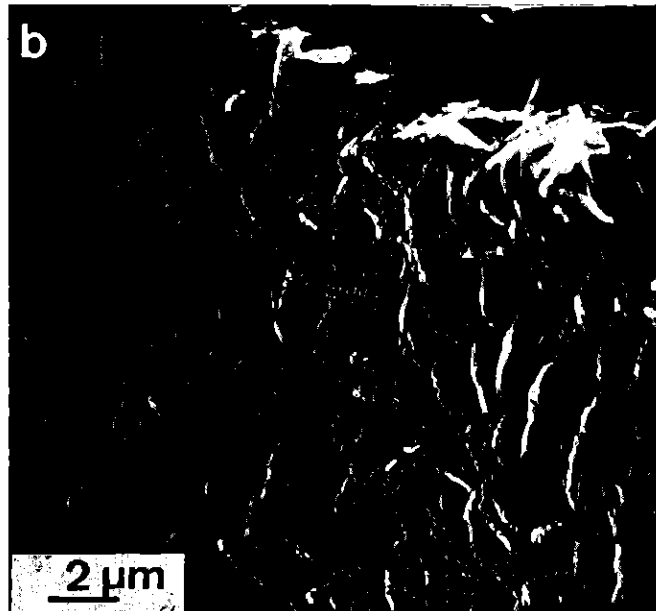
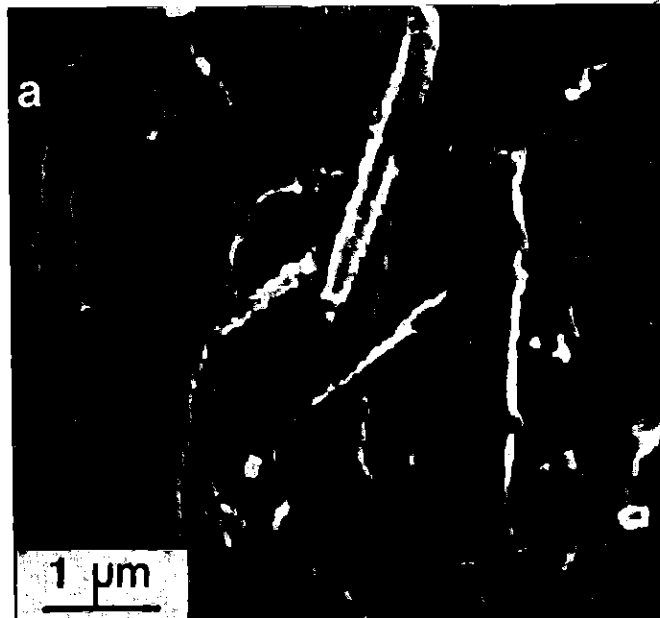


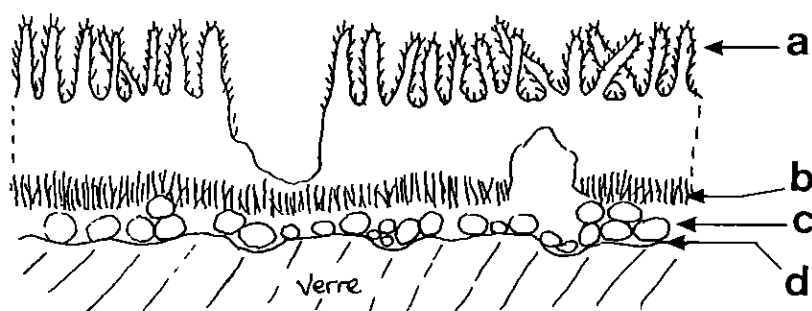
Planche 21

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DE MER

MORPHOLOGIES OBSERVEES SUR LES DIFFERENTES PARTIES DE LA PELLICULE

D'ALTERATION - EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les différents points d'observation sont représentés sur le schéma suivant:



- a - Détail des lamelles externes.
- b - Aspect de la couche interne.
- c - Agrandissement des globules qui se développent à la surface du verre, sous la pellicule d'altération.
- d - Vue générale de la surface du verre montrant des cupules de dissolution et quelques globules.

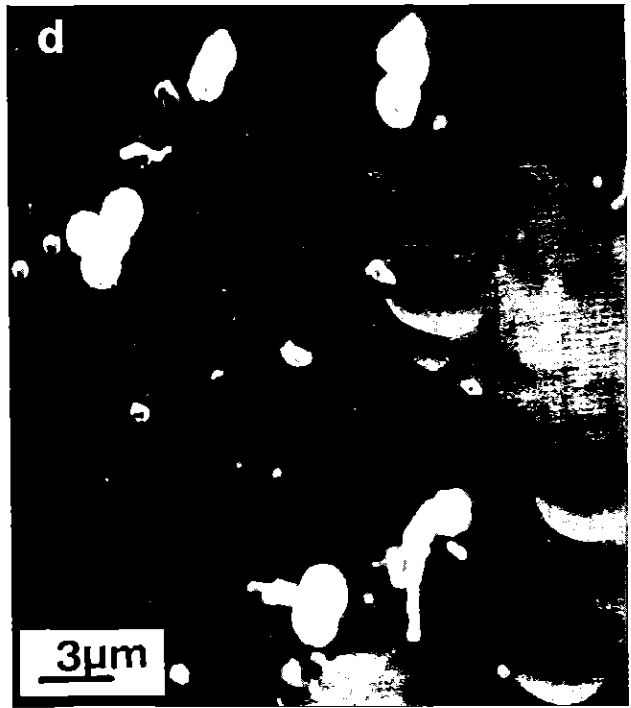
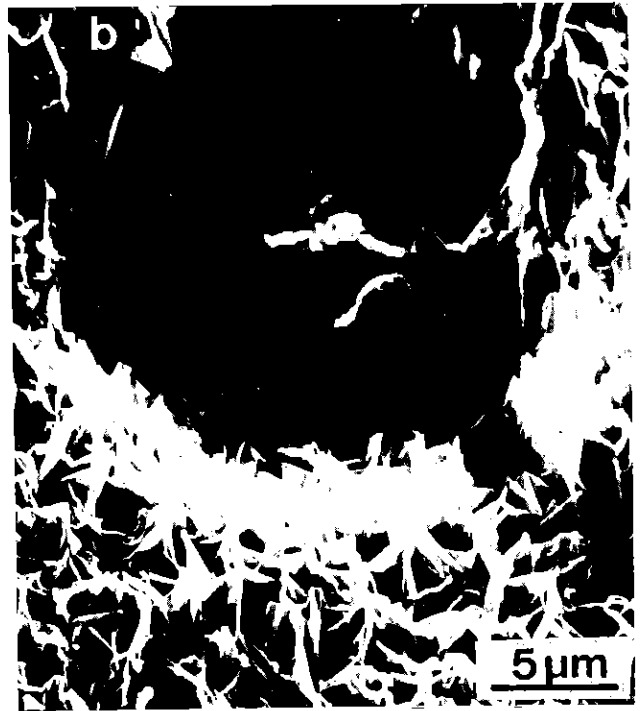


Planche 22

REACTION VERRE ANDESITIQUE - EAU DE MER
EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE QUELQUES PARTICULES
CONSTITUANT LA PELLICULE D'ALTERATION.

Après cinq mois d'altération

a - Hydrotalcite

b - Serpentine alumineuse

c - Berthiérine ?

Après neuf mois d'altération

d - Smectite

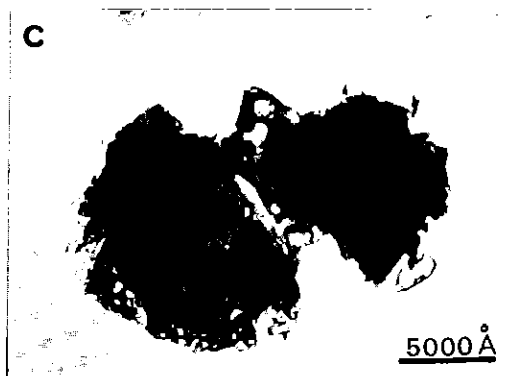
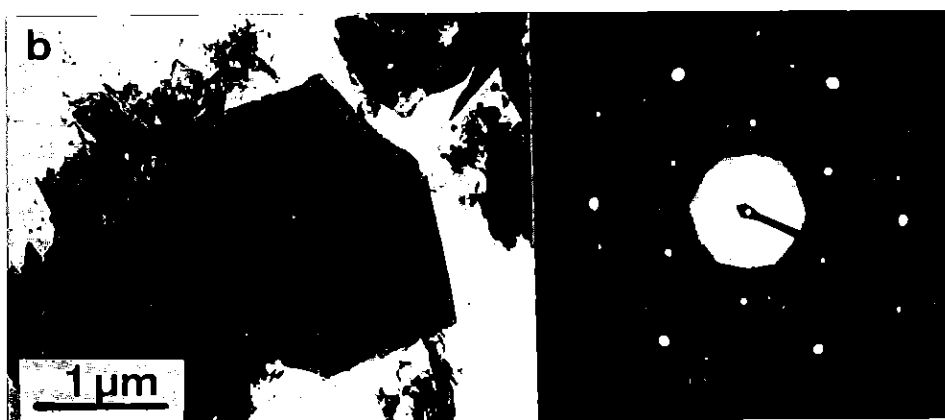
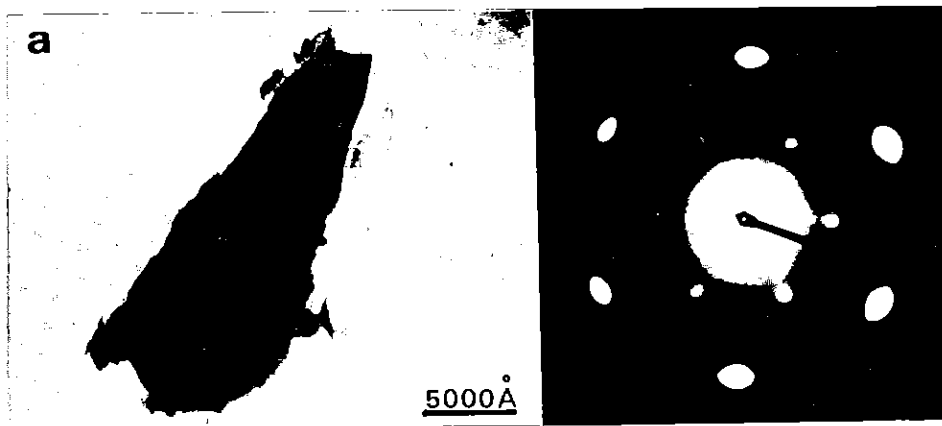


Planche 23

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE LA COUPE
ULTRAMINCE REALISEE DANS LA PELLICULE D'ALTERATION DEVELOPPEE
A LA SURFACE DU VERRE ANDESITIQUE APRES NEUF MOIS D'ALTERATION
DANS L'EAU DE MER

- a - Vue générale. L'emplacement du verre est proche du granule qui a été coupé, la solution étant à l'extrémité des lamelles.
- b - Détail d'un globule
- c - Hydrotalcite
- d - Section d'une lamelle à composition de serpentine (1), fournissant des diagrammes 00ℓ avec des équidistances à $7,14 \text{ \AA}$. La partie tout à fait externe de cette lamelle a une composition de smectite et ne fournit pas de microdiffraction (2)

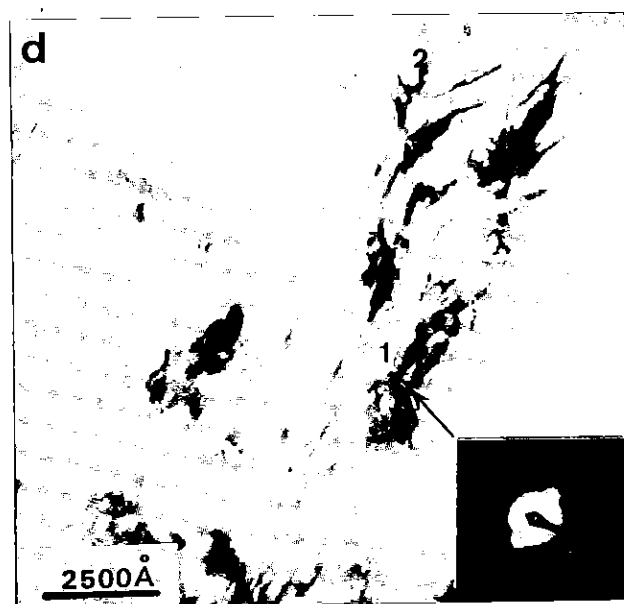
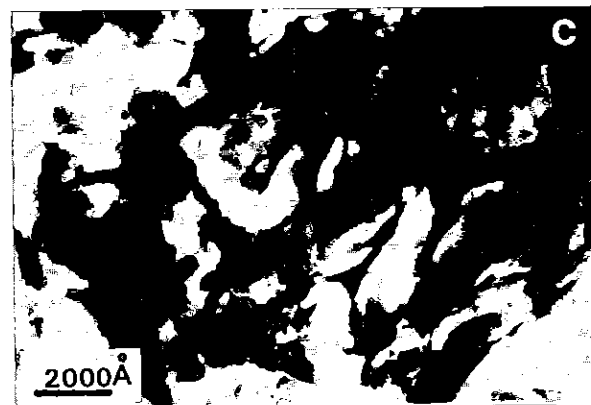
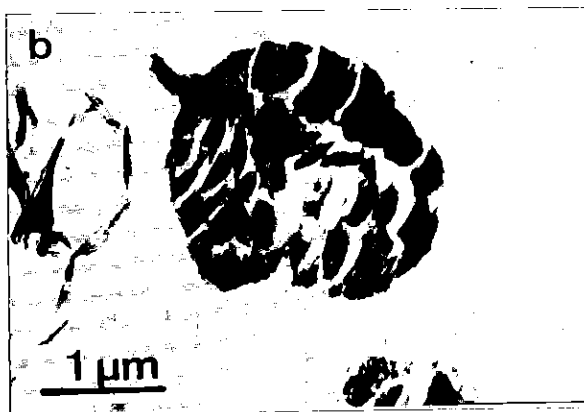
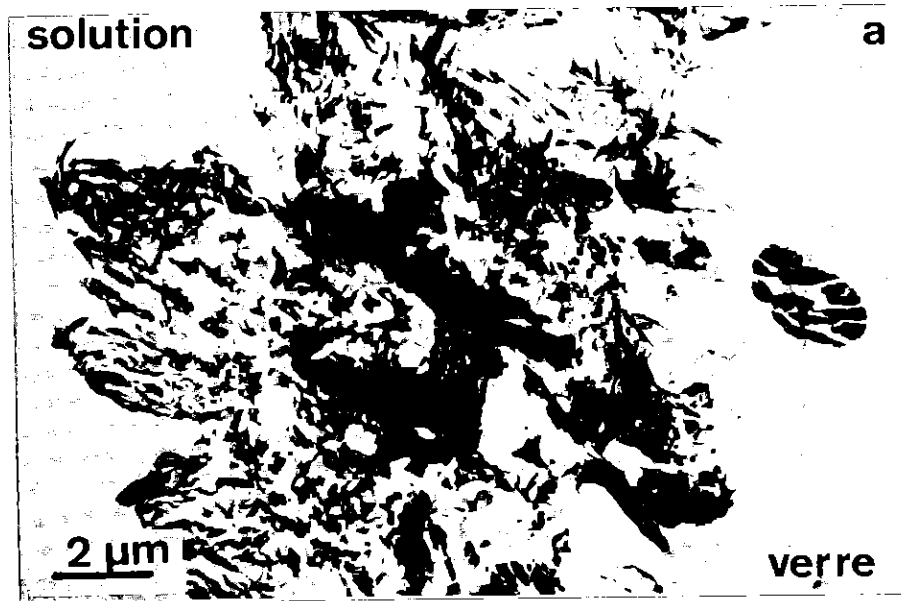


Planche 24

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER
MORPHOLOGIES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- a - b - Au début de l'interaction, les études morphologiques montrent de très fines lamelles (a) qui deviennent totalement recouvrantes et bien développées après une heure (b).
- c - A l'échéance 24 heures, on note la croissance de brucite à faciès caractéristiques de plaquettes pseudo-hexagonales.

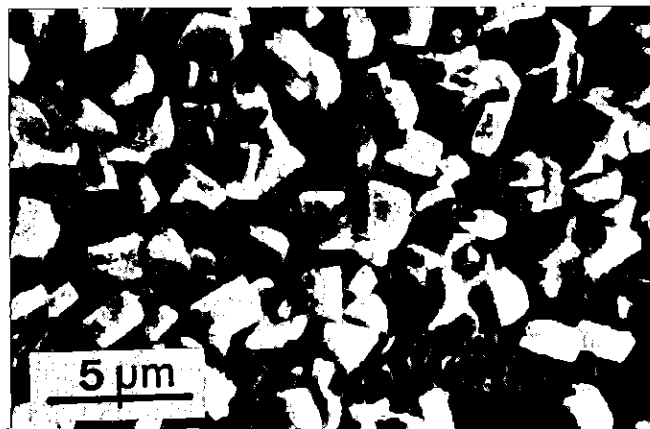
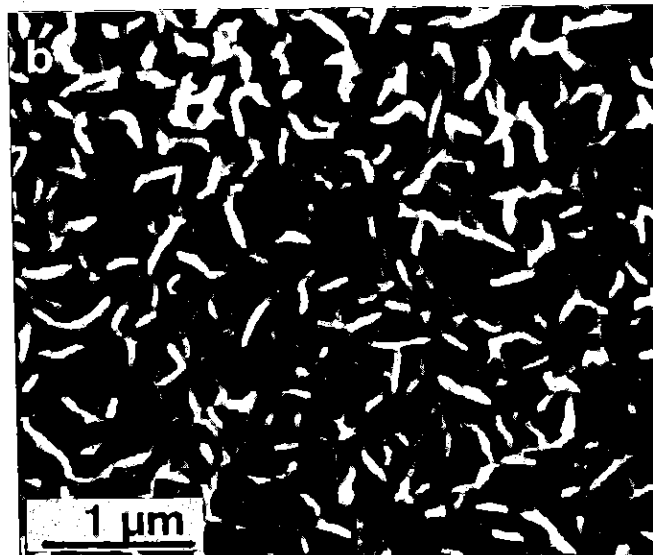
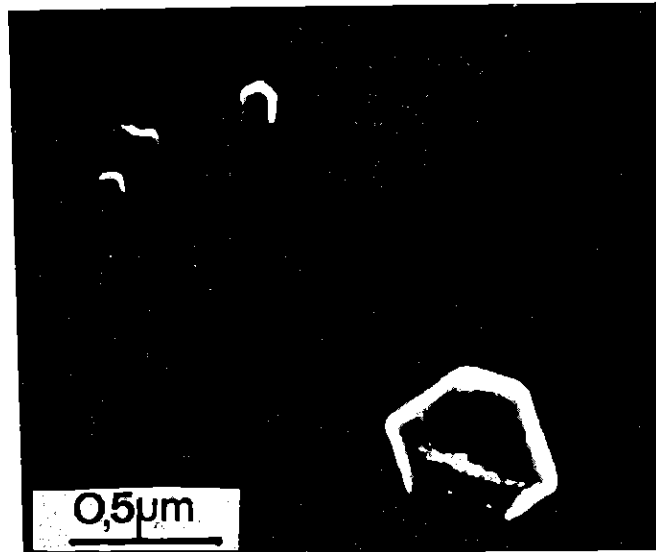


Planche 25

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER

ETUDES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- a - Une couche globuleuse de nature siliceuse recouvre entièrement la surface de la pellicule externe après 72 heures d'altération.

- b - Sur la couche précédemment décrite, on note à huit jours la croissance de lamelles hexagonales.

- c - Après deux mois d'altération, les lamelles sont recouvertes d'un dépôt qui leur confère des contours plus ou moins diffus.

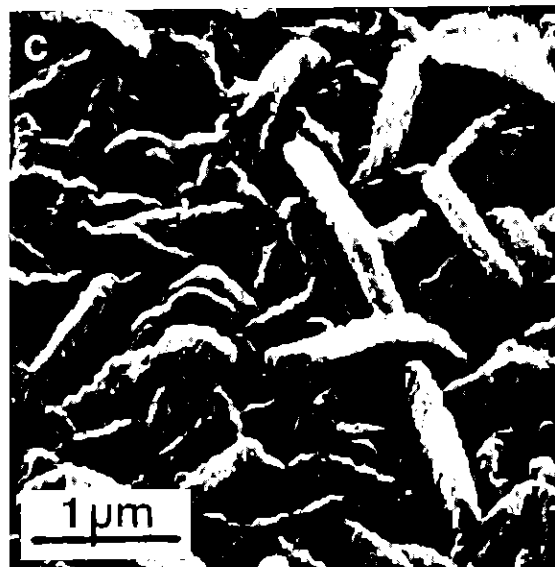
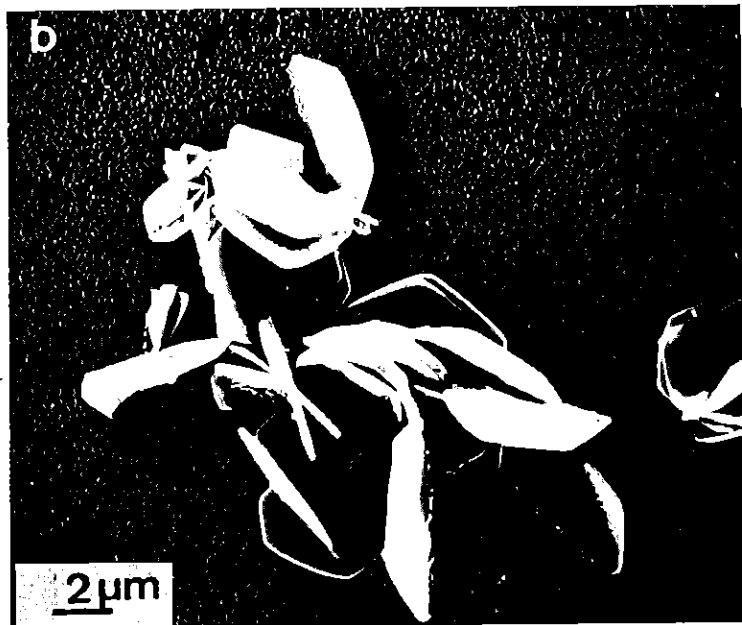
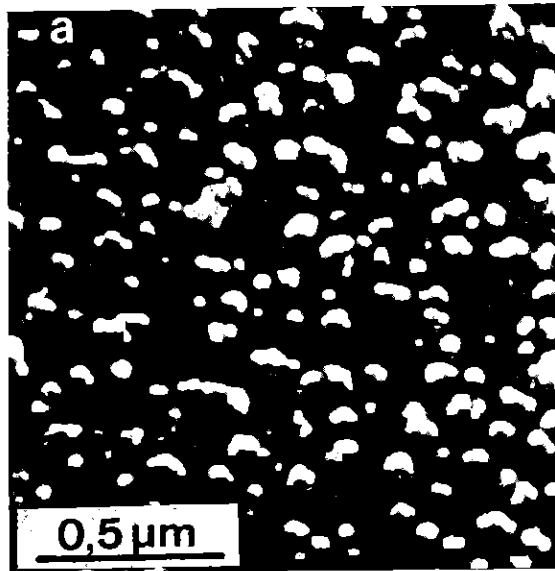


Planche 26

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER

ASPECTS MORPHOLOGIQUES OBSERVES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Après trois mois d'altération

- a - Deux générations de lamelles sont nettement observables dans la partie externe de la pellicule d'altération : des lamelles primaires (l_1) bien développées sur la tranche desquelles vient se développer un fin réseau de lamelles secondaires (l_2).

Après cinq mois d'altération

- b - Détail des cristaux de brugnatellite alumineuse
- c - Lamelles très fines de composition smectitique
- d - Morphologie montrant le développement de fines lamelles sur la tranche de lamelles primaires.

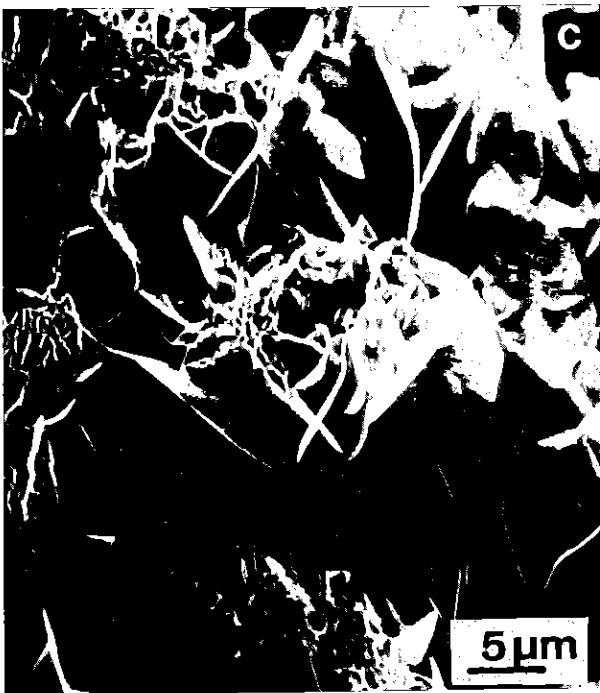
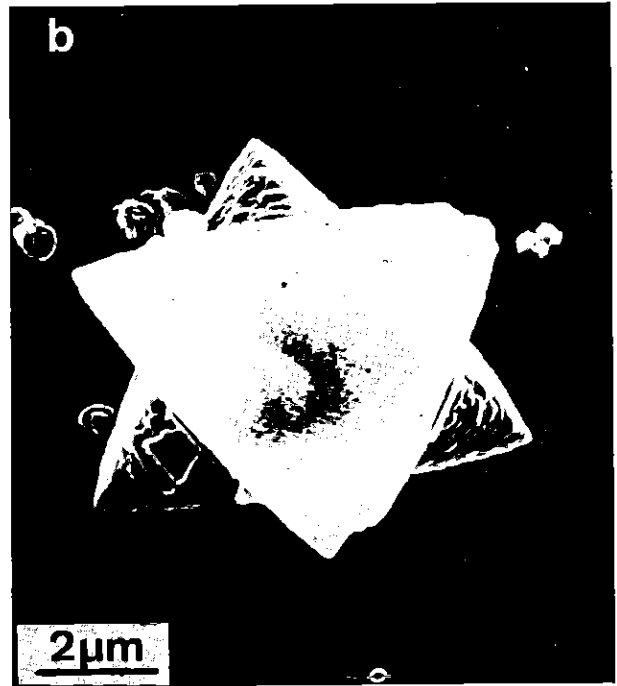


Planche 27

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES PARTICULES CONSTITUANT LA PELLICULE APRES CINQ MOIS D'ALTERATION.

a - Hydrotalcite

b - Serpentine alumineuse

c - Smectite

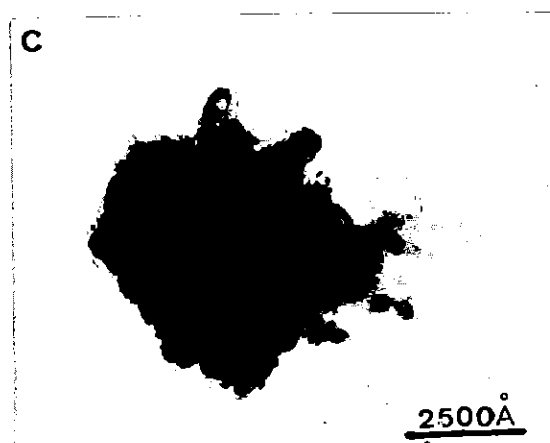


Planche 28

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER

ETUDES MORPHOLOGIQUES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

ECHEANCE NEUF MOIS

- a - Vue générale de la surface externe de la pellicule d'altération
- b - Détail des lamelles montrant les deux générations de lamelles,
avec, en particulier, le développement des lamelles secondaires.
- c - Morphologie des globules

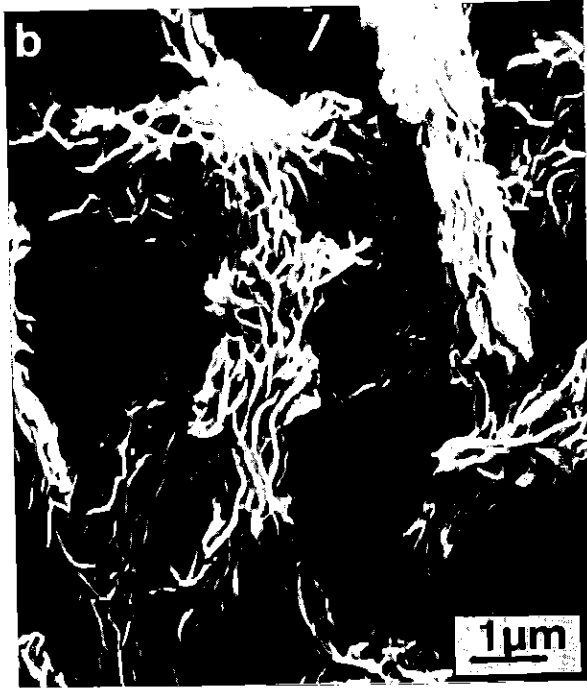


Planche 29

REACTION VERRE RHYOLITIQUE - EAU DE MER

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES PARTICULES

DEPOSEES SUR GRILLE - ALTERATION PENDANT NEUF MOIS

a - Berthiérine ?

b - Serpentine alumineuse

c - Smectite

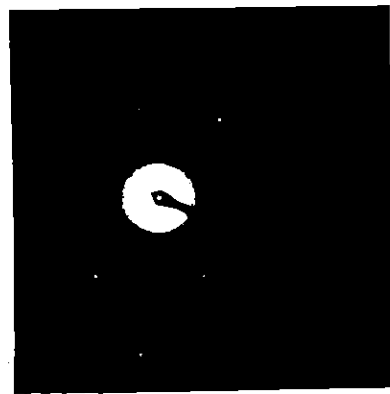
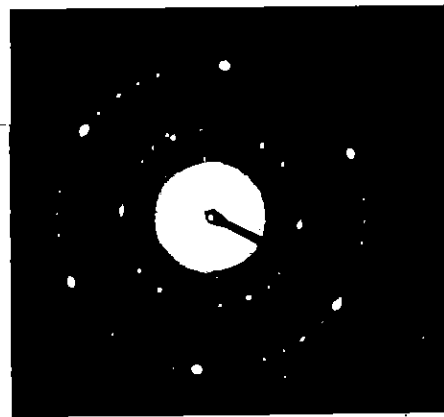
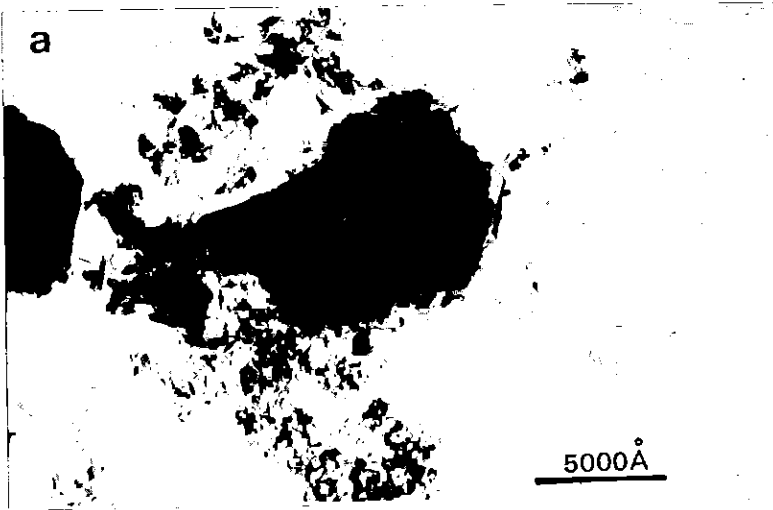


Planche 30

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE LA COUPE
ULTRAMINCE REALISEE DANS LA PELLICULE D'ALTERATION DEVELOPPEE
A LA SURFACE DU VERRE RHYOLITIQUE APRES NEUF MOIS D'INTERACTION
DANS L'EAU DE MER

a - Vue générale montrant essentiellement que la pellicule
d'altération se compose en majorité de lamelles vues ici
sur la tranche.

b - Détail d'un globule

c - Fines lamelles de smectite à l'intérieur du profil.

d - Coupe réalisée dans les lamelles externes : le coeur des
lamelles est constitué de serpentine alumineuse et les
extrêmités de smectite.

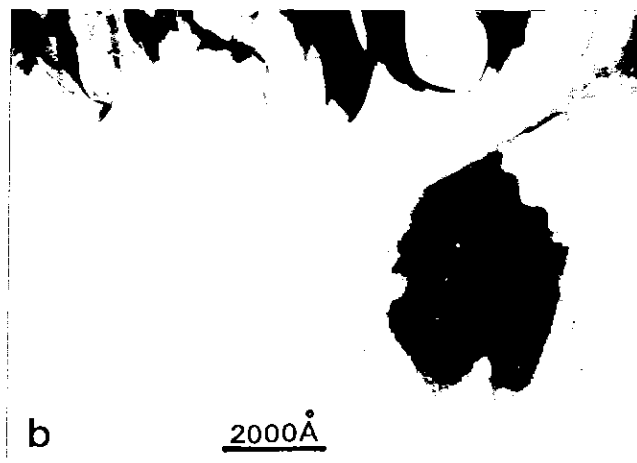
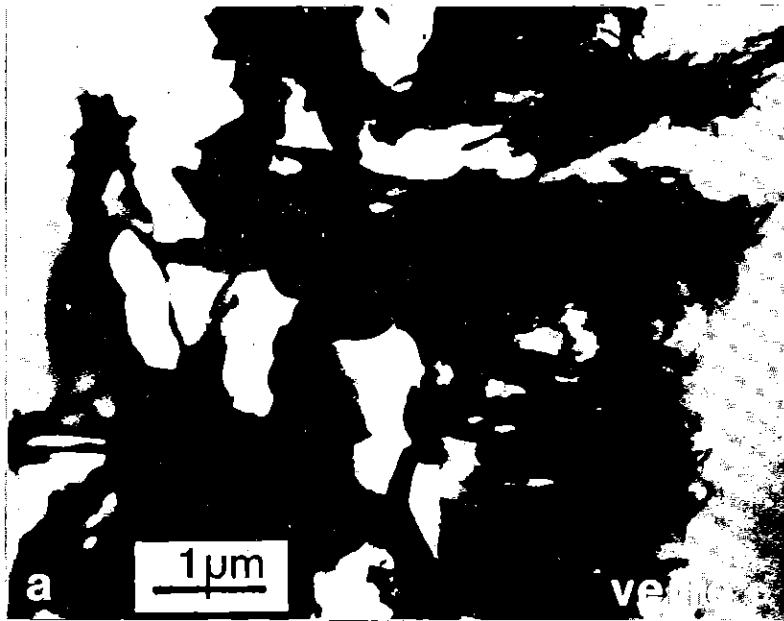


Planche 31

EXAMEN EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DES COUPES
ULTRAMINCES REALISEES DANS LES PELLICULES DEVELOPPES A LA
SURFACE DU VERRE β_1 APRES ALTERATION DANS UNE EAU DE MER CON-
TENANT DU NICKEL

Après un mois d'altération

a - Vue générale montrant que la pellicule d'altération se compose de deux parties : des globules ferrifères en position interne et des lamelles d'hydrotalcite nickelifère.

b - Détail d'un globule ferrifère

Après deux mois d'altération

c - Détail de la zone fibreuse interne. On remarquera l'analogie de structure avec la zone fibreuse observée dans la pellicule développée sur le même verre après huit mois d'altération dans une eau de mer "normale" (cf Planche 18)

