



**HAL**  
open science

# Modélisation géochimique des interactions fluides-roches et du comportement de l'uranium : application à des paléo-altérations hydrothermales, et à l'environnement des sites miniers

Alain Guerci

► **To cite this version:**

Alain Guerci. Modélisation géochimique des interactions fluides-roches et du comportement de l'uranium : application à des paléo-altérations hydrothermales, et à l'environnement des sites miniers. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998. Français. NNT : 1998INPL035N . tel-01750787

**HAL Id: tel-01750787**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750787>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360043434

98INPL 035N

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

CREGU et UMR 7566 - G2R GÉOLOGIE  
ET GESTION DES RESSOURCES  
MINÉRALES ET ÉNERGÉTIQUES

[M] 1998 GUERCI A.

## THÈSE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L. en "GÉOSCIENCES ET MATIÈRES PREMIÈRES"

par

**Alain GUERCI**

# MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE DES INTERACTIONS FLUIDES-ROCHES ET DU COMPORTEMENT DE L'URANIUM: APPLICATION À DES PALÉO-ALTÉRATIONS HYDROTHERMALES, ET À L'ENVIRONNEMENT DES SITES MINIERS.

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

Soutenue publiquement, le mercredi 27 mai 1998 devant le Jury:

**MM. B. POTY**, Directeur de recherches au CNRS  
**M. CATHELINÉAU**, Directeur de recherches au CNRS  
**B. FRITZ**, Directeur de recherches au CNRS  
**B. MOINE**, Directeur de recherches au CNRS  
**J-L. BALLÉRY**, Ingénieur CEA  
**D. BANKS**, Maître de conférence  
**J. DUBESSY**, Directeur de recherches au CNRS

Président  
Directeur de Thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur





## Avant-propos

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma reconnaissance à tout ceux qui ont contribué à son élaboration. Je remercie en premier lieu Monsieur Bernard Poty qui a mis à ma disposition l'infrastructure et les moyens du CREGU qu'il dirigeait lorsque j'ai commencé ma thèse. Je le remercie également d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je souhaite également exprimer toute ma reconnaissance à Michel Cathelineau, mon directeur de thèse qui m'a accueilli dans son équipe. Il a su me guider dans mes travaux, me permettant de bénéficier de son expérience et de ses compétences dans le domaine de la recherche scientifique, et m'a soutenu jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie la COGEMA, en particulier MM. F. Ruhlmann et J.P. Pfiffelmann (Service d'Environnement des sites (SES) de COGEMA), qui ont soutenu les travaux sur le comportement des résidus à travers les programmes annuels du CREGU, d'avoir permis les échantillonnages des sites miniers. Je remercie également pour leur aide technique et scientifique MM. P. Crochon, J.L. Nolf, B. Covez, et G. Milville.

Le CEA , en particulier Mr. J.L. Ballery, a soutenu depuis le début de la thèse les efforts de modélisation de la formation des gisements d'uranium. Je le remercie d'avoir accepté d'évaluer mon manuscrit.

Je remercie également MM. B. Fritz, B. Moine, J. Dubessy et D. Banks d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

A. Komninou, forte de son expérience en modélisation géochimique, m'a été d'une aide très précieuse, lors de mon séjour à l'université de Leeds dans le cadre du programmes CCE JOULE II, mené par B. Yardley (Univ. de Leeds), que je remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je suis également très reconnaissant à Martin Canals qui m'a consacré, avec la bonne humeur qui le caractérise, de nombreuses heures à résoudre les problèmes informatiques qui ont tentés d'entraver la bonne marche de ce travail. Ces heures passées ne l'ont pas été en pure perte car elles ont notamment permis de gagner au final beaucoup de temps de calcul, ce qui est très appréciable pour le modélisateur géochimiste.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble du personnel travaillant au CREGU dont les compétences et la sympathie m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions.

Pour finir, j'aimerais remercier mon épouse, Christel, pour son soutien et la patience dont elle a fait preuve, ainsi que mon fils Martin, face à mon manque de disponibilité pendant la période de rédaction. Je leur dédie ce mémoire ainsi qu'à ma fille Amélie qui est née un mois après la soutenance, mes parents, l'ensemble de ma famille et mes amis.



# Table des matières

AVANT-PROPOS .....	3
TABLE DES MATIERES .....	5
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
<b>II. METHODOLOGIE.....</b>	<b>25</b>
A. INTRODUCTION: GENERALITES SUR LES CODES DE CALCULS.....	25
1. <i>Origine des modèles</i> .....	25
2. <i>Les modèles d'étude statique</i> .....	26
3. <i>Les modèles d'étude dynamique</i> .....	26
B. IMPLANTATION DE LA VERSION STANDARD D'EQ3/6 AU CREGU .....	27
1. <i>Description du Code</i> .....	28
a) Les différents types de calculs réalisables.....	28
b) Architecture du code et flux de données.....	41
c) Les formalismes utilisés dans EQ3/6.....	43
d) Les améliorations de la version 7.2a.....	46
e) Les données thermodynamiques.....	48
2. <i>Validation</i> .....	52
a) Test de bon fonctionnement du code de calculs.....	53
b) Autres tests simples réalisés au CREGU.....	54
c) Travaux publiés faisant mention d'EQ3/6 appliqué à des systèmes géochimiques.....	60
3. <i>L'uranium dans EQ3/6</i> .....	67
a) Les données thermodynamiques des espèces uranifères.....	67
b) L'évolution des données de la version 6.0 à la version 7.2a.....	70
c) La spéciation de l'uranium avec EQ3NR .....	72
C. MISE EN PLACE D'UNE VERSION D'EQ3/6 INTEGRANT LES EFFETS DE HAUTES PRESSIONS .....	80
1. <i>Origine de cette version</i> .....	80
2. <i>Les modifications par rapport à la version standard</i> .....	80
3. <i>La construction des bases de données</i> .....	83
a) SUPCRT: l'outil de calcul des données thermodynamiques.....	83
b) Les données thermodynamiques.....	83
D. CONCLUSION .....	84
<b>III. DISSOLUTION DU QUARTZ (EPISYENITISATION) ET ALTERATION DES GRANITES.....</b>	<b>87</b>
A. UN EXEMPLE DE MIGRATION DES FLUIDES CRUSTAUX : LES FENTES ALPINES INTRAGRANITQUES .....	87
1. <i>Introduction</i> .....	87
2. <i>Contexte géologique</i> .....	88
3. <i>L'échantillonnage</i> .....	90
4. <i>Etude pétrographique (en coll. M. Ayt Ougougdal)</i> .....	90
5. <i>Géométrie des migrations de fluides</i> .....	93
6. <i>Les principales caractéristiques des fluides</i> .....	95
a) phase précoce: phase à quartz-chlorite- (adulaire-albite).....	95
b) (stade II) à améthyste/ankérite-phengite.....	98
7. <i>Conclusion</i> .....	99
B. LA MODELISATION DE LA FORMATION DES FENTES ALPINES INTRAGRANITQUES AVEC EQ3/6.....	100
1. <i>Les différentes étapes à simuler</i> .....	100
a) Le lessivage du quartz de la roche hôte (le granite).....	101
b) Néofonnations de minéraux dans le granite et les fentes.....	102
c) L'altération des paragenèses néoformées.....	102
d) Historique P-T et types de fluides impliqués dans les altérations.....	102
2. <i>Les besoins logiciels et les données connues à injecter dans les simulations</i> .....	103
a) Le code EQ3/6 à haute pression.....	103
b) L'introduction des données thermodynamiques de l'épidote (pistachite).....	104
c) Les caractéristiques du fluide utilisé.....	107
d) La composition du granite.....	108

3. Les simulations réalisées.....	108
a) Le lessivage du quartz.....	108
b) L'altération du granite en quartz-chlorite-albite-adulaire.....	114
c) L'altération de quartz-chlorite-adulaire en quartz(améthyste)-muscovite-ankérite.....	124
C. CONCLUSIONS.....	131
<b>IV. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DES GISEMENTS D'URANIUM DANS LES EPISYENITES.....</b>	<b>133</b>
A. INTRODUCTION.....	133
B. LA FORMATION DES GISEMENTS D'URANIUM DANS LES EPISYENITES.....	134
1. La phase d'épisyénitisation.....	136
2. L'argilisation et le dépôt des minéralisations uranifères.....	139
C. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE CE TYPE DE GISEMENT.....	140
1. Modélisation de la phase d'épisyénitisation.....	140
a) Altération du granite à 300°C.....	141
b) Refroidissement des solutions altérantes et altération du granite à 200°C.....	141
c) Résultats.....	142
2. Modélisation de la phase d'argilisation.....	142
a) Altération du granite à 150°C.....	143
b) Refroidissement des solutions altérantes et altération du granite à 60°C.....	143
c) Résultats.....	144
D. SIMULATIONS THERMODYNAMIQUES DU DEPOT DE L'URANIUM DANS LES EPISYENITES.....	144
1. Composition de la roche et des fluides utilisés.....	145
a) Les phases minérales.....	145
b) Les fluides.....	146
2. Les simulations réalisées.....	147
3. Les principaux résultats.....	149
a) Reproduction des altérations à illite-pechblende et à smectite-coffinite.....	149
b) Reproduction du dépôt de la Fluorine et de la Barytine.....	156
4. Interprétation.....	160
E. CONCLUSIONS.....	163
<b>V. ETUDE DES INTERACTIONS FLUIDES-MINERAUX AU SEIN DES VERSES A STERILES MINIERS ISSUS DE L'EXPLOITATION DE L'URANIUM.....</b>	<b>165</b>
A. INTRODUCTION.....	165
B. OBSERVATIONS ET ANALYSES DES PHASES SOLIDES.....	167
1. Description pétrographique.....	167
a) Méthodologie d'étude et techniques analytiques.....	167
b) Stériles miniers du site de l'Ecarpière.....	168
c) Stériles miniers du gisement de Lodève.....	175
2. Analyse des fluides percolant les stériles miniers.....	182
a) Méthodologie et techniques d'étude.....	182
b) Ecarpière.....	184
c) Lodève.....	188
C. EXPERIMENTATION: CINETIQUES DE MISE EN SOLUTION DES ELEMENTS DES STERILES.....	193
1. Objectif et protocole expérimental.....	193
2. Résultats expérimentaux.....	194
D. SIMULATIONS ET INTERPRETATIONS THERMODYNAMIQUES DES INTERACTIONS FLUIDES-MINERAUX DANS LES VERSES A STERILE.....	200
1. Calculs de spéciation-saturation.....	200
a) Résultats.....	200
b) Interprétation.....	217
2. Calculs de chemins réactionnels.....	218
a) Description des simulations réalisées.....	218
b) Résultats.....	220
E. ANALYSES COMBINEES DES FLUIDES DES SITES, DES FLUIDES EXPERIMENTAUX ET DES FLUIDES SIMULES.....	229
1. Le pH.....	229
2. Diagrammes binaires avec les teneurs en éléments majeurs des fluides.....	229
a) Ecarpière.....	229
b) Lodève.....	232

3. Diagrammes triangulaires avec les éléments majeurs des fluides.....	236
a) Ecarpière.....	236
b) Lodève.....	237
F. CONCLUSIONS.....	239
<b>VI. CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>243</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	249
ANNEXE 1: LISTE DES ESPECES DE LA BASE DE DONNEES D'EQ3/6 (DATA0.COM.R22A).....	257
ANNEXE 2: COMPOSITION ELEMENTAIRE DE FLUIDES EXPERIMENTAUX.....	273



## Liste des figures

FIGURE 1 : SOLUBILITE DE L'URANINITE ET SPECIATION DE U DANS L'EAU PURE A 25°C ET LOG FO <sub>2</sub> =-72.3 ...	30
FIGURE 2 : SOLUBILITE DE L'URANINITE ET SPECIATION DE U DANS L'EAU PURE A 200°C ET LOG FO <sub>2</sub> =-40.5 .	31
FIGURE 3 : SATURATION DE L'EAU DE LA VERSE A STERILE DE BERTHOLENE, CALCULEE PAR EQ3NR .....	33
FIGURE 4 : SPECIATION DE L'EAU DE LA VERSE A STERILE DE BERTHOLENE, CALCULEE PAR EQ3NR .....	34
FIGURE 5 : SIMULATION EQ6: GRANITE URANIFERE + EAU PURE A 120°C; EVOLUTION DE LA PHASE FLUIDE ..	39
FIGURE 6 : SIMULATION EQ6: GRANITE URANIFERE + EAU PURE A 120°C; EVOLUTION DES PHASES MINERALES	40
FIGURE 7 : LES FLUX DE DONNEES DANS EQ3/6. ....	42
FIGURE 8 : STRUCTURE TYPE D'UN FICHIER DE BASE DE DONNEES. ....	50
FIGURE 9: pH CALCULE PAR EQ3NR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS L'EAU PURE.....	55
FIGURE 10 : DIAGRAMME DE SILLEN D'UNE SOLUTION D'ACIDE CARBONIQUE CALCULE AVEC EQ3NR (BASE DE DONNEE COM); ΣCO <sub>2</sub> =0.01 MOL/KG, [NA <sup>+</sup> ]=[CL <sup>-</sup> ]=0.01 MOL/KG, T=25°C .....	56
FIGURE 11 : DIAGRAMME DE SILLEN D'UNE SOLUTION D'ACIDE CARBONIQUE 10 <sup>-2</sup> MOL/KG A 25°C D'APRES MICHARD (1989).....	56
FIGURE 12 : DIAGRAMME DE SILLEN POUR L'ACIDE CARBONIQUE, CALCULE AVEC EQ3NR, A L'EQUILIBRE AVEC UNE ATMOSPHERE OU P(CO <sub>2</sub> )=10 <sup>-3.5</sup> ATM; [NA <sup>+</sup> ]=[CL <sup>-</sup> ]=0.01 MOL/KG, T=25°C .....	57
FIGURE 13 : DIAGRAMME DE SILLEN POUR L'ACIDE CARBONIQUE A L'EQUILIBRE AVEC UNE ATMOSPHERE OU P(CO <sub>2</sub> )=3.4x10 <sup>-4</sup> ATM A 25°C D'APRES MICHARD (1989).....	57
FIGURE 14 : FO <sub>2</sub> IMPOSEE PAR LE TAMPON REDOX HEMATITE-MAGNETITE CALCULEE AVEC EQ3NR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (DE 25 A 250°C).....	58
FIGURE 15 : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU SOUFRE CALCULE AVEC EQ3NR, POUR ΣS=0.01 M ET T=150°C.	59
FIGURE 16 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DU SYSTEME HYDROXYDE DE DIOXO-URANIUM(VI) A 25°C , CALCULE PAR EQ3NR (BASE DE DONNEE COM), AVEC [UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> ]T=10 <sup>-5</sup> M; LA PRECIPITATION DES PHASES SOLIDES EST SUPPRIMEE .....	74
FIGURE 17 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DU SYSTEME HYDROXYDE DE DIOXOURANIUM(VI) A 25°C POUR UN pH VARIANT DE 4.5 A 10.0 (D'APRES GRENTHE ET AL (1992)). LA PRECIPITATION DES PHASES SOLIDES EST SUPPRIMEE. ....	75
FIGURE 18 : DIAGRAMME DE SOLUBILITE ET DE PREDOMINANCE DU SYSTEME HYDROXYDE-CARBONATE DE DIOXO-URANIUM(VI) A 25°C POUR UN pH VARIANT DE 4.5 A 10.0 (D'APRES GRENTHE ET AL (1992)). LA PHASE LIMITANT LA SOLUBILITE DANS CES CONDITIONS EST LA SCHOEPITE (UO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O(CR)).....	77
FIGURE 19 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DU SYSTEME HYDROXYDE-CARBONATE DE DIOXO-URANIUM(VI) CALCULE PAR EQ3NR A 25°C; ΣU=10 <sup>-5</sup> M ET ΣCO <sub>3</sub> =2x10 <sup>-3</sup> M; LA PRECIPITATION DES PHASES SOLIDES EST SUPPRIMEE.....	78
FIGURE 20 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DU SYSTEME HYDROXYDE-CARBONATE DE DIOXO-URANIUM(VI) CALCULE PAR EQ3NR A 25°C; ΣU=10 <sup>-5</sup> M ET ΣCO <sub>3</sub> =1.5x10 <sup>-4</sup> M; LA PRECIPITATION DES PHASES SOLIDES EST SUPPRIMEE.....	78
FIGURE 21 : DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION DU SYSTEME HYDROXYDE-CARBONATE DE DIOXOURANIUM(VI) A 25°C POUR UN pH VARIANT DE 4.5 A 10.0 (D'APRES GRENTHE ET AL (1992)). LA PRECIPITATION DES PHASES SOLIDES EST SUPPRIMEE. ....	79
FIGURE 22: LOCALISATION GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE DES ECHANTILLONS ETUDIES (PAR POTY DE 1962 A 1987).....	89
FIGURE 23: SCHEMA DES PARAGENESSES OBSERVEES DANS LE GRANITE DU MASSIF DU MONT-BLANC. QZI: QUARTZ I, QZII(AM): QUARTZ II AMETHYSTE, MU: MUSCOVITE, SID: SIDERITE, CHL: CHLORITE, AD: ADULAIRE, AB: ALBITE, EP: EPIDOTE .....	94
FIGURE 24: RAPPORT ATOMIQUE NA/K EN FONCTION DU RAPPORT ATOMIQUE CL/SO <sub>4</sub> DANS LES INCLUSIONS FLUIDES DES DIFFERENTES FENTES ALPINES OBTENUS PAR ECRASEMENT DES POPULATIONS D'INCLUSIONS FLUIDES.....	95
FIGURE 25: SALINITE EN FONCTION DU RAPPORT BR/CL POUR LES INCLUSIONS FLUIDES DES DIFFERENTES FENTES ALPINES.....	96
FIGURE 26: DIAGRAMME DE RECONSTRUCTION P-T POUR LES FLUIDES AQUEUX ET AQUO-CARBONIQUES DU MONT-BLANC. LES TRIANGLES FONT REFERENCE AU STAGE PRECOCE A FLUIDES H <sub>2</sub> O-SELS ET LES CERCLES FONT REFERENCE AUX FLUIDES A CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	97
FIGURE 27: SALINITE EN FONCTION DES TEMPERATURES D'HOMOGENEISATION POUR LES INCLUSIONS FLUIDES DES DIFFERENTES FENTES ALPINES.....	98
FIGURE 28: SCHEMA DES PROCESSUS SUCCESSIFS D'INTERACTION FLUIDES-ROCHE DE LA FORMATION DES FENTES ALPINES.....	101
FIGURE 29: SCHEMA DE CONSTRUCTION DES BASES DE DONNEES THERMODYNAMIQUES A HAUTE PRESSION AVEC LE PROGRAMME SUPCRT 92. ....	104
FIGURE 30: SOLUBILITE DU QUARTZ (EN PPM DE SI) CALCULEE AVEC EQ3NR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET POUR TROIS REGIMES DE PRESSION.....	109

FIGURE 31: SIMULATION D'INTERACTION DU GRANITE DU MONT-BLANC AVEC UN FLUIDE HYPOTHETIQUE DE SALINITE VOISINE DE CELLE DU FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 (REPRODUITE PAR L'INTRODUCTION DE 20000 PPM DE NaCl) A 370°C ET 3 KB. TENEURS EN ELEMENTS DISSOUS DE LA PHASE FLUIDE ET MINERAUX FORMES DANS LE SYSTEME EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA QUANTITE DE MINERAUX DISSOUS).....	112
FIGURE 32: LES DIFFERENTES ETAPES DE LA SIMULATION DE L'ALTERATION DU GRANITE DU MONT-BLANC EN QUARTZ-CHLORITE-ALBITE-ADULAIRE. ....	118
FIGURE 33: SIMULATION DE L'ALTERATION DU GRANITE DU MONT-BLANC A 370°C ET 1KB, PAR LE FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 ("PREPARE" A 370°C ET 3 KB SUIVANT LE PROTOCOLE DECRIT EN FIGURE 32). TENEURS EN ELEMENTS DISSOUS DE LA PHASE FLUIDE ET MINERAUX FORMES DANS LE SYSTEME EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA QUANTITE DE MINERAUX DISSOUS).....	121
FIGURE 34: SUCCESSION DES CRISTALLISATIONS DANS LES SIX ASSOCIATIONS DES CAVITES DU GRANITE DU MONT-BLANC D'APRES POTY (1969). 1. EPIDOTE - 2. QUARTZ - 3. QUARTZ ENFUME - 4. ALBITE - 5. RIPIDOLITE - 6. CALCITE - 7. FLUORINE - 8. ANKERITE - 9. QUARTZ AMETHYSTE - 10. HEMATITE - 11. RIPIDOLITE ALTEREE - 12. LAMELLES DE CARBONATES DE FER - 13. GENERATION TARDIVE DE QUARTZ ET MUSCOVITE. ....	123
FIGURE 35: LES DIFFERENTES ETAPES DE LA SIMULATION DE L'ALTERATION DE LA PARAGENESE DU STADE I D'ALTERATION (QUARTZ-CHLORITE-ALBITE-ADULAIRE) EN QUARTZ(AMETHYSTE)-MUSCOVITE-ANKERITE.	126
FIGURE 36: SIMULATION DE L'ALTERATION DE LA PARAGENESE (QUARTZ-CHLORITE-ADULAIRE ISSUE DU STADE I D'ALTERATION) A 1KB, PAR LE FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 ENRICHI EN CO <sub>2</sub> ("PREPARE" A 370°C ET 1 KB SUIVANT LE PROTOCOLE DECRIT EN FIGURE 35) ET SE REFOIDISSANT DE 370°C A 270°C. TENEURS EN ELEMENTS DISSOUS DE LA PHASE FLUIDE ET MINERAUX FORMES DANS LE SYSTEME EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (RELATIVE A LA QUANTITE DE MINERAUX DISSOUS). ....	130
FIGURE 37: LOCALISATION DE GISEMENTS D'URANIUM INTRAGRANITIQUE ASSOCIES A DES GRANITES PERALUMINEUX, A DES ZONES FRACTUREES ASSOCIEES OU NON A DES PIEGES EPISYENITIQUES.....	135
FIGURE 38: LES ETAPES DE MISE EN PLACE DES GISEMENTS D'URANIUM LIES AUX EPISYENITES (D'APRES CATHELINEAU, 1987). ....	138
FIGURE 39: SIMULATION EQ6 D'INTERACTION DU GRANITE A DEUX MICAS AVEC LE FLUIDE GPK1 A 150°C, EN SYSTEME FERME ET A FO <sub>2</sub> LIBRE.....	151
FIGURE 40: SIMULATION EQ6 D'INTERACTION DU GRANITE A DEUX MICAS AVEC LE FLUIDE S8 A UNE TEMPERATURE DE 100°C EN SYSTEME FERME ET A FO <sub>2</sub> LIBRE (CONTRAINTES SUR LES PHASES DE LA SILICE SAUF SiO <sub>2</sub> (AM)).....	154
FIGURE 41: SIMULATION EQ6 D'INTERACTION DU GRANITE A DEUX MICAS AVEC LE FLUIDE S8 SE REFOIDISSANT DE 150°C A 80°C EN SYSTEME FERME ET A FO <sub>2</sub> LIBRE (CONTRAINTES SUR LES PHASES DE LA SILICE SAUF SiO <sub>2</sub> (AM)).....	155
FIGURE 42: SIMULATION EQ6 D'INTERACTION DU GRANITE A DEUX MICAS AVEC LE FLUIDE S11 (AVEC S,BA ET F) A 100°C, EN SYSTEME FERME ET A FO <sub>2</sub> LIBRE (CONTRAINTES SUR LES PHASES DE LA SILICE SAUF SiO <sub>2</sub> (AM)).....	158
FIGURE 43: SIMULATION EQ6 D'INTERACTION DU GRANITE A DEUX MICAS AVEC LE FLUIDE S8 (AVEC S,BA ET F) A 100°C EN SYSTEME FERME ET FO <sub>2</sub> LIBRE; CONTRAINTES SUR LES PHASES DE LA SILICE SAUF SiO <sub>2</sub> (AM)	159
FIGURE 44: SATURATIONS COMPAREES A 150°C, pH=5, U=10 <sup>-5</sup> M, COFFINITE A L'EQUILIBRE .....	160
FIGURE 45: SATURATIONS COMPAREES A 150°C, pH=5, U=10 <sup>-10</sup> M, COFFINITE A L'EQUILIBRE .....	161
FIGURE 46: SOLUBILITE DE LA COFFINITE CALCULEE PAR EQ3NR EN FONCTION DE LA FO <sub>2</sub> ET DE LA QUANTITE DE SILICE EN SOLUTION. ....	162
FIGURE 47: SCHEMA DES INTERACTIONS FLUIDES-MINERAUX AU SEIN DES VERSES A STERILES MINIERES. PROCESSUS D'OXYDO-REDUCTION, PRECIPITATION DES PHASES MINERALES ET FLUX SAISONNIERS. ....	166
FIGURE 48: GRANULOMETRIE RELATIVE (% DU POIDS) DE L'ECHANTILLON DE L'ECARPIERE. ....	169
FIGURE 49: NORMALISATION DES TENEURS DES ELEMENTS EN TRACES DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES FINES AUX TENEURS DE LA FRACTION GRANULOMETRIQUE GROSSIERE (400-991 µm) POUR L'ECHANTILLON DE L'ECARPIERE. ....	174
FIGURE 50: NORMALISATION DES TENEURS DES ELEMENTS MAJEURS DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES FINES AUX TENEURS DE LA FRACTION GRANULOMETRIQUE GROSSIERE (400-991 µm) POUR L'ECHANTILLON DE L'ECARPIERE.....	174
FIGURE 51: GRANULOMETRIE RELATIVE (% DU POIDS) DES ECHANTILLONS DE LODEVE. ....	176
FIGURE 52: NORMALISATION DES TENEURS DES ELEMENTS EN TRACES DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES FINES AUX TENEURS DE LA FRACTION GRANULOMETRIQUE GROSSIERE (400-991 µm) POUR LES ECHANTILLONS DE LODEVE.....	182
FIGURE 53: DIAGRAMMES BINAIRES REPRESENTANTS LES TENEURS EN Ca ET Mg EN FONCTION DE LA TENEUR EN SULFATE DANS LES FLUIDES DU SITE DE L'ECARPIERE. ....	186
FIGURE 54: DIAGRAMMES BINAIRES REPRESENTANTS LES TENEURS DE K ET Na EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHLORE DANS LES FLUIDES DU SITE DE L'ECARPIERE. ....	187
FIGURE 55: DIAGRAMMES BINAIRES Ni-Co ET Cd-Zn (ELEMENTS EN TRACES) DANS LES FLUIDES DU SITE DE L'ECARPIERE. ....	188



FIGURE 56: DIAGRAMMES BINAIRES REPRESENTANTS LES TENEURS EN CA ET MG EN FONCTION DE LA TENEUR EN SULFATE DANS LES FLUIDES DU SITE DE LODEVE.....	191
FIGURE 57: DIAGRAMMES BINAIRES CA-SR ET MO-U (ELEMENTS EN TRACES) DANS LES FLUIDES DU SITE DE L'ECARPIERE.....	192
FIGURE 58: VARIATION DU PH DES FLUIDES EXPERIMENTAUX DANS LES REACTEURS, EN FONCTION DU TEMPS.	195
FIGURE 59: EVOLUTIONS DES TENEURS EN ELEMENTS MAJEURS (EN PPM) DANS LES SOLUTIONS EXPERIMENTALES DES REACTEURS CONTENANT LES ECHANTILLONS DE STERILES DE L'ECARPIERE ET DE LODEVE, EN FONCTION DU TEMPS (EN JOURS).....	196
FIGURE 60: EVOLUTIONS DES TENEURS ANIONS (EN PPM) DANS LES SOLUTIONS EXPERIMENTALES DES REACTEURS CONTENANT LES ECHANTILLONS DE STERILES DE L'ECARPIERE ET DE LODEVE, EN FONCTION DU TEMPS (EN JOURS).....	197
FIGURE 61: EVOLUTIONS DES TENEURS EN ELEMENTS EN TRACES (EN PPM) DANS LES SOLUTIONS EXPERIMENTALES DES REACTEURS CONTENANT LES ECHANTILLONS DE STERILES DE L'ECARPIERE ET DE LODEVE, EN FONCTION DU TEMPS (EN JOURS).....	198
FIGURE 62: TAUX DE SATURATION (LOG Q/K CALCULE AVEC EQ3NR) DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE L'ECARPIERE VIS A VIS D'UN GROUPE DE PHASES MINERALES SELECTIONNEES.....	202
FIGURE 63: EVOLUTION DES TAUX DE SATURATION (LOG Q/K CALCULE AVEC EQ3NR) DU FLUIDE EXPERIMENTAL E1, VIS A VIS D'UN GROUPE DE PHASES MINERALES SELECTIONNEES, EN FONCTION DU TEMPS.....	203
FIGURE 64: SPECIATIONS CALCULEES (AVEC EQ3NR) DE L'URANIUM DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE L'ECARPIERE. REPRESENTEES EN MOLALITE DES ESPECES EN SOLUTION ET EN % DE L'URANIUM TOTAL EN SOLUTION.....	206
FIGURE 65: EVOLUTION DE LA SPECIATION CALCULEE (AVEC EQ3NR) DE L'URANIUM DU FLUIDE EXPERIMENTAL E1 EN FONCTION DU TEMPS. REPRESENTEES EN MOLALITE DES ESPECES EN SOLUTION ET EN % DE L'URANIUM TOTAL EN SOLUTION.....	208
FIGURE 66: TAUX DE SATURATION (LOG Q/K CALCULE AVEC EQ3NR) DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE LODEVE VIS A VIS D'UN GROUPE DE PHASES MINERALES SELECTIONNEES.....	210
FIGURE 67: EVOLUTION DES TAUX DE SATURATION (LOG Q/K CALCULE AVEC EQ3NR) DES FLUIDES EXPERIMENTAUX C31-1 ET C31-2, VIS A VIS D'UN GROUPE DE PHASES MINERALES SELECTIONNEES, EN FONCTION DU TEMPS.....	211
FIGURE 68: SPECIATIONS CALCULEES (AVEC EQ3NR) DE L'URANIUM DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE LODEVE. REPRESENTEES EN MOLALITE DES ESPECES EN SOLUTION ET EN % DE L'URANIUM TOTAL EN SOLUTION.....	213
FIGURE 69: EVOLUTION DE LA SPECIATION CALCULEE (AVEC EQ3NR) DE L'URANIUM DU FLUIDE EXPERIMENTAL C31-1 EN FONCTION DU TEMPS. REPRESENTEES EN MOLALITE DES ESPECES EN SOLUTION ET EN % DE L'URANIUM TOTAL EN SOLUTION.....	215
FIGURE 70: EVOLUTION DE LA SPECIATION CALCULEE (AVEC EQ3NR) DE L'URANIUM DU FLUIDE EXPERIMENTAL C31-2 EN FONCTION DU TEMPS. REPRESENTEES EN MOLALITE DES ESPECES EN SOLUTION ET EN % DE L'URANIUM TOTAL EN SOLUTION.....	216
FIGURE 71: RESULTATS DE LA SIMULATION ECA SIM. EVOLUTION DE LA PHASE FLUIDE ET FORMATION-DISPARITION DES PHASES MINERALES EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA DISSOLUTION DES PHASES MINERALES CONSTITUTIVES DU SYSTEME DE DEPART).....	222
FIGURE 72: RESULTATS DE LA SIMULATION ECA SIM NA <sub>3</sub> . EVOLUTION DE LA PHASE FLUIDE ET FORMATION-DISPARITION DES PHASES MINERALES EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA DISSOLUTION DES PHASES MINERALES CONSTITUTIVES DU SYSTEME DE DEPART).....	224
FIGURE 73: RESULTATS DE LA SIMULATION LOD SIM. EVOLUTION DE LA PHASE FLUIDE ET FORMATION-DISPARITION DES PHASES MINERALES EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA DISSOLUTION DES PHASES MINERALES CONSTITUTIVES DU SYSTEME DE DEPART).....	226
FIGURE 74: RESULTATS DE LA SIMULATION LOD SIM NA <sub>3</sub> . EVOLUTION DE LA PHASE FLUIDE ET FORMATION-DISPARITION DES PHASES MINERALES EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL (RELATIF A LA DISSOLUTION DES PHASES MINERALES CONSTITUTIVES DU SYSTEME DE DEPART).....	228
FIGURE 75: DIAGRAMMES BINAIRES DES TENEURS EN ELEMENTS CA, MG ET FE EN FONCTION DE LA TENEUR EN SULFATE DANS LES FLUIDES DE L'ECARPIERE. ECA: FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (SBS9, SBS11,...) - ECA SIM, ECA SIM 2, ECA SIM NA <sub>3</sub> : FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - E1: FLUIDE EXPERIMENTAL.....	231
FIGURE 76: DIAGRAMMES BINAIRES DES TENEURS EN ELEMENTS NA ET K EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHLORURE DANS LES FLUIDES DE L'ECARPIERE. ECA: FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (SBS9, SBS11,...) - ECA SIM NA <sub>3</sub> : FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - E1: FLUIDE EXPERIMENTAL.....	232
FIGURE 77: DIAGRAMMES BINAIRES DES TENEURS EN ELEMENTS CA ET MG EN FONCTION DE LA TENEUR EN CARBONATE DANS LES FLUIDES DE LODEVE. LOD: FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (LOD1, LOD2,...) - LOD SIM, LOD SIM 2, LOD SIM NA <sub>3</sub> : FLUIDES SIMULES AVEC EQ6.....	234
FIGURE 78: DIAGRAMMES BINAIRES DES TENEURS EN ELEMENTS CA, MG ET FE EN FONCTION DE LA TENEUR EN SULFATE DANS LES FLUIDES DE LODEVE. LOD: FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (LOD1, LOD2,...) - LOD	

SIM, LOD SIM 2, LOD SIM NACL: FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - C31-1 ET C31-2: FLUIDES EXPERIMENTAUX. .....	235
FIGURE 79: DIAGRAMMES BINAIRES DES TENEURS EN ELEMENTS Na ET K EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHLORE DANS LES FLUIDES DE LODEVE. LOD: FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (LOD1, LOD2,...) - LOD SIM NACL: FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - C31-1 ET C31-2: FLUIDES EXPERIMENTAUX. ....	236
FIGURE 80: DIAGRAMME TRIANGULAIRE CA-MG-NA+K OU SONT REPRESENTES LES FLUIDES DE L'ECARPIERE. FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (SBS9, SBS11,...) - ECA SIM ET ECA SIM NACL3: FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - E1: FLUIDE EXPERIMENTAL. ....	237
FIGURE 81: DIAGRAMME TRIANGULAIRE CA-MG-NA+K OU SONT REPRESENTES LES FLUIDES DE LODEVE. FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (LOD1, LOD2,...) - LOD SIM ET LOD SIM NACL: FLUIDES SIMULES AVEC EQ6 - C31-1 ET C31-2: FLUIDES EXPERIMENTAUX. ....	238
FIGURE 82: DIAGRAMME TRIANGULAIRE DES ANIONS $SO_4^{2-}$ - $Cl^-$ - $HCO_3^-$ OU SONT REPRESENTES LES FLUIDES DE LODEVE. FLUIDES PRELEVES SUR LE SITE (LOD1, LOD2,...) - LOD SIM NACL: FLUIDES SIMULES AVEC EQ6.	239

## Liste des tableaux

TABLEAU 1: SIMULATION GRANITE URANIFERE + EAU PURE A 120°C .....	38
TABLEAU 2: CARACTERISTIQUES MAJEURES DES 5 FICHIERS DE DONNEES (VERSIONS R10).....	48
TABLEAU 3: REPRESENTATION DE L'URANIUM DANS LES ESPECES STRICTES ET AUXILIAIRES.....	70
TABLEAU 4: EVOLUTION DU NOMBRE D'ESPECES URANIFERES DANS LES BASES GENERALES.....	71
TABLEAU 5: LOGK CALCULES AVEC SUPCRT92 POUR LA REACTION DE DISSOLUTION DE L'EPIDOTE ENTRE 100 ET 450°C A 1 KB ET 3KB.....	105
TABLEAU 6: COMPOSITION DU FLUIDE DES INCLUSIONS DE L'ECHANTILLON DE QUARTZ COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 OBTENUE PAR LA TECHNIQUE "CRUSH-LEACH".....	107
TABLEAU 7: QUANTITES MOLAIRES ET TAUX DE DISSOLUTION RELATIF DES PHASES MINERALES INTRODUITES DANS LA SIMULATION DU STADE I D'ALTERATION DU GRANITE DU MONT-BLANC.....	110
TABLEAU 8: QUANTITES MOLAIRES ET TAUX DE DISSOLUTION RELATIF DES PHASES MINERALES INTRODUITES DANS LA SIMULATION DU STADE II D'ALTERATION (ALTERATION DE LA PARAGENESE QUARTZ-CHLORITE- ALBITE-ADULAIRE EN QUARTZ(AMETHYSTE)-MUSCOVITE-ANKERITE).....	127
TABLEAU 9: COMPOSITION EN % MOLES DU GRANITE UTILISEE POUR LES SIMULATIONS.....	141
TABLEAU 10: TYPES DE SOLUTIONS UTILISEES POUR SIMULER L'ARGILISATION.....	143
TABLEAU 11: QUANTITE ET TAUX DE DISSOLUTION DES PHASES MINERALES UTILISEES POUR LES SIMULATIONS NUMERIQUES.....	146
TABLEAU 12: COMPOSITION DU FLUIDE GPK1 (D'APRES PAUWELS ET AL., 1993).....	147
TABLEAU 13: LES SIMULATIONS EQ6 REALISEES AVEC LES TROIS FLUIDES S8, S11 ET GPK1 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, DE LA FO2 ET DES CONTRAINTES SUR LA PRECIPITATION DE CERTAINS MINERAUX DANS LE SYSTEME.....	148
TABLEAU 14: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES STERILES ET MINERAIS PAUVRES DE L'ECARPIERE.....	170
TABLEAU 15: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DES STERILES ET MINERAIS PAUVRES DE LODEVE.....	177
TABLEAU 16: CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE L'ECARPIERE. EH, PH ET TEMPERATURE MESURES IN SITU. LES TENEURS EN ELEMENTS MAJEURS, EN ELEMENTS EN TRACES ET EN ANIONS SONT MESUREES EN LABORATOIRE.....	185
TABLEAU 17: CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES FLUIDES ECHANTILLONNES SUR LE SITE DE LODEVE. EH, PH ET TEMPERATURE MESURES IN SITU. LES TENEURS EN ELEMENTS MAJEURS, EN ELEMENTS EN TRACES ET EN ANIONS SONT MESUREES EN LABORATOIRE.....	190
TABLEAU 18: ECHANTILLONS DES STERILES MINIERIS UTILISES POUR LES EXPERIENCES DE MISE EN SOLUTION DES ELEMENTS CHIMIQUES DANS LES FLUIDES DES VERSES.....	194
TABLEAU 19: CARACTERISTIQUES DES SIMULATIONS D'INTERACTION D'UNE EAU DEMINERALISEE AVEC LES STERILES MINIERIS DE L'ECARPIERE. PHASES MINERALES DISSOUTES ET CONTRAINTES DE NON FORMATION IMPOSEES AU SYSTEME.....	219
TABLEAU 20: CARACTERISTIQUES DES SIMULATIONS D'INTERACTION D'UNE EAU DEMINERALISEE AVEC LES STERILES MINIERIS DE LODEVE. PHASES MINERALES DISSOUTES ET CONTRAINTES DE NON FORMATION IMPOSEES AU SYSTEME.....	220



## Liste des extraits de fichiers (informatiques)

EXTRAIT DE FICHIER 1: EXEMPLE D'ELEMENT ( $K^+$ ) DE LA BASE STRICTE AU SEIN DE LA BASE COM .....	51
EXTRAIT DE FICHIER 2: EXEMPLE D'ELEMENT (LES DONNEES THERMODYNAMIQUES DE H-AUTUNITE) DU SUPER BLOC DES MINERAUX PURS DE LA BASE COM.....	51
EXTRAIT DE FICHIER 3: DEBUT DU FICHIER "INPUT" UTILISE PAR EQ3NR POUR CALCULER LA SPECIATION DE L'URANIUM EN FONCTION DU PH.....	72
EXTRAIT DE FICHIER 4: EXTRAITS DU FICHIER "OUTPUT" GENERE PAR LE CALCUL EQ3NR SUR LA SPECIATION DE L'URANIUM EN FONCTION DU PH.....	73
EXTRAIT DE FICHIER 5: EXTRAIT DU FICHIER DE RESULTAT POUR LE CALCUL DE LA SPECIATION DE L'URANIUM A 25°C ET PH=7 PAR EQ3NR; ETAT DE SATURATION DES ESPECES MINERALES PURES.....	76
EXTRAIT DE FICHIER 6: DEBUT ET EXTRAIT DU FICHIER DATA0.1KBLOWT.R10 (BASE DE DONNEE THERMODYNAMIQUE A 1 KBAR).....	81
EXTRAIT DE FICHIER 7 : DEBUT ET EXTRAIT DU FICHIER DATA0.3KBLOWT.R10 (BASE DE DONNEE THERMODYNAMIQUE A 3 KBAR).....	82
EXTRAIT DE FICHIER 8: L'ELEMENT EPIDOTE-ORD INTRODUIT DANS LA BASE DE DONNEES A 1 KB DONT LES LOGK DE LA REACTION ONT ETE CALCULES AVEC SUPCRT92.....	106
EXTRAIT DE FICHIER 9: L'ELEMENT EPIDOTE-ORD INTRODUIT DANS LA BASE DE DONNEES A 3 KB DONT LES LOGK DE LA REACTION ONT ETE CALCULES AVEC SUPCRT92.....	106
EXTRAIT DE FICHIER 10: CARACTERISTIQUES DU FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 (MESUREES ET ESTIMEES PAR EQUILIBRE AVEC DES PHASES MINERALES) INTRODUITES DANS UN FICHIER "INPUT" TRAITE PAR EQ3NR.....	115
EXTRAIT DE FICHIER 11: COMPOSITION ELEMENTAIRE DU FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 RECALCULEE PAR EQ3NR A PARTIR DES CARACTERISTIQUES DE L'EXTRAIT DE FICHIER 10.....	115
EXTRAIT DE FICHIER 12: CARACTERISTIQUES DU FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1, CALCULEES A PARTIR DE L'EXTRAIT DE FICHIER 10, REINTRODUITES UNIQUEMENT SOUS FORME DE TENEUR EN ELEMENTS CHIMIQUES DANS UN FICHIER "INPUT" TRAITE PAR EQ3NR.....	116
EXTRAIT DE FICHIER 13: ETAT DE SATURATION DU FLUIDE COL DES CRISTAUX BP 87-19 A1 CALCULE PAR EQ3NR, A 370°C ET 3 KB, A PARTIR DE L'EXTRAIT DE FICHIER 12.....	117



## Résumé

Plusieurs exemples de paléo-interactions fluides-roches dans les granites, plus particulièrement la formation des fentes alpines et des épisyénites, des minerais d'U épisyénitiques et leur altération ultérieure, soit hydrothermale soit supergène, ont été modélisées grâce au programme de simulation géochimique EQ3/6.

Une version d'EQ3/6 gérant les pressions élevées a été utilisée pour modéliser l'évolution des paragenèses dans les fentes alpines intragranitiques en utilisant comme contraintes, la composition chimique détaillée d'inclusions fluides (micro-analyse après écrasement). La minéralogie principale des fentes (paragenèses à quartz-chlorite) a été reproduite après chute de pression à 370°C de 3 à 1kb, et leur altération ultérieure en sidérite-muscovite par l'introduction de CO<sub>2</sub> et un refroidissement jusqu'à 280°C.

Pour les gisements d'uranium intragranitiques hercyniens, les simulations montrent qu'un fluide de bassin à caractère oxydant altérant une source d'U (intragranitique) à 150°C précipite une paragenèse à K-mica et pechblende, ce qui est fréquemment rencontré dans les gisements. Par contre, l'association smectite-coffinite se met en place dans des conditions plus spécifiques: température comprise entre 70 et 120°C, teneur en silice élevée (solubilité de la silice amorphe), fluide altérant plus salé. La fO<sub>2</sub> influence peu la formation de coffinite dans ces conditions, mais un fluide oxydant est nécessaire pour former la fluorine et la barytine associées.

Les phénomènes de dissolution-précipitation dans les verses à stériles miniers issues de l'exploitation des minerais d'uranium ont été décrits dans plusieurs sites miniers, puis ont été simulés expérimentalement et numériquement. Les calculs de spéciation-saturation sur les fluides naturels et expérimentaux révèlent que les phases minérales néoformées dans les verses (hydroxydes de fer, sulfates) contrôlent l'essentiel du stock élémentaire libérable. La chimie des fluides circulants dépend en premier lieu de la solubilité de ces phases, et de la présence de tampons minéraux (carbonates par exemple à Lodève) ce qui conduit à une spéciation de l'uranium distincte d'un site à l'autre .





## I. Introduction

La modélisation thermodynamique des systèmes géochimiques tente de décrire leurs évolutions passées ou futures. Cette modélisation repose essentiellement sur le principe thermodynamique que tout système évolue spontanément de façon à rendre son énergie libre minimale. La mise en équation du calcul de cette énergie libre d'un système avec la prise en compte des paramètres le décrivant au mieux, alliée à la puissance de calcul sans cesse croissante de l'outil informatique, permet d'obtenir une prédiction de l'évolution du système vers son état d'équilibre. Cette prévision concerne l'évolution des phases solides (dissolution et précipitation des minéraux du système considéré) et l'évolution de la phase fluide qui interagit avec ces phases minérales.

La qualité des résultats repose essentiellement :

- sur la qualité des données thermodynamiques,
- sur la qualité des paramètres descriptifs du système à modéliser, et sur la manière utilisée par le modélisateur pour décrire efficacement et simplifier le système à modéliser qui est souvent complexe. Cette étape de simplification du système est nécessaire car le programme ne peut pas gérer tous les paramètres qui font évoluer le système géochimique (la géométrie du milieu, le régime hydraulique, l'accessibilité du fluide aux minéraux, la convection et la diffusion dans le fluide, l'adsorption, ...).

Dans le cas des interactions fluides-roches naturelles, il faut aussi compter avec les paramètres que le programme peut gérer mais qui restent inconnus (chimie des paléofluides, paléotempératures, cinétiques des réactions, ...) à cause des limites des techniques d'études actuelles des fluides profonds ou des paléofluides. Dans certains cas (systèmes géothermiques actuels), des données précises peuvent être obtenues sur les fluides actuels prélevés soit en surface soit en profondeur. Mais dans la plupart des cas d'interactions fluides-roches anciennes, seules les contraintes chimiques issues de l'étude des inclusions fluides, et les contraintes « minéralogiques » issues de l'observation des minéraux d'altération et de leur

chronologie relative sont disponibles.

Seules les interactions fluides-roches relativement superficielles où les fluides peuvent être prélevés simultanément aux solides permettent de tester en détail les possibilités du code à reproduire les systèmes naturels complexes. De même, les expériences réalisées au laboratoire permettent de confronter des simulations expérimentales et numériques où une grande partie des paramètres sont contrôlés.

La plupart des types de programme de calcul dont une présentation sommaire est proposée dans le premier chapitre effectuent deux types de calcul:

- un calcul qui détermine l'état de saturation d'une solution. Ce type de calcul permet de savoir quels sont les minéraux susceptibles de précipiter à partir de la solution considérée, et lesquels sont susceptibles d'être dissous par celle-ci.
- un calcul qui tente de prédire comment le système minéraux-solution peut évoluer (dissolution, précipitation, modification de la chimie du fluide).

L'objectif de ce travail a consisté en une évaluation des possibilités du code EQ3/6, l'utilisation d'une version modifiée dans les cas où cela était nécessaire et l'application du code à plusieurs types d'interactions fluides-roches anciennes ou actuelles.

#### Problèmes posés et cadre du travail

La compréhension du mécanisme de formation des dépôts de l'uranium et de l'évolution des paragenèses des minerais d'uranium jusqu'à leur exploitation constituait le point de départ de la réflexion menée sur l'utilisation des codes de calcul. Dans le cas des gisements intragranitiques qui représentaient dans les deux dernières décades une grande partie des minéralisations exploitées en France par la COGEMA, trois grands stades de percolations fluides ont été définis (Cathelineau, 1987) :

- la formation des pièges, liée à la percolation de fluides météoriques réchauffés au contact des intrusions les plus tardives de leucogranites, et qui produisent une dissolution sélective quasi-totale du quartz. Peu de données physico-chimiques sont disponibles sur ce

type de fluide dans les gisements d'uranium. Seules sont connues , leur salinité globale, et leur température. C'est la raison pour laquelle, j'ai été amené à m'intéresser dans le cadre du programme JOULE II mené par B. Yardley (Univ. de Leeds) et M. Cathelineau (CREGU) à un phénomène très similaire se produisant dans les granites alpins : la dissolution du quartz et sa reprecipitation par des fluides crustaux liés aux phases compressives lors du métamorphisme rétrograde alpin. Dans ce cas, la qualité du matériel (quartz pur avec monopopulations d'inclusions fluides) permettait d'exploiter les données de paléochimie des fluides. L'objectif était alors d'interpréter le message géochimique des paléofluides en terme d'interactions avec les milieux traversés et d'interpréter les données sur les ions majeurs grâce aux codes de calcul.

- la formation de la minéralisation primaire d'uranium au Permien, qui est supposée liée à la percolation de fluides de bassin dans les socles, en particulier dans les leucogranites peralumineux riches en aluminium, source d'uranium, et la précipitation d'uranium dans les pièges épisyénitiques,

- le remaniement des minéralisations primaires par des fluides de bassin au Lias, qui est à l'origine de fortes altérations (argilisations) et de l'altération partielle de la pechblende en coffinite,

Le travail a porté sur la reproduction numérique des phénomènes dans le cas de gisements où les paragenèses d'altération sont bien connues (gisements tardihercyniens à paragenèse pechblende-illite-carbonate, et remaniement liassique caractérisé par les altérations à smectite-coffinite-fluorine) de type Bernardan-La Crouzille (Nord du massif central français). Ces trois stades principaux de formation des gites d'uranium intragranitiques ont fait l'objet de modélisations, dont l'étude a été soutenue par le CEA.

- l'altération des stériles et minerais en surface, liée à la formation d'eaux sulfatées calciques issue de la bio-oxydation des sulfures et à des interactions entre eaux de pluie et minéraux néoformés dans les verses à stériles miniers. Cette étude a été menée sur plusieurs

sites de la COGEMA (Lodève, Les Boudons, Ecarpière, ...) avec son soutien.

## **Structure générale de la présentation**

**Le premier chapitre**, consacré à l'installation et la description des outils mis en place au CREGU pour modéliser les systèmes géochimiques, a permis de définir les domaines d'application et de validité (gamme de température, gamme de pression, composition chimique des fluides, etc...) de ces outils. Le code de calcul retenu pour réaliser ces modélisations est l'ensemble de programmes EQ3/6 conçus par Wolery en 1978, toujours en développement actuellement. EQ3/6 est un des programmes de modélisation géochimique parmi les plus utilisés. Il repose sur une base de données thermodynamiques particulièrement fournie et mise à jour régulièrement.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'étude de paléo-interactions entre fluides et roches dans des domaines profonds de la croûte superficielle. **Le deuxième chapitre** tente d'expliquer la dissolution totale du quartz des granites alpins, et la formation des paragenèses de colmatage grâce à des simulations numériques de ces altérations, à l'aide d'EQ3/6. L'accent sera mis sur l'étude de l'effet de la pression dans ce type d'altération grâce à une version légèrement modifiée du programme original. L'étude des cristallisations des fentes alpines associées au lessivage du quartz fera aussi l'objet de simulation EQ3/6 afin de comprendre leur formation.

**Le troisième chapitre** concerne plus particulièrement, l'étude des altérations entre les granites par les fluides de bassin. Des simulations ont été réalisées afin de reproduire la formation des gisements uranifère, en particulier le dépôt primaire de pechblende et son remaniement partiel en un assemblage smectite-coffinite, ainsi que les dépôts de barytine et fluorine associés, dans les épisyénites. Les simulations ont pour but de mieux contraindre les hypothèses sur les paléofluides qui sont à l'origine de ce type de gisement et qui sont encore relativement mal connus.

Le **quatrième chapitre**, contrairement aux deux précédents, étudie des phénomènes d'interaction fluides-minéraux actuels. Il concerne la caractérisation des processus géochimiques au sein des verses à stériles miniers issus de l'exploitation des gisements d'uranium. Plusieurs gisements de la COGEMA ont été étudiés dans le cadre du programme CCE intitulé « FISRAMUT ». Seuls deux exemples typiques, l'un en milieu granitique, l'autre en milieu sédimentaire, ont été sélectionnés pour illustrer l'approche triple qui reposait sur : i) l'analyse des milieux naturels, ii) la simulation expérimentale et iii) la simulation numérique.

Les stériles entreposés dans des verses subissent l'altération météorique, et l'oxydation bactérienne qui solubilisent une quantité non négligeable d'éléments métalliques (source potentiel de pollution). L'intensité des interactions fluides-roches varie en fonction du régime hydrique. L'avantage de l'étude de ce type de processus réside dans la possibilité d'échantillonner les fluides en cours d'interaction avec les minéraux, et donc de les caractériser très précisément. Une étude expérimentale de mise en solution des éléments lors de la mise en contact entre les stériles et les eaux percolantes a été menée afin d'obtenir un diagnostic rapide de risque. EQ3/6 a été utilisé pour calculer l'état de saturation des fluides prélevés sur le site et des fluides expérimentaux. Des tests prédictifs d'interaction fluides-stériles miniers ont été réalisés et comparés avec les processus observés. Le but est de reproduire avec le maximum de fidélité l'évolution actuelle dans les verses ce qui constitue une base de réflexion pour la prédiction de leur évolution à plus long terme.



## II. Méthodologie

### A. *Introduction: Généralités sur les codes de calculs*

#### 1. Origine des modèles

Ce sont les travaux de Garrels et Christ (1965) sur les équilibres entre les solutions et les minéraux qui ont permis le développement des nombreux codes de calcul largement répandus actuellement, et qui permettent de mieux comprendre la géochimie des eaux naturelles.

Les modèles à l'origine des codes de calculs géochimiques actuels sont issus de la tentative de calcul de distribution ionique des éléments dans les eaux naturelles à partir des équilibres thermodynamiques. Ces modèles précurseurs utilisaient des analyses d'eaux et déterminaient la distribution la plus plausible des éléments sous forme d'ions simples et d'ions complexes. Helgeson, en 1970 avec le programme PATH I, est l'un des premiers à considérer le problème comme la résolution d'un système d'équation non linéaire qui intègre les équations de bilan, les équations de neutralité électrique et les lois d'action de masse et qui permet d'étudier l'évolution du système par la variation de ces paramètres. Une autre méthode de calcul a été explorée notamment par Karpov et Kaz'min (1972) et Karpov et al. (1973); cette méthode consiste à minimiser la fonction d'enthalpie libre ou d'énergie libre de Gibbs d'un système donné. La qualité des résultats obtenus par les deux méthodes dépend étroitement des données thermodynamiques utilisées.

Ces modèles peuvent être classés en deux catégories suivant le type de calcul effectué. En effet, le modèle, à partir des paramètres mesurant le système étudié, propose un diagnostic sur son état thermodynamique (saturation du fluide, distribution des espèces aqueuses); le modèle dans ce cas réalise une étude statique du système considéré. L'autre type de modèle ne se contente pas de calculer les caractéristiques thermodynamiques du système, mais tente de

calculer son évolution (variation de température, évaporation, mélanges, dissolution et précipitation de minéraux etc...); le modèle dans ce cas effectue une étude dynamique du système.

## 2. Les modèles d'étude statique.

Ils sont basés sur la détermination du taux de saturation par rapport à tout minéral, dont les éléments chimiques qui le constituent, sont présents en solution. Par exemple, prenons un minéral fictif AB. On calcule le produit des activités ioniques  $Q_{(AB)} = [A^+][B^-]$ . Il faut connaître la constante d'équilibre thermodynamique (K) de la réaction ( $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$ ).

Alors si  $Q < K$ , l'eau analysée est sous-saturée vis à vis du minéral.

Si  $Q = K$ , l'eau analysée est saturée par rapport au minéral.

Si  $Q > K$ , le système peut évoluer spontanément en formant le minéral jusqu'à l'équilibre ( $Q = K$ ).

Si ce calcul, pour un système donné, est réalisable, le calcul de l'évolution dynamique du système peut être envisagée.

## 3. Les modèles d'étude dynamique.

L'étape d'étude statique effectuée, la modélisation de l'évolution spontanée du système (un fluide + une paragenèse minérale) peut se concevoir de deux manières:

- Soit en résolvant itérativement des états d'équilibre partiel, avec certains minéraux (hors équilibres) qui se dissolvent et se transforment, faisant évoluer le système vers un état d'équilibre général (PATH I Helgeson, 1970). Cette méthode permet de suivre en continu l'évolution des paramètres du système.
- Soit en résolvant le problème par minimisation de l'énergie, ce qui vise à rechercher directement le point final d'équilibre général (Karpov et Kaz'min (1972) et Karpov et al. (1973)). Ce type d'approche permet de simuler plus facilement des variations simultanées de paramètres du système (température, pression et composition).



Dans les deux cas, il faut supposer qu'au moins une phase minérale n'est pas à l'équilibre avec le fluide qui interagit avec la paragenèse minérale. Karpov et al. ont critiqué les programmes de type PATH I, invoquant le cumul des erreurs de calcul par les nombreuses itérations et les temps de calcul très importants. D'après Fritz (1981), ces reproches ne sont pas justifiés car l'augmentation de la puissance de calcul et des techniques de programmation tendent à faire diminuer le temps de calcul. Cette remarque est encore plus pertinente de nos jours car la puissance de calcul a cru beaucoup plus rapidement que ne l'exige ce type d'application. Toujours d'après Fritz (1981), les erreurs cumulées sur les bilans chimiques sont négligeables et celles sur les équilibres sont bien inférieures aux erreurs de détermination des constantes thermodynamiques. De nombreux programmes découlent de ces deux méthodes de modélisation; Fritz (1981) a développé, à Strasbourg, différents programmes (DISSOL, EVAPOR, EQUIL) tous dérivés de la technique de modélisation utilisée dans PATH I. Un programme qui gère les cinétiques des réactions (KINDIS) a été développé par Madé (1990). Le dernier développement a été réalisé par F. Gérard (1997) en "greffant" au programme KINDIS un code (KIRMAT) qui gère des fonctions de transport de masse en milieu poreux (convection + diffusion). Cette extension de KINDIS permet de prendre en compte les hétérogénéités de vitesse d'écoulement microscopique et de modéliser ainsi la dispersion cinématique d'un milieu poreux.

### ***B. Implantation de la version standard d'EQ3/6 au CREGU***

La modélisation géochimique des systèmes aqueux se fait au CREGU à l'aide du code de calcul EQ3/6. La version 6.0 utilisée jusqu'alors a été remplacée en cours d'année 1995 par la dernière version disponible (7.2a) au Lawrence Livermore National Laboratory. Cette nouvelle version est un outil des plus performants en matière de modélisation des interactions fluide-roche, en particulier pour étudier le comportement de l'uranium.

Après une présentation générale du code EQ3/6, l'accent sera mis sur les données thermodynamiques utilisées par celui-ci. Il sera ensuite question de l'utilisation pratique du

code et des différents types de modélisations qui peuvent être appliquées à nos thèmes de recherche.

## 1. Description du Code

EQ3/6 a été conçu par Wolery en 1978 pour modéliser les interactions eau de mer-basalte dans le système hydrothermal des rides médio-océaniques.

Il y eut ensuite une succession de versions contenant chacune une série d'améliorations et d'innovations.

Le principe de base d'EQ3/6 est de réaliser 2 types de calculs concernant les solutions aqueuses et les systèmes aqueux (solides+fluide ou fluide+fluide):

- Le programme EQ3NR réalise l'étude statique du système (point de départ nécessaire à l'étude dynamique réalisée par EQ6).
- Le programme EQ6 utilise la méthode de résolution itérative des états d'équilibre partiel. Il "dissout" le ou les minéraux qui ne sont pas à l'équilibre, par itérations successives jusqu'à l'équilibre.

### a) *Les différents types de calculs réalisables*

#### (1) Calculs de spéciation-solubilité

Ces calculs sont effectués par le code EQ3NR (modèle statique).

Le but de ce type de calcul est de décrire l'état chimique et thermodynamique d'une solution, en utilisant des données analytiques, ainsi que des hypothèses théoriques (par exemple des états d'équilibre partiel avec des minéraux spécifiques). Ce type de calcul utilise les concepts d'équilibre thermodynamique, de coefficient d'activité, de paires d'ions et de complexation.

Il est possible d'introduire quelques éléments de déséquilibre thermodynamique dans de tels calculs; ce n'est plus alors un calcul d'équilibre au sens propre. Par exemple, le code

peut utiliser un couple redox ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) pour calculer le potentiel redox du couple dans la solution, mais pour cela, il faut introduire la concentration de chaque espèce du couple alors qu'il est possible de réaliser un calcul de spéciation à partir de la  $f\text{O}_2$  ou du potentiel redox de la solution et de l'analyse du Fe total.

#### *EQ3NR en résumé:*

- Les paramètres de la simulation sont les paramètres physico-chimiques, si possible mesurés, caractérisant les fluides naturels ou expérimentaux: pH, Température, Eh ou  $f\text{O}_2$  (état redox), concentrations des éléments en solution (majeurs, traces), équilibres supposés (par exemple avec un minéral).
- Résultats de la simulation:

⇒ Le code calcule la spéciation du fluide, c'est à dire la concentration et l'activité thermodynamique des différentes espèces aqueuses dans la solution (anions, cations, complexes, espèces non chargées) et la distribution d'un élément dissous entre diverses formes aqueuses.

Ce résultat détermine sous quelles formes se répartissent les éléments chimiques dosés dans un fluide en fonction des conditions imposées.

⇒ Le code calcule l'état de saturation du fluide, c'est à dire la liste des minéraux pour lesquels le fluide est saturé et l'intensité de la saturation pour chaque minéral (c'est l'indice de saturation ( $\log Q/K$ ) des réactions de dissolution). La plupart de ces réactions concernent la dissolution de minéraux; on parle alors d'index de saturation d'un minéral donné.

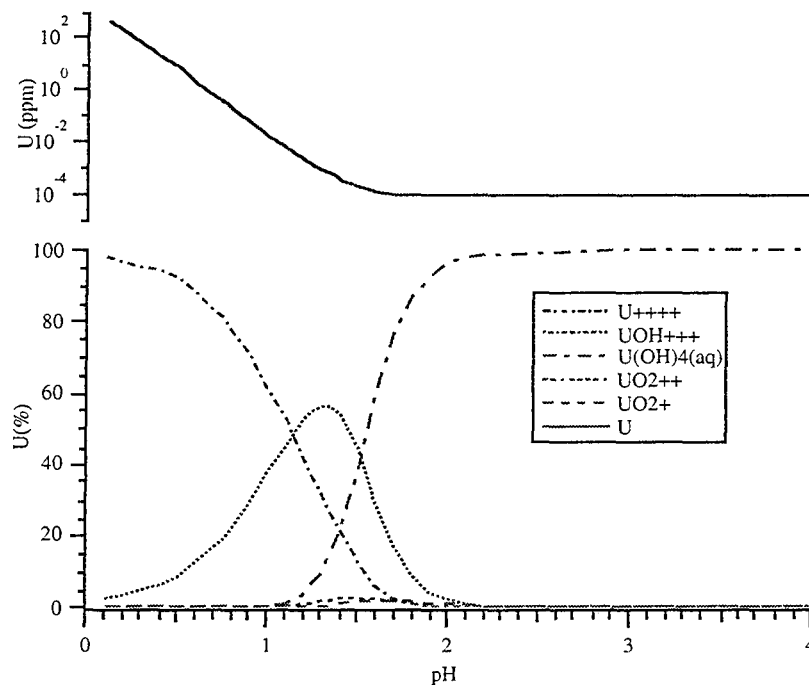
Ce résultat permet d'estimer le potentiel du fluide à dissoudre ou déposer des minéraux, et de comparer ces derniers avec les phases minérales observées in situ

(équilibre ou déséquilibre des solutions); et par conséquent de diagnostiquer le type de contrôle qu'elles exercent sur la chimie des fluides percolants.

### Deux exemples d'utilisation d'EQ3NR

- Courbes de solubilité: exemple de l'uraninite dans l'eau

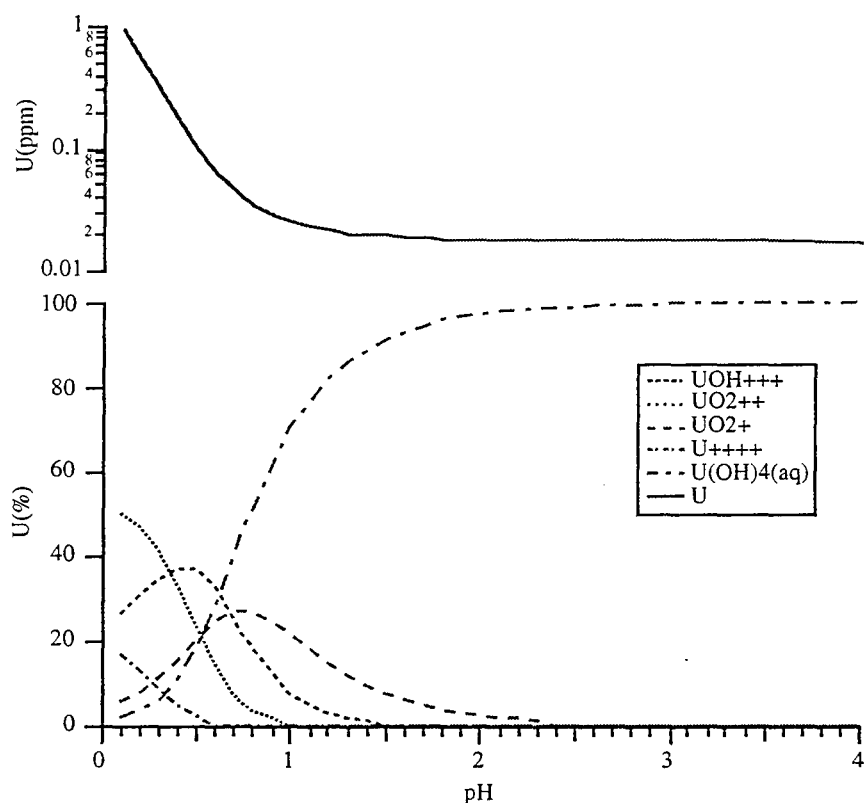
La solubilité de l'Uraninite a été calculée dans une eau pure à 25°C ( $\log fO_2 = -72.3$  fixée par le tampon redox Hématite-Magnétite) en fonction du pH (de 0 à 4). Pratiquement, une concentration croissante d'uranium en solution est introduite et sa valeur est relevée quand la solution devient saturée vis à vis de l'uraninite. Ces calculs sont répétés à différents pH pour obtenir une courbe de la concentration de U en solution, à l'équilibre avec l'uraninite, en fonction du pH (Figure 1).



**Figure 1 : Solubilité de l'uraninite et spéciation de U dans l'eau pure à 25°C et  $\log fO_2 = -72.3$**

Le même type de calcul peut être réalisé à des conditions différentes. Par exemple, la Figure 2 représente la solubilité de l'uraninite à plus haute température (200°C), et avec des

conditions d'oxydoréduction toujours imposées par le tampon Hématite-Magnétite à 200°C (log  $fO_2 = -40.5$ ).



**Figure 2 : Solubilité de l'Uraninite et spéciation de U dans l'eau pure à 200°C et log  $fO_2 = -40.5$**

Ces deux figures permettent d'estimer la variation de la solubilité de l'uraninite dans l'eau pure entre 25 et 200°C en présence du tampon redox hématite-magnétite. La spéciation de l'uranium en solution évolue également entre les deux températures, surtout dans le domaine des très fortes acidités.

#### *Perspective d'études et limites.*

Ce type de calcul peut être répété à l'infini en faisant varier tous les paramètres. Par exemple, les mêmes courbes pour différentes valeurs de  $fO_2$ , pour différentes valeurs de température, et pour différents pH peuvent être tracées. Des espèces en solution, comme des sulfates ou des phosphates, peuvent être ajoutés afin d'estimer leur influence sur la solubilité calculée de l'Uraninite, et sur la spéciation de l'uranium dans ces solutions. Des calculs

identiques peuvent être réalisés pour d'autres minéraux. La construction de diagrammes potentiel-pH à température donnée, où sont déterminés les différents domaines de stabilité des espèces uranifères, peut être aidée par l'utilisation du code.

Les limites d'utilisation d'EQ3NR sont essentiellement liées à la qualité et à l'homogénéité des bases de données thermodynamiques, ainsi qu'aux limites des différents paramètres de calcul (pour la version standard d'EQ3/6: température de 0 à 300°C, pression de vapeur saturante, solutions diluées...).

- Diagnostic de saturation et de spéciation

Exemples d'application: Les fluides des verses à stérile minier

La Figure 3 montre quel type de résultats le code de calcul EQ3NR peut fournir, à partir d'une simple analyse d'eau percolant dans une verse à stérile minier. L'eau analysée a traversé une matrice minérale, avec laquelle elle a interagi. Elle s'est donc chargée plus ou moins en différents éléments chimiques.

Le code calcule, en fonction des teneurs en éléments dissous, l'état de saturation du fluide vis à vis de toutes les espèces minérales qui peuvent être formées avec ces éléments chimiques. Le diagnostic de saturation est représenté par l'indice de saturation  $\log Q/K$ .

# Analyse de l'eau de percolation

EQ3NR

pH 2.67  
 Eh (mV) 536  
 T °C 14.1

Teneur en mg/l

Cl 71  
 NH4 3  
 NO3 11  
 SO4 2590  
 S 624.9  
 Al 6.71  
 Ca 514  
 Co 0.37  
 Cu 0.78  
 Fe++ 0  
 Fe+++ 33.2  
 K 2.62  
 Mg 93.67  
 Mn 5.02  
 Na 55.6  
 Ni 0.46  
 Si 19.6  
 Zn 2.56  
 Ag 0.002  
 As 0.1412  
 Cr 0.0083  
 V 0.09  
 U 35.82  
 Ra 9.13E-14

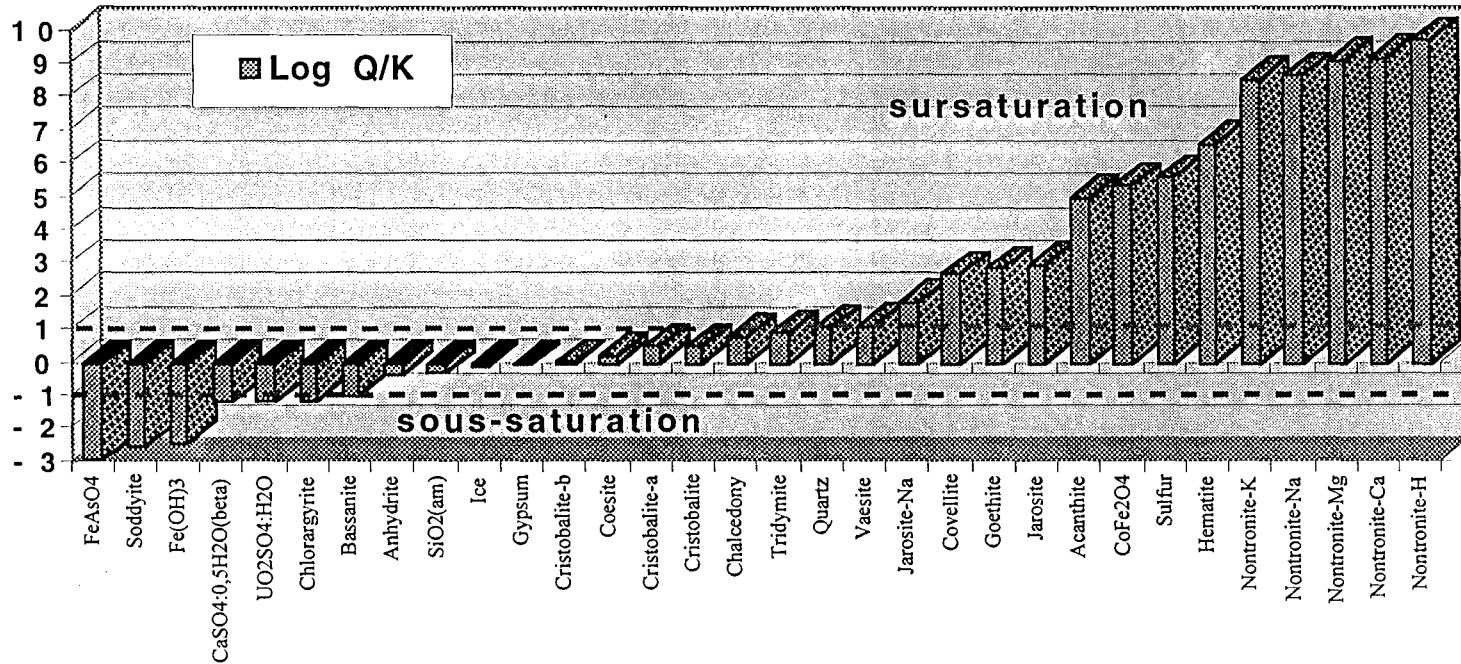


Figure 3 : Saturation de l'eau de la verse à stérile de Bertholène, calculée par EQ3NR

# Analyse de l'eau de percolation

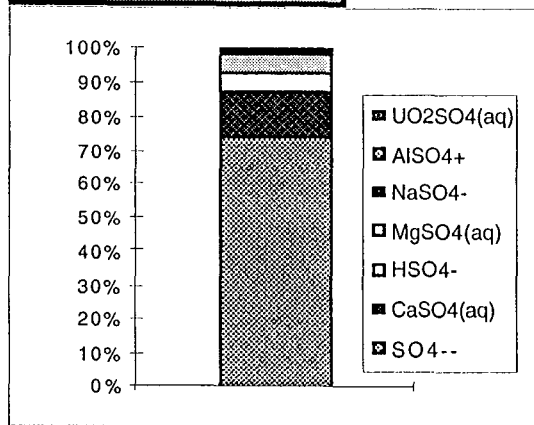
EQ3NR

pH	2.67
Eh (mV)	536
Température °C	14.1
Teneur en mg/l	
Cl	7.1
NH4	3
NO3	1.1
SO4	259.0
S	624.9
Al	6.71
Ca	51.4
Co	0.37
Cu	0.78
Fe++	0
Fe+++	33.2
K	2.62
Mg	93.67
Mn	5.02
Na	55.6
Ni	0.46
Si	19.6
Zn	2.56
Ag	0.002
As	0.1412
Cr	0.0083
V	0.09
U	35.82
Ra	9.13E-14

## Spéciation du fluide

species	molal conc
SO4--	2.00E-02
Ca++	9.37E-03
S5--	3.78E-03
CaSO4(aq)	3.46E-03
H+	2.72E-03
Mg++	2.42E-03
Na+	2.30E-03
Cl-	2.00E-03
HSO4-	1.53E-03
MgSO4(aq)	1.43E-03
SiO2(aq)	6.98E-04
Fe+++	5.09E-04
NH4+	1.56E-04
O2(aq)	1.47E-04
NaSO4-	1.18E-04
AlSO4+	1.02E-04
UO2SO4(aq)	1.00E-04
N2(aq)	8.87E-05
Al+++	8.45E-05
K+	6.33E-05
Al(SO4)2-	6.19E-05
Mn++	5.68E-05
Zn++	3.91E-05
UO2++	3.73E-05

## Spéciation de SO4



## Spéciation de U

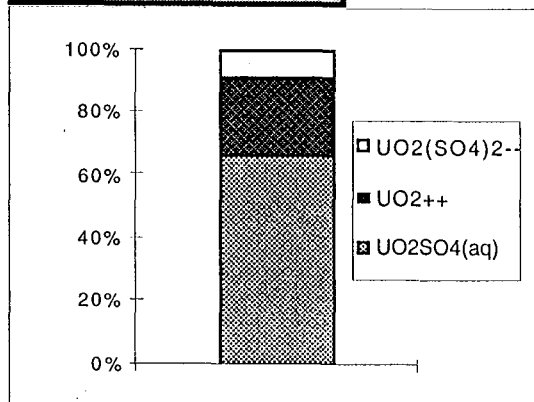


Figure 4 : Spéciation de l'eau de la verse à stérile de Bertholène, calculée par EQ3NR



⇒ Dans ce cas précis, le test de saturation indique que les phases susceptibles d'être précipitées par le fluide sont des argiles, suivis de divers oxydes métalliques, de sulfates de fer, et de phases siliceuses. Ceci est en relativement bon accord avec les phases secondaires observées sur le terrain (Cathelineau et al.,1996, Guerci et al.,1996). Ce type d'exemple sera traité en détail dans la partie III.

Outre le diagnostic de saturation le code de calcul EQ3NR fournit aussi la spéciation de la solution. Comme le montre la Figure 4, le code propose deux types de spéciation, la spéciation globale du fluide, qui comporte la liste de toutes les espèces aqueuses en solution par ordre de concentration décroissante, et la spéciation par éléments. Dans ce cas précis, le calcul a permis d'estimer la répartition de l'uranium et des sulfates entre les différentes espèces aqueuses en solution.

#### *Perspectives d'utilisation*

Ces calculs de spéciation permettent de mieux comprendre les conditions de transport ou de dépôt, d'un élément chimique, par des fluides circulants au contact d'une matrice minérale.

L'utilisation de ces diagnostics de saturation et de spéciation est multiple. Le but est de connaître l'histoire géochimique d'une eau circulante, de comprendre comment elle s'est chargée en éléments dissous, et d'apprécier son potentiel à dissoudre ou néoformer des espèces. Les applications sont alors très nombreuses et peuvent concerner des fluides superficiels (eaux de lacs, stériles, de mer, ...), des fluides profonds échantillonnés par forage (fluide géothermique, de bassin) ou des fluides de travaux souterrain (galeries minières, tunnels, ...).

## (2) Calculs de chemin réactionnel

Ces calculs sont effectués par le code EQ6 (modèle dynamique). Ce type de calcul prédit l'évolution d'un système réactionnel. De manière générale, un système réactionnel est constitué d'une solution aqueuse et de "réactants" vis à vis de la phase aqueuse. Les "réactants" sont des minéraux en état de non équilibre partiel, c'est à dire que leur dissolution partielle est forcée à chaque pas d'avancement réactionnel. A mesure que la réaction progresse, les caractéristiques de la solution aqueuse changent (pH, Eh, teneurs en éléments dissous) et la saturation vis à vis de nouveaux minéraux peut-être atteinte. Ces derniers peuvent alors se former dans des conditions d'équilibre partiel (les "produits") ou être arbitrairement retirés du système. Un changement de température peut être introduit afin de simuler un réchauffement ou un refroidissement.

Un calcul de chemin réactionnel gère un ensemble de réactions irréversibles (associées aux "réactants") et un ensemble de réactions réversibles (équilibres partiels concernant les paires d'ions, les complexes, et formations-redissolutions possibles de "produits" minéraux). De façon plus générale, un "réactant" minéral qui grandit de façon irréversible est réellement un produit au sens propre du terme; et un "produit" minéral qui se dissout à nouveau de façon réversible est réellement un réactant au sens propre du terme.

Les calculs de chemin réactionnel sont dynamiques car l'utilisateur doit indiquer des taux d'avancement pour décrire la progression d'une réaction irréversible. Ceci peut se présenter sous une ou deux formes:

- La première est de spécifier des taux relatifs à la variable d'avancement réactionnel adimensionnelle.
- La deuxième est de spécifier des taux réels, c'est-à-dire relatifs à une variable de temps.

Un mélange des deux formes est possible mais ceci est beaucoup plus délicat à utiliser.

En plus des lois de dissolution et précipitation, EQ6 inclut en même temps les calculs de spéciation et de coefficients d'activité. Un calcul de chemin réactionnel peut aussi prendre en compte un déséquilibre simple; par exemple, en spécifiant que certains minéraux ne

peuvent précipiter en dépit d'un indice de saturation favorable. En principe, un calcul de chemin réactionnel peut être entièrement défini en terme de lois de dissolution et de précipitation. Cependant, la connaissance trop limitée des cinétiques des systèmes géochimiques rend ce principe souvent inapplicable. Un calcul de chemin réactionnel est constitué en pratique d'une séquence de calculs de transfert de masse. Par exemple un "réactant" qui se dissout peut être épuisé, de nouvelles phases apparaissent qui peuvent aussi par la suite disparaître complètement.

*EQ6 en résumé:*

- *Systèmes modélisés:* (Matrice minérale + fluide)  
(fluide + fluide)  
(fluide seul)

*Paramètres de simulation:* pour le fluide, ce sont les mêmes paramètres que pour EQ3NR. Pour la matrice minérale, le nombre de moles, les coefficients de surface, les lois de dissolution, et de précipitation peuvent être spécifiés.

- *La modélisation,* c'est l'évolution du système en milieu ouvert ou fermé, à température fixe ou variable, avec ajout d'éventuels réservoirs gazeux. L'évolution du système pour une simulation (Minéraux + fluide) est calculée en fonction de la variable d'avancement réactionnel  $z_i$  (c'est l'indice de progression de la dissolution).
- *Les résultats* sont de plusieurs types:
  - ⇒ La teneur en éléments dissous dans le fluide (et sa spéciation) en fonction de  $z_i$
  - ⇒ Le pH en fonction de  $z_i$
  - ⇒ L'état redox en fonction de  $z_i$
  - ⇒ Les moles de minéraux formés en fonction de  $z_i$

Ils permettent la comparaison avec les analyses des fluides naturels et expérimentaux ainsi qu'avec les paragenèses d'altération observées.

### *Exemple d'utilisation d'EQ6*

Un système de départ (roche+fluide, fluide+fluide ou fluide seul) est choisi, et EQ6 tente de reproduire son évolution vers un état d'équilibre thermodynamique.

### *Exemple d'un système Fluide+Roche.*

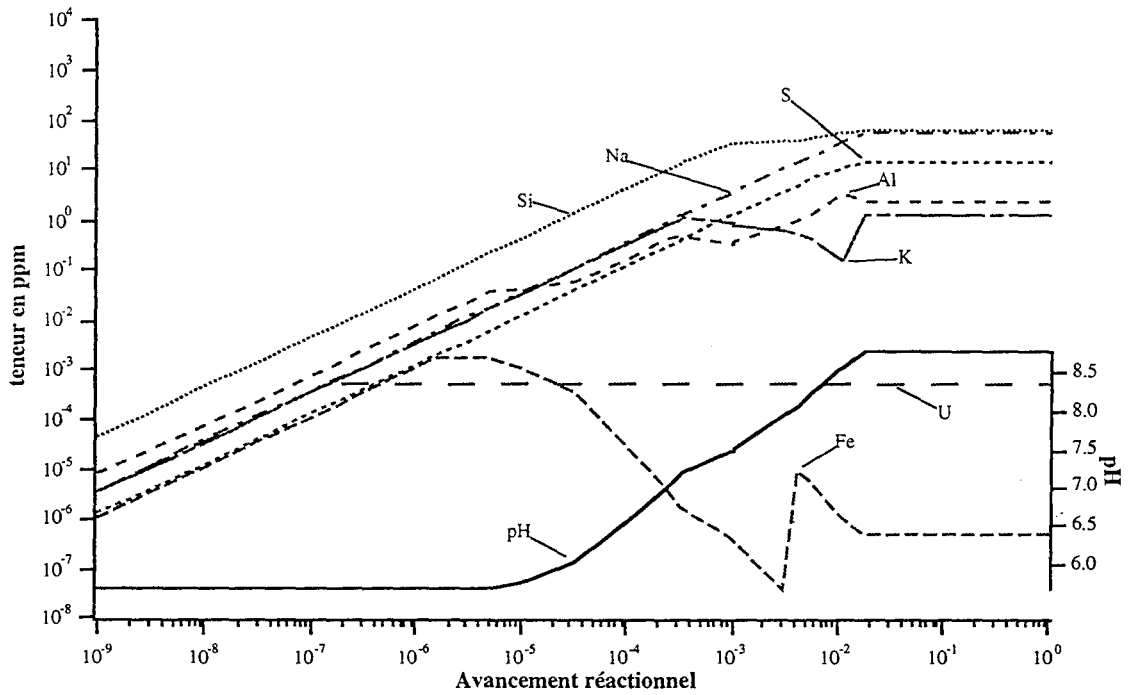
La simulation tente de prédire l'évolution d'un granite contenant une phase uranifère sous l'effet d'une percolation de fluide à 120°C. Le Tableau 1 résume les paramètres de simulation introduits.

<p>Simulation numérique d'un système naturel (code de calcul EQ6)</p> <p><u>Phases réactives de départ:</u></p> <p>QUARTZ, FELDSPATH-K, MUSCOVITE, ALBITE PYRITE URANINITE, COFFINITE</p> <p><u>Solution de départ:</u></p> <p>Eau pure à l'équilibre avec O2 et CO2 de l'air 25°C et pH=5.65</p> <p><u>Paramètres de simulation:</u></p> <p>Température 120°C, logfO2=-40 Pression de vapeur saturante rapport massique de départ solide/liquide=43/1000 Système ouvert</p>
--

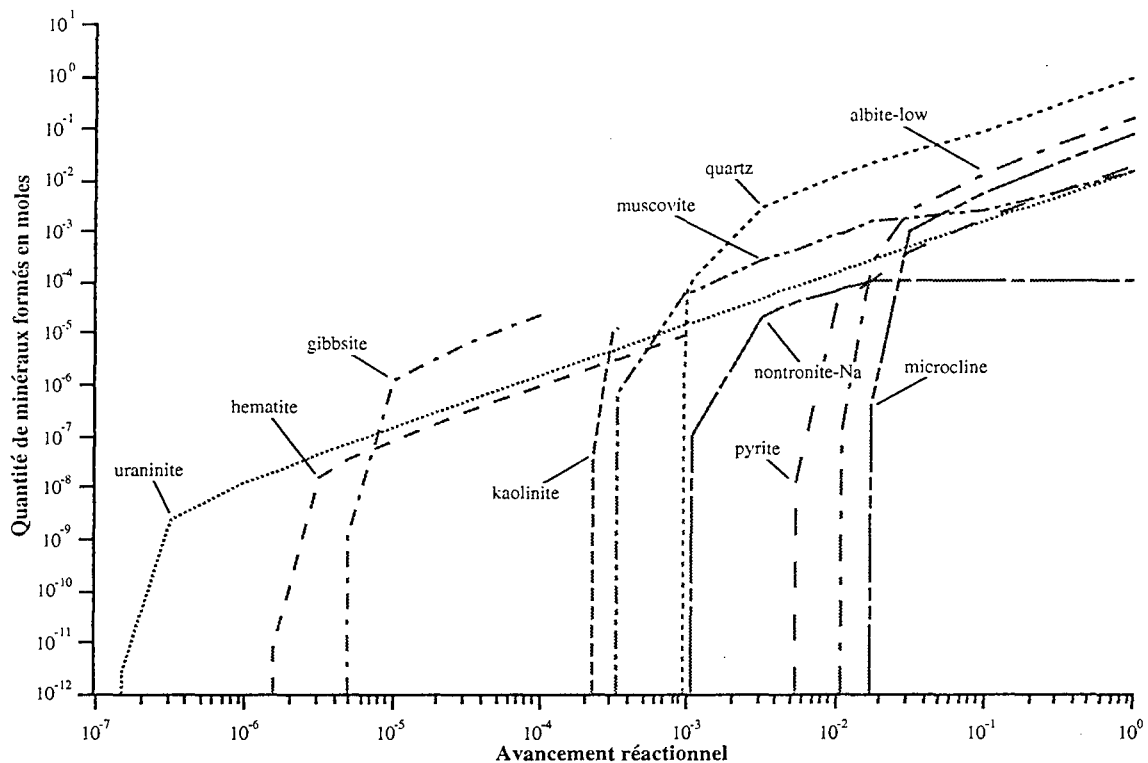
**Tableau 1: Simulation granite uranifère + eau pure à 120°C**

Le code propose alors une évolution thermodynamique du système vers un état d'équilibre. Cette évolution se traduit par la dissolution des phases réactives de départ, jusqu'à ce que le fluide soit saturé vis à vis d'elles, ou alors jusqu'à ce qu'elles soient complètement consommées. La Figure 5 montre l'évolution de la phase fluide, parallèlement à l'évolution des phases minérales (Figure 6). La mise en solution d'éléments des phases minérales du granite provoque la saturation du fluide et donc la formation de phases minérales

au cours de la progression du fluide au sein du granite. Les néoformations d'argiles (kaolinite et nontronite-Na) sont les produits de l'altération des minéraux du granite. Les résultats du calcul montrent que l'uranium provenant de l'uraninite et de la coffinite reprécipite sous forme d'Uraninite une fois que la teneur de saturation en uranium est atteinte.



**Figure 5 : Simulation EQ6: granite uranifère + eau pure à 120°C; évolution de la phase fluide**



**Figure 6 : Simulation EQ6: granite uranifère + eau pure à 120°C; évolution des phases minérales**

Cependant, il est nécessaire de caler le modèle à réalité, en prenant en compte les limites des techniques analytiques, ainsi que les extrapolations de modélisation (simplification nécessaire du système modélisé = contraintes liées au code de calcul).

#### *Perspectives d'utilisation et limites.*

Quelque soit le système modélisé, le but est d'essayer de calibrer au mieux le modèle, en réalisant des aller-et-retour entre les résultats simulés et la réalité. Lorsqu'une calibration acceptable est atteinte, de nombreuses hypothèses peuvent être testées concernant l'influence de certains paramètres sur l'évolution du système. Il est possible d'imaginer la simulation de plusieurs systèmes en chaîne, afin de connaître l'influence de l'évolution d'un système sur un autre, ou bien l'effet de variations répétées de la température.

Or, si ce type de simulation est applicable à de nombreuses études réalisées au CREGU, il est nécessaire de bien considérer les limites d'application du code de calcul. Outre

les limites thermodynamiques évoquées précédemment, il est actuellement difficile de simuler l'évolution cinétique d'un système (et donc de prendre en compte la variable temps); car le nombre de données cinétiques disponibles est très inférieur au nombre de données thermodynamiques. Cette lacune commence à se combler grâce aux efforts réalisés tant au niveau expérimental, qu'au niveau de la formalisation des paramètres cinétiques, à Strasbourg avec le développement de Kindis (Madé.,1990), un code de calculs qui prend en compte la cinétique des réactions.

Il faut aussi savoir que le modèle ne tient pas compte des réactions d'échanges ioniques, et des réactions de surface (cas des argiles de type smectite, par exemple).

#### *b) Architecture du code et flux de données.*

La Figure 7 montre comment le code EQ3/6 est structuré. On voit parfaitement le lien existant entre le modèle statique (EQ3NR) et le modèle dynamique (EQ6): le fluide qui intervient dans EQ6 a été préalablement calculé par EQ3NR. Le flux de données entre les deux codes se fait par l'intermédiaire d'un fichier "pickup" spécialement conçu pour cela. On peut remarquer que le code EQ6 génère lui aussi un fichier "pickup" qui peut initier d'autres calculs dynamiques. Le résultat d'une simulation peut servir de point de départ pour une autre simulation (par exemple si on simule l'évolution d'un système à 200°C, le résultat obtenu peut être soumis à nouveau dans EQ6 à un refroidissement jusqu'à 25°C).

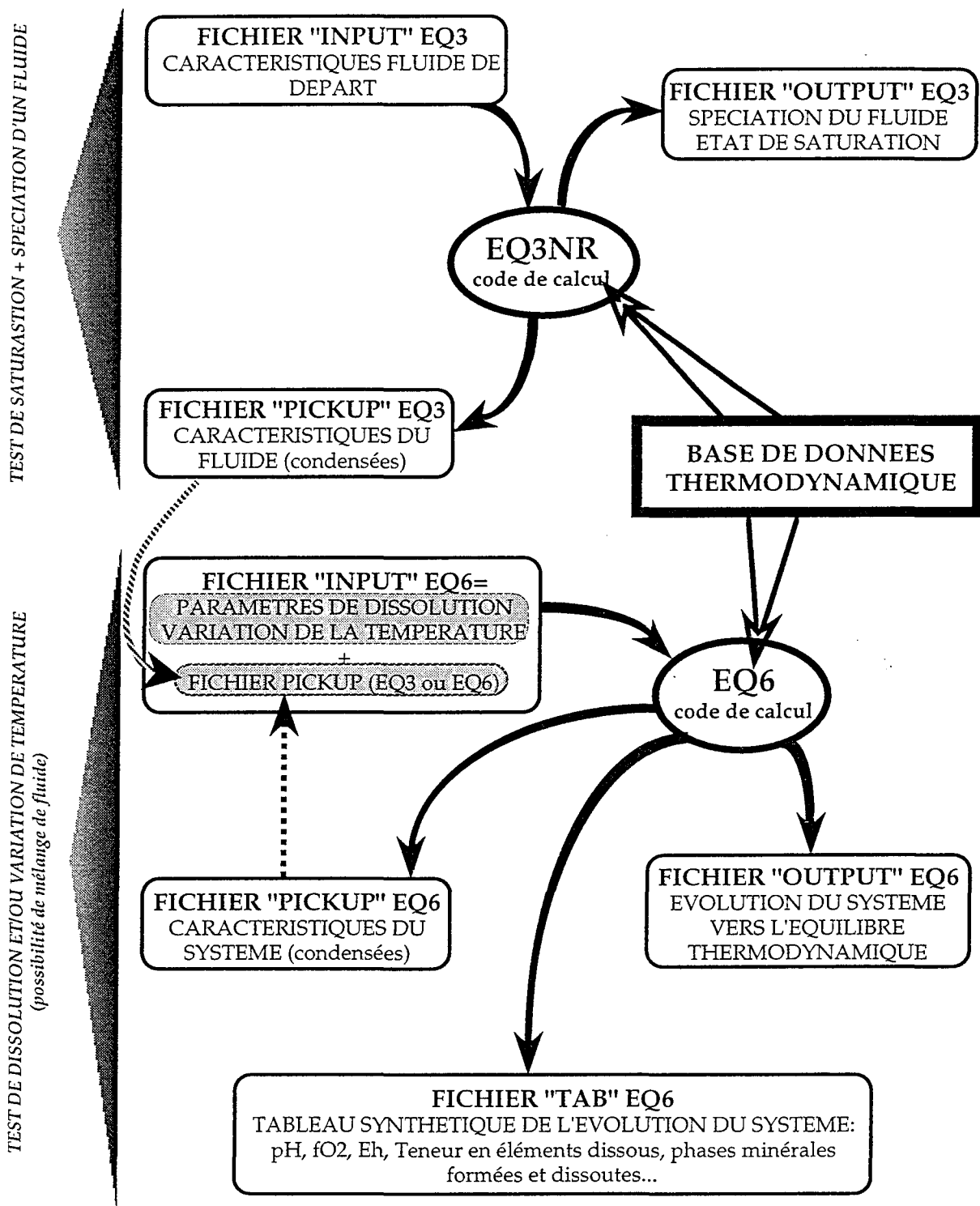


Figure 7 : Les flux de données dans EQ3/6.



c) *Les formalismes utilisés dans EQ3/6*

(1) Domaines de validité

Le formalisme utilisé par EQ3/6 pour réaliser les calculs dans le domaine des solutions aqueuses diluées est le formalisme de Debye-Hückel étendu. Le formalisme utilisé pour modéliser les saumures est le formalisme de Pitzer. L'activité thermodynamique d'une espèce aqueuse en solution est définie par l'équation:

$$a_i = m_i \gamma_i$$

activité thermodynamique

concentration molaire

coefficients d'activité molaire

La force ionique est définie par l'équation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

force ionique

somme sur toutes les espèces aqueuses en solution

$z$  : charge électrique des espèces aqueuses

Les trois options disponibles pour le calcul des coefficients d'activité des espèces aqueuses dans EQ3/6 sont les modèles utilisant les équations de Davies (1962) et l'équation B-dot d'Helgeson (1969), en ce qui concerne Debye-Hückel étendu, et les équations de Pitzer (1973, 1975, 1979, 1987). Les deux premiers modèles sont utilisables pour des solutions diluées dont la force ionique est inférieure à 1 molal. Le troisième modèle est valable aussi bien pour les solutions diluées que pour les solutions très concentrées, cependant le nombre plus restreint des données thermodynamiques (par exemple pas de données sur la silice ou de données à des températures supérieures à 100°C) limite son champ d'application.

## (2) L'équation de Davies

C'est le premier modèle de calcul de coefficients d'activité d'EQ3/6. Il est normalement utilisé uniquement pour des températures voisines de 25°C. Il n'est précis que pour des forces ioniques de quelques dixièmes molales dans la plupart des solutions. L'atout majeur de cette équation est que la charge électrique est le seul paramètre spécifique aux espèces aqueuses requis pour le calcul (aussi bien pour des espèces dont l'existence est prouvée que pour des espèces hypothétiques).

$$\log \gamma_i = -A_{\gamma,10} z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2I \right)$$

paramètre  $A$  de Debye-Hückel

On peut trouver parfois 0.3 au lieu de 0.2. Si '0.2I' est supprimé, l'équation revient à un modèle simple de Debye-Hückel

L'équation de Davies prédit un coefficient d'activité de 1 pour toutes les espèces aqueuses non chargées. Or, en général, les coefficients d'activité des espèces neutres non polaires ( $O_2(aq)$ ,  $H_2(aq)$  et  $N_2(aq)$ ) augmentent à force ionique croissante (Garrels et Christ 1965, p67-70). Aussi, d'après Reardon et Langmuir (1976), les coefficients d'activité de deux espèces neutres polaires (comme les paires d'ions  $CaSO_4(aq)$  et  $MgSO_4(aq)$ ) baissent à force ionique croissante, en conséquence des interactions ions dipôles.

## (3) L'équation B-dot

C'est le second modèle pour les coefficients d'activité disponibles dans EQ3/6. Il est basé sur l'équation de B-dot d'Helgeson (1969) pour les espèces chargées électriquement.

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{a} B_{\gamma} \sqrt{I}} + \overset{\circ}{B} I$$

diamètre du noyau de l'espèce aqueuse

paramètre  $B$  de Debye-Hückel

caractéristique du paramètre  $\overset{\circ}{B}$

Comme l'équation de Davies, c'est une extension simple du modèle de Debye-Hückel représentée par le terme «  $\overset{\circ}{B} I$  ». La partie Debye-Hückel de cette équation est équivalente à celle de Davies si le produit «  $\overset{\circ}{a} B_{\gamma}$  » vaut 1. Cependant, dans la partie étendue, la différence avec l'équation de Davies est le coefficient  $\overset{\circ}{B}$  qui dépend de la charge électrique de l'espèce en question. La gamme de concentration pour laquelle cette équation donne une bonne précision dans les résultats est la même que pour l'équation de Davies. L'avantage par rapport à l'équation de Davies est que l'équation B-dot dans EQ3/6 couvre une large gamme de température (0 à 300°C).

Pour les espèces électriquement neutres, l'équation s'écrit:  $\log \gamma_i = \overset{\circ}{B} I$

Bien que l'équation B-dot n'est théoriquement pas utilisée dans le cas d'espèces aqueuses électriquement neutres, en pratique, comme le suggèrent Garrels et Thompson (1962) et Helgeson (1969), une valeur est attribuée pour le coefficient d'activité du CO<sub>2</sub> aqueux, équivalente à celle dans une solution de chlorure de sodium pure de force ionique identique. La version la plus récente d'EQ3/6 applique seulement cette approximation aux espèces uniquement non polaires (O<sub>2</sub>(aq), H<sub>2</sub>(aq), N<sub>2</sub>(aq)). Les coefficients d'activité des espèces aqueuses neutres polaires sont fixés à 1 (Garrels et Christ, 1965, p. 70); ce qui induit :  $\log \gamma_i = 0$ .

#### (4) Les équations de Pitzer

Pitzer (1973, 1975) propose des équations semi-empiriques pour décrire les coefficients d'activité des électrolytes aqueux. Ces équations sont particulièrement efficaces

pour gérer la thermodynamique des solutions concentrées. Harvie et Weare (1980) et Harvie, Møller et Weare (1984) ont développé un modèle basé sur ces équations pour décrire les propriétés des solutions, mais aussi les équilibres entre ces solutions et les sels. L'utilité de ces modèles n'est plus à démontrer; Harvie et al. (1980) ont pu reproduire par le modèle la séquence minérale produite par l'évaporation de l'eau de mer, Monnin et Schott (1984) ont pu reproduire le phénomène de dépôt de trona dans le lac Magadi au Kenya, et Felmy et Weare (1986) ont pu expliquer la formation d'évaporites riches en borates dans le lac Searles en Californie.

Les équations de Pitzer utilisées dans EQ3/6 ne seront pas détaillées ici, car les études menées avec le code qui seront abordées ultérieurement concernent des solutions aqueuses que l'on a supposé pouvant être décrites avec suffisamment de précision par les modèles de Debye-Hückel étendus (Davies et B-dot).

#### *d) Les améliorations de la version 7.2a*

Ce sont des améliorations par rapport à la version anciennement utilisée au CREGU. Elles montrent qu'EQ3/6 est en développement permanent au LLNL. Cette liste n'est pas exhaustive, cependant elle recense les principales évolutions.

- L'amélioration majeure est un ensemble de 5 nouveaux fichiers de données thermodynamiques. Cette nouvelle organisation des données thermodynamiques a pour but de rendre chaque base de données plus cohérente pour la modélisation des spéciations, pour les constantes d'équilibres et pour les paramètres des coefficients d'activité. L'utilisateur doit choisir la base de données la mieux adaptée à son problème. Pour le contenu, de nombreuses améliorations ont été réalisées en ce qui concerne l'ajout, la substitution et la suppression de données. Les fichiers de données basées sur les équations de Pitzer contiennent maintenant des valeurs des paramètres de Debye-Hückel  $A_f$ .

- Les approximations des coefficients d'activité de l'eau, utilisées de pair avec l'équations B-dot, ont été remplacées par celles utilisées par le paramètre B-dot lui-même. Une approximation de l'activité de l'eau homogène avec l'équation de Davies (1962) a été ajoutée.
- Une approximation plus stable du coefficient d'activité du  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a été introduite. L'ancienne approximation était souvent source de non convergence du code de calcul.
- Le comportement de convergence avec les saumures a été grandement amélioré en changeant l'algorithme utilisé par EQ3NR et EQ6. Quelques problèmes de convergence existent encore dans certains cas de solutions extrêmement concentrées. Il a été ajouté à EQ3NR la possibilité de gérer le paramètre "pHCl" issu d'une méthodologie théorique et expérimentale pour gérer le pH dans les saumures. Ceci ne nous concerne pas directement car on ne travaille pas en milieu très concentré.
- EQ6 a été modifié pour accueillir des valeurs d'énergie ou d'enthalpie d'activation comme variables d'entrée pour les lois cinétiques.
- Il a été supprimé, dans EQ3NR, la possibilité d'introduire directement une valeur d'alcalinité.
- Cette version a été testée de façon intensive et de nombreux "bugs" ont été éliminés.

Des prototypes expérimentaux ont été développés au LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) sur différents aspects de la modélisation: Transport couplé à une dimension, étude des échanges de cations et un modèle de solution solide élaboré. Ces versions ne sont pas distribuées en dehors du LLNL.

e) *Les données thermodynamiques*

(1) Bases de données disponibles

Les cinq bases de données disponibles sont bien distinctes et l'utilisateur du code EQ3/6 doit sélectionner le fichier le plus apte à résoudre son problème. Ces cinq bases se répartissent entre deux familles. D'une part celles dont les données sont spécifiques aux équations de Debye-Hückel étendues (équations de Davies (1962) et équations de B-dot (Helgeson 1969)), et d'autre part celles dont les données sont spécifiques aux équations de Pitzer (solutions concentrées). Les caractéristiques générales des cinq bases des données de la génération R10 (version antérieure à version actuelle) sont résumées dans le Tableau 2. La génération R22a, dont les caractéristiques sont voisines, est celle actuellement fournie avec le code. La différence concerne l'ajout de certaines espèces.

Nom du fichier (suffixe)	Source	Coefficients d'activité	Limites de température	Nombre d'éléments chimiques	Nombre d'espèces de base	Nombre d'espèces aqueuses	Nombre de minéraux purs	Nombre d'espèces gazeuses	Nombre de solutions solides
com	GEMBOCHS (LLNL)	Debye-Hückel étendu	0-300°C	78	147	852	886	76	12
sup	SUPCRT92	Debye-Hückel étendu	0-300°C	69	105	315	130	16	0
nea	NEA draft report	Debye-Hückel étendu	0-300°C	32	50	158	188	76	0
hmv	Harvie, Møller, and Weare (1984)	Equations de Pitzer	25°C	9	13	17	51	3	0
pit	Pitzer (1979)	Equations de Pitzer	0-100°C	52	62	68	381	38	0

**Tableau 2: Caractéristiques majeures des 5 fichiers de données (versions R10)**

La base de données **com** (pour "composite") est la plus volumineuse de la famille "Debye-Hückel" (cf. Annexe 1 p.247). Elle a été créée au LLNL à partir de sources très variées. Ce défaut d'homogénéité peut-être à l'origine d'imprécisions plus ou moins grandes.

Cependant, elle offre la possibilité de modéliser des systèmes aqueux de composition très complexe grâce au nombre impressionnant d'espèces qu'elle contient.

La base de données **sup** est une base de données très homogène. Elle contient exclusivement les données thermodynamiques de SUPCRT92 (Johnson, Oelkers and Helgeson, 1992), le programme de calcul thermodynamique issu des travaux d'Helgeson. Les liens entre les données thermodynamiques et les variables de température et de pression sont représentés par des équations d'état (pour les minéraux, les gaz et les espèces aqueuses), qui font référence parmi la littérature géochimique. Cette base de données couvre un champ assez large d'éléments chimiques et d'espèces intervenant dans les interactions eau-roche. De nombreuses espèces organiques y sont dénombrées.

La base de données **nea** est une base de données très spécialisée car elle possède une représentation très pointue de la thermodynamique des espèces uranifères. Toutes les données proviennent de la banque de données de la NEA (Nuclear Energy Agency of the European Community). Ce travail de révision des données thermodynamiques a été réalisé par le groupe international Grenthe et al (1989) et publié en 1992.

Les bases de données **hmw** et **pit** sont aussi très homogènes. Cependant elles sont spécifiques aux modélisations de solutions très concentrées, en faisant appel au formalisme de Pitzer pour le calcul des coefficients d'activité.

## (2) Structure des bases de données.

La Figure 8 décrit l'organisation commune aux bases de données relatives aux équations de Debye-Hückel. Ces bases de données sont structurées en sous-blocs bien définis.

En-tête (data0.nom.numero de la version)
Titre du fichier
Bloc des paramètres « data0 » : <ul style="list-style-type: none"> <li>•limites des températures (°C)</li> <li>•grille de températures (°C)</li> <li>•grille des pressions (bars)</li> <li>•grille des coefficients de Debye-Hückel <math>A_{g,10}</math></li> <li>•grille des coefficients de Debye-Hückel <math>B_g</math></li> <li>•grille des coefficients B-dot</li> <li>•grille des coefficients de Drummond(1981)</li> <li>•grille des <math>\log K_{Eh}</math></li> </ul>
Bloc des paramètres « bdot » : <ul style="list-style-type: none"> <li>•noms des espèces aqueuses, azer0, type d'ion</li> </ul>
Bloc des éléments chimiques : <ul style="list-style-type: none"> <li>•éléments, poids atomique</li> </ul>
Superbloc des espèces aqueuses : <ul style="list-style-type: none"> <li>•espèces de la base stricte</li> <li>•espèces de la base auxiliaire, grille des logK associée</li> <li>•espèces de générales, grille des logK associée</li> </ul>
Superbloc des minéraux purs : <ul style="list-style-type: none"> <li>•minéraux purs, grille des logK associée</li> </ul>
Superbloc des liquides : <ul style="list-style-type: none"> <li>•liquides pures, grille des logK associée</li> </ul>
Superbloc des Gaz : <ul style="list-style-type: none"> <li>•espèces gazeuses, grille des logK associée</li> </ul>
Superbloc des solutions solides : <ul style="list-style-type: none"> <li>•solutions solides, les différents pôles associés.</li> </ul>
Bloc des références : <ul style="list-style-type: none"> <li>Références des données thermodynamiques</li> </ul>

**Figure 8 : Structure type d'un fichier de base de données.**

La structure est globalement homogène: espèce et grille de données thermodynamiques associées. Mais, contrairement aux autres blocs, le bloc des espèces aqueuses est structuré en trois sous-groupes. Ceci est lié à une contrainte d'algorithme de calcul. Pour simplifier les équations et réduire leur nombre, toutes les réactions de la base de données s'écrivent avec les espèces aqueuses de la base stricte et de la base auxiliaire. La base stricte représente chaque élément chimique par une espèce aqueuse simple qui le contient (un ion en général). La base auxiliaire représente d'autres états d'oxydation de l'élément chimique considéré. Par exemple,



le chlore est représenté par Cl<sup>-</sup> dans la base stricte et par ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans la baseauxiliaire.

L'Extrait de fichier 1 représente une espèce de la base stricte dans la base de données.

```

+-----+
K+
  date last revised = 02-jul-1993
  keys = basis
  charge = 1.0
* azero = 3.0
* mwt = 39.09830 g/mol
  1 chemical elements =
    1.0000 K
* Extrapolation algorithm: criss-cobble (1964 [1,2])
* gflag = 2 (calculated delGof(delHof,SOPrTr) used)
* basic source = codata
* delGof = -282.526 kj/mol
* delHof = -252.140 kj/mol
* SOPrTr = 101.200 j/(mol*K)
+-----+

```

Extrait de fichier 1: Exemple d'élément (K<sup>+</sup>) de la base stricte au sein de la base com

```

+-----+
H-Autunite          H2(UO2)2(PO4)2
  date last revised = 09-jul-1990
  keys = solid      idealized
  VOPrTr = 0.000 cm**3/mol (source = )
* mwt = 732.01372 g/mol
  4 chemical elements =
    2.0000 H          12.0000 O          2.0000 P
    2.0000 U
  3 species in data0 reaction
-1.0000 H-Autunite
 2.0000 UO2++        2.0000 HPO4--
*
  log k grid (0-25-60-100/150-200-250-300 C) =
    -22.3310 -22.9434 -23.9554 -25.2089
    -26.8772 -28.6319 500.0000 500.0000
* Extrapolation algorithm: constant enthalpy approximation
* gflag = 1 (reported delGof used)
* basic source = 92gre/fug
* delGof = -4228.000 kj/mol
* delHof = -4590.337 kj/mol
* SOPrTr = 329.000 j/(mol*K)
+-----+

```

élément de la base stricte pour écrire la réaction de formation

grille des logK de 0 à 300°C. La valeur 500 indique que le log K n'est pas introduit pour cette température

Extrait de fichier 2: Exemple d'élément (les données thermodynamiques de H-Autunite) du super bloc des minéraux purs de la base com

L'Extrait de fichier 2 représente une autre espèce (base auxiliaire, générale aqueuse ou minérale).

La différence majeure entre les deux est l'absence de la grille des logK dans la base stricte puisque ses espèces sont les éléments qui servent à construire toutes les autres espèces de la base de données.

(3) Aspect évolutif des bases de données thermodynamiques.

La liberté de modifier les bases de données est totale, grâce à un « préprocesseur » de fichier de données appelé EQPT. EQPT, à partir d'un fichier de départ data0, écrit un fichier data1 directement lisible par le code de calcul. EQPT vérifie en même temps si des erreurs existent dans le fichier data0 (par exemple des réactions non équilibrées). EQPT transforme les données en réalisant une interpolation polynomiale; les coefficients polynomiaux sont alors placés dans une grille de température (de 0 à 300°C). Il est donc possible d'introduire de nouvelles espèces, de corriger des données thermodynamiques ou éventuellement d'en supprimer.

Les bases de données ne sont donc pas des structures figées. Elles sont par ailleurs en développement constant au LLNL où les bases de données sont mises à jour régulièrement.

## 2. Validation

Comme pour tous les outils de modélisation, il est nécessaire de les valider en s'assurant que les simulations réalisées permettent de reproduire plus ou moins fidèlement les phénomènes modélisés. Cette étape permet d'attribuer une "cote de confiance" au modèle et de mieux définir ses limites.

### a) *Test de bon fonctionnement du code de calculs*

C'est la première validation (et la plus simple) à entreprendre. Elle permet de savoir si le code de calcul a été correctement installé. Pour réaliser cette validation, il suffit simplement de faire fonctionner le programme avec une série de fichiers tests fournis avec le code et dont les types de modélisation sont exhaustifs des possibilités du code. Cette étape paraît anodine mais elle est indispensable car elle seule peut garantir le fonctionnement correct du programme. Il est important de dire qu'une mauvaise installation du logiciel ne se manifeste pas forcément par une non exécution du programme. En effet, EQ3/6 peut sembler fonctionner correctement en fournissant dans certains cas des résultats plausibles (mais faux!). Dans ce cas précis, le problème était provoqué par une confusion entre deux routines de tri différentes (l'une était une routine propre à EQ3/6, l'autre était une routine pré-installée avec le système d'exploitation de la station de travail) qui avaient le même nom. La comparaison des résultats fournis par la version installée avec les résultats théoriques des tests fournis avec le logiciel permet de lever toute incertitude quant à la bonne installation d'EQ3/6.

Les fichiers de test fournis avec EQ3/6 sont aussi des exemples relativement simples d'input et d'output de quelques modélisations de problèmes de spéciation-solubilité ainsi que de calculs de chemins réactionnels, exécutés avec succès par EQ3NR et EQ6. Certains de ces tests sont décrits et expliqués dans le guide de l'utilisateur d'EQ3/6 (Wolery 1992).

Pour EQ3:

- Calcul de la composition de l'eau de mer avec la composition en anions et cations majeurs seulement (swmaj.3i).
- Calcul de la composition de l'eau de mer avec le formalisme de Pitzer (swmajp.3i).
- Exemple d'utilisation de contrainte de solubilité (oxcalhem.3i).
- Calcul de la composition d'un tampon pH (custombuf.3i).
- Calcul de la  $fO_2$  à partir d'un équilibre avec des minéraux (fo2mineq.3i).
- Calcul d'Eh à partir d'un couple redox (acidemwb.3i).
- Calcul de la spéciation de l'eau de la Mer Morte (deadseabr.3i)

- Utilisation du paramètre pHCl dans un input de calcul: un exemple (swphcl.3i).

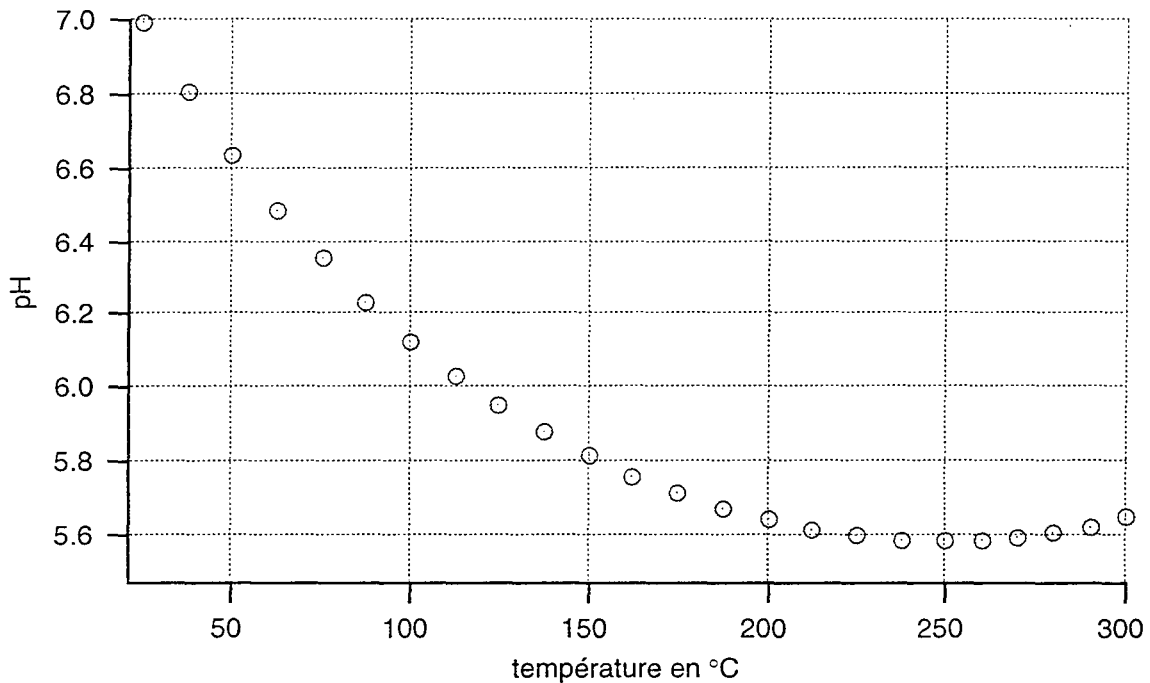
Pour EQ6:

- Trouver les précipités à partir d'une eau de mer avec de multiples sursaturations (swpar.3i + pptminssw.6i).
- Calcul de pH à haute température à partir d'un pH issu de refroidissement (quenchfl.3i + heatqf.6i).
- Dissolution du microcline dans HCl à pH=4 (ph4hcl.3i + microhcl.6i).
- Dissolution de microcline dans un système ouvert avec flux d'acide dans un milieu de microcline (ph4hcl.3i + microhclft.6i).
- Calcul de la solubilité du gypse dans une solution de NaCl en utilisant le formalisme de Pitzer (caso4naclB.3i + gypnacl.6i).
- Exemple de titrage d'alcalinité (rwpar.3i + rwtitr.6i).
- Simulation de la cinétique de précipitation du quartz (sio2.3i + pquartz.6i).
- 

#### *b) Autres tests simples réalisés au CREGU*

##### (1) Calculs dans les système Eau pure et Eau-NaCl

Les calculs de pH en fonction de la température (Figure 9) montrent que le code reproduit très bien les valeurs expérimentales. Le pH baisse lorsque la température augmente (Michard 1989).



**Figure 9: pH calculé par EQ3NR en fonction de la température dans l'eau pure**

Des calculs à  $fO_2$  variable montrent que la  $fO_2$  n'influence pas le système.

NaCl à  $10^{-4}$  M modifie très peu le pH alors que NaCl à  $10^{-1}$  M fait baisser le pH de 6.99 à 6.97 (à 25°C)

## (2) calculs sur les carbonates

Pour vérifier qu'EQ3/6 gère correctement les carbonates, des diagrammes de Sillen pour l'acide carbonique ont été reconstruits. Pour cela, EQ3NR a été utilisé pour réaliser des calculs de spéciation des espèces en solution à différent pH. Le nombre de calculs dépend du pas de pH et donc de la précision que l'on souhaite obtenir pour les courbes du diagramme.

- Le premier diagramme (Figure 10) est obtenu en considérant une quantité de  $CO_2$  en solution constante.

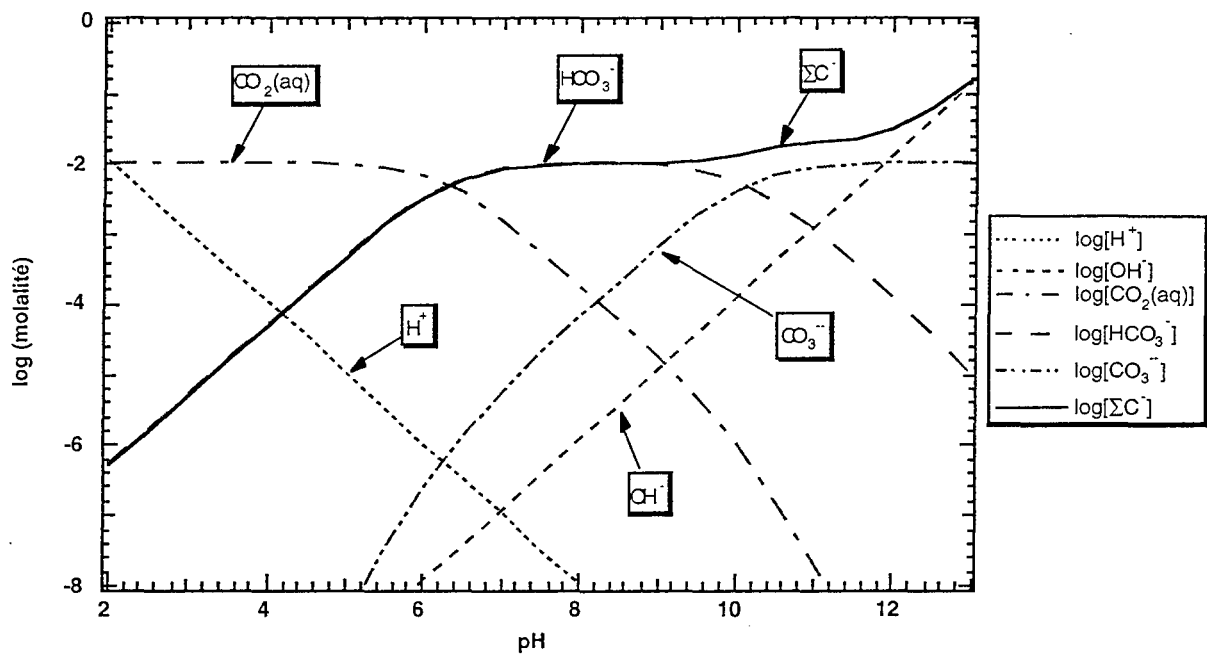


Figure 10 : Diagramme de Sillen d'une solution d'acide carbonique calculé avec EQ3NR (base de donnée com);  $\Sigma\text{CO}_2=0.01 \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Na}^+]=[\text{Cl}^-]=0.01 \text{ mol/kg}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

Comme le montre la Figure 11, le diagramme de Sillen pour les conditions envisagées est parfaitement reproduit.

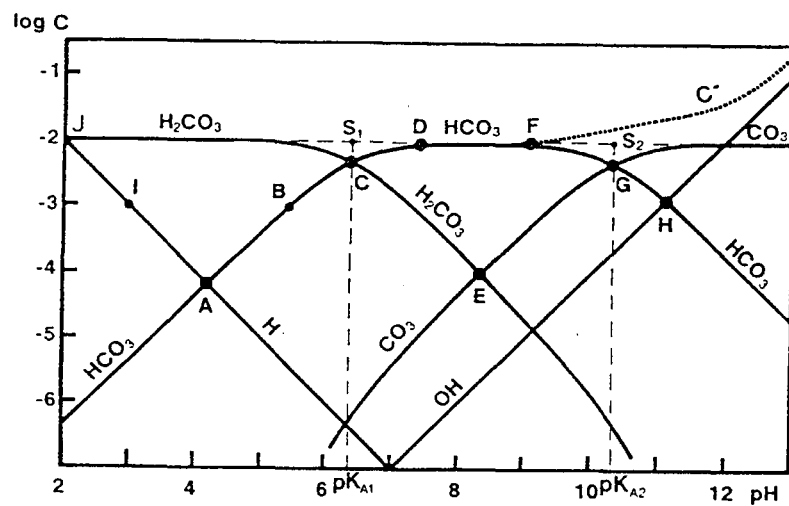


Figure 11 : Diagramme de Sillen d'une solution d'acide carbonique  $10^{-2} \text{ mol/kg}$  à  $25^\circ\text{C}$  d'après Michard (1989)

- Un deuxième diagramme (Figure 12) confirme le bon comportement du programme dans la gestion des carbonates, notamment en ce qui concerne l'équilibre d'une solution avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique.

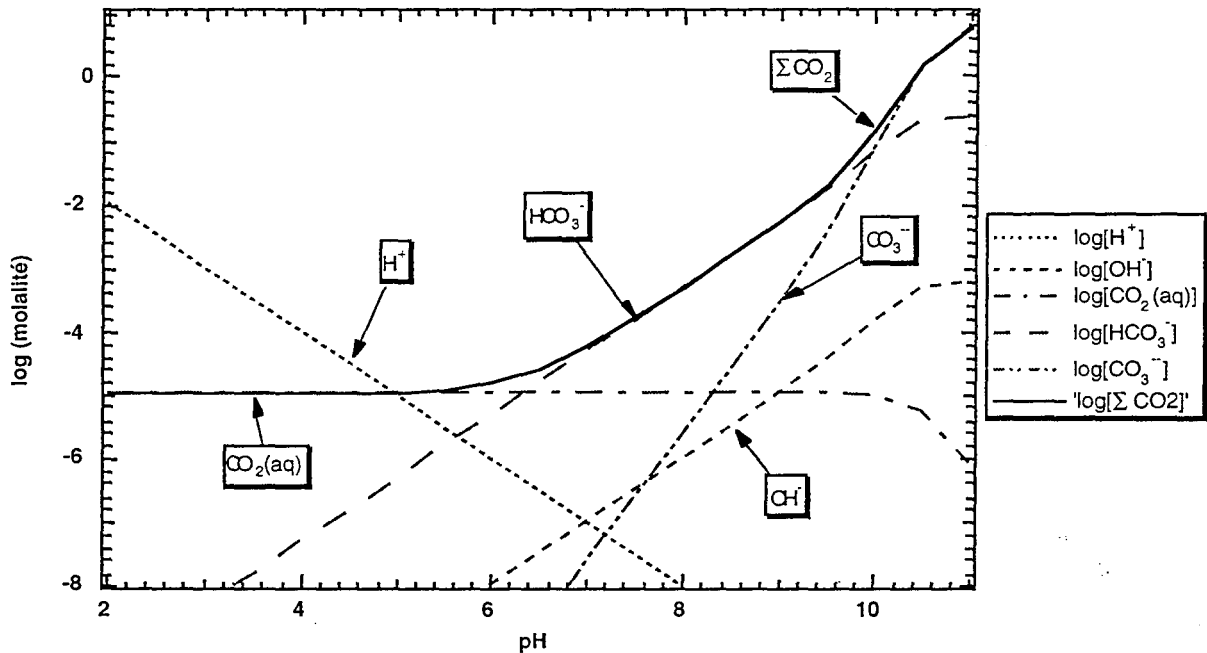


Figure 12 : Diagramme de Sillen pour l'acide carbonique, calculé avec EQ3NR, à l'équilibre avec une atmosphère où  $p(\text{CO}_2)=10^{-3.5}$  atm;  $[\text{Na}^+]=[\text{Cl}^-]=0.01$  mol/kg,  $T=25^\circ\text{C}$

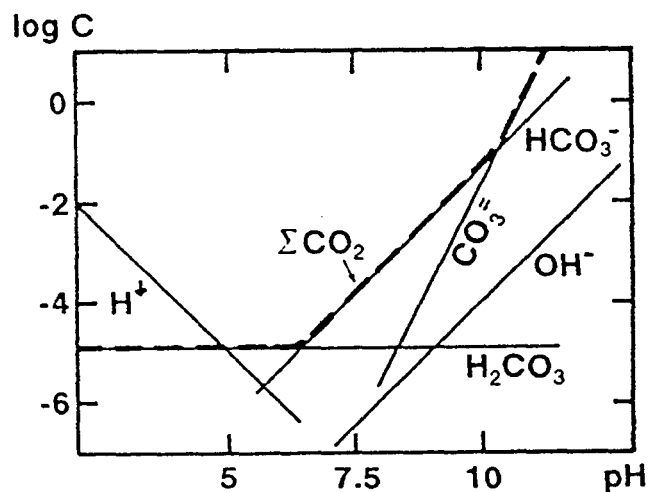


Figure 13 : Diagramme de Sillen pour l'acide carbonique à l'équilibre avec une atmosphère où  $p(\text{CO}_2)=3.4 \times 10^{-4}$  atm à  $25^\circ\text{C}$  d'après Michard (1989)

Ici encore le diagramme de Sillen de la littérature (Figure 13) équivalent à celui calculé avec EQ3NR montre que le programme reproduit fidèlement la chimie des carbonates.

(3) Calculs de tampon redox: hématite-magnétite en fonction de la température.

Lorsqu'un fluide est au contact des phases minérales hématite et goéthite, les équilibres du fluide avec ces phases minérales imposent une certaine quantité d'oxygène dissous en solution par la réaction suivante:  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})$ . L'activité thermodynamique de chaque minéral étant fixée à 1, l'équation de l'action de masse est réduite à  $\log f\text{O}_2 = \log K$  où K est la constante d'équilibre de l'équation considérée. Cet équilibre dépend de la température du système. Donc à une température donnée, correspondra une  $f\text{O}_2$  du système imposé par le tampon redox hématite-magnétite (Figure 14).

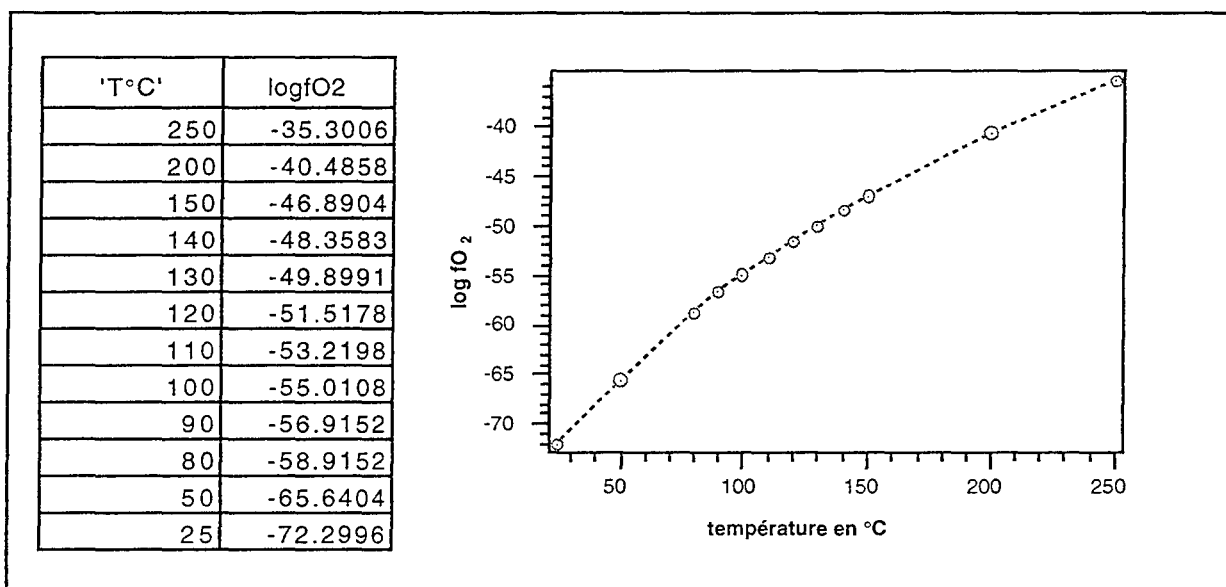


Figure 14 :  $f\text{O}_2$  imposée par le tampon redox hématite-magnétite calculée avec EQ3NR en fonction de la température (de 25 à 250°C)

(4) Calcul sur les sulfures/sulfates

Un exemple qui complète les calculs sur le tampon redox hématite-magnétite, consiste en l'introduction d'un équilibre supplémentaire dans le système. C'est l'équilibre du fluide



avec la pyrite qui impose une teneur en sulfure au fluide. Le potentiel du couple redox  $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$  est imposé par le tampon hématite-magnétite, ce qui fixe la teneur en sulfate du fluide. La balance électrique est donc bien définie ce qui fixe le pH.

La Figure 15 illustre parfaitement comment l'équilibre avec la pyrite ajouté au tampon hématite-magnétite (Py-Hm-Mt) fixe le pH et le potentiel d'oxydoréduction du système (la  $f\text{O}_2$  dans ce cas étant fixée par le tampon Hm-Mt,  $\log f\text{O}_2 = -46.89$  à  $150^\circ\text{C}$ , représenté par une droite dans le diagramme Eh-pH). Ce diagramme a été entièrement calculé avec EQ3NR en réalisant de nombreux calculs itératifs afin de définir les limites de stabilité des différentes espèces représentant le soufre en milieu aqueux.

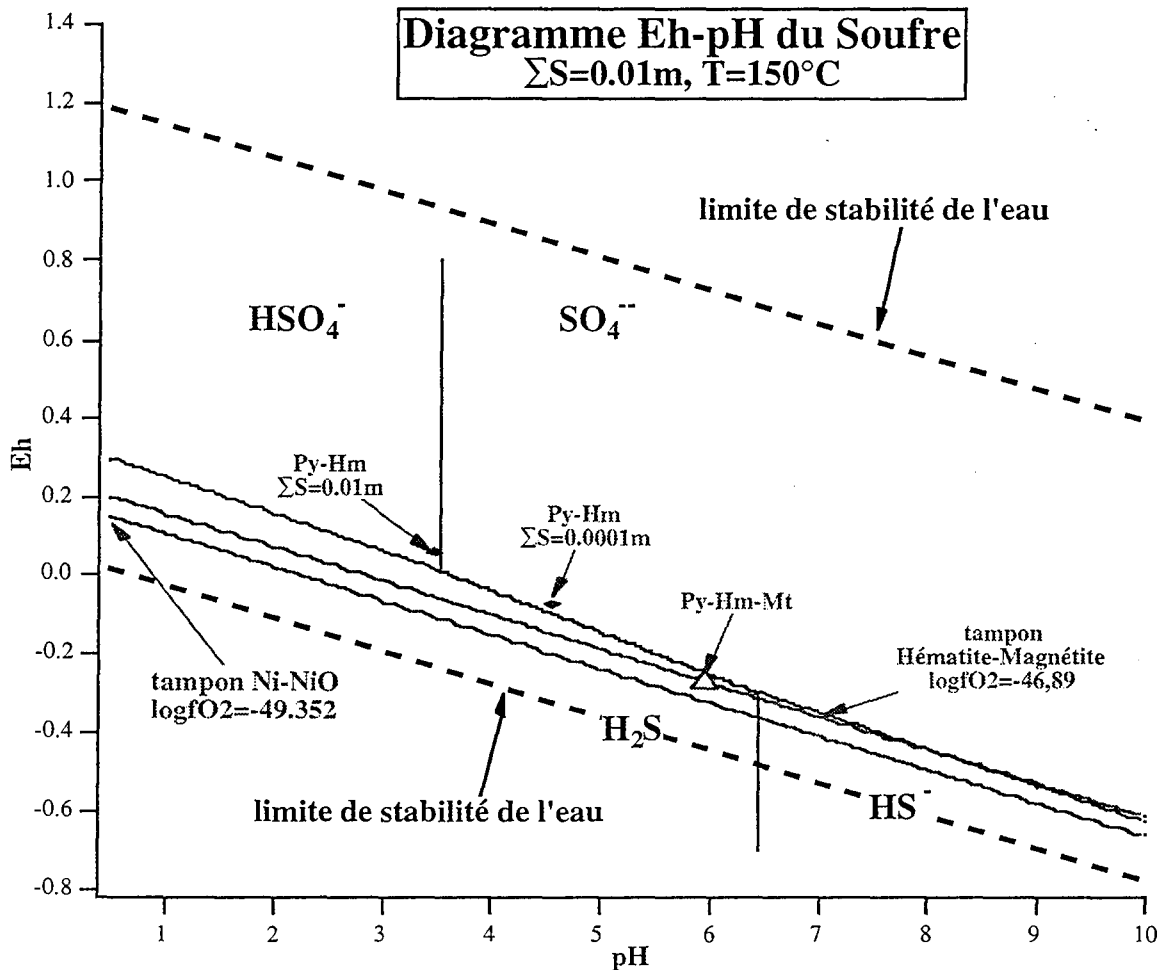


Figure 15 : Diagramme potentiel-pH du soufre calculé avec EQ3NR, pour  $\Sigma\text{S}=0.01 \text{ M}$  et  $\text{T}=150^\circ\text{C}$ .

c) *Travaux publiés faisant mention d'EQ3/6 appliqué à des systèmes géochimiques*

Des publications récentes montrent certaines utilisations d'EQ3/6 dans des domaines d'études variés. Ce sont autant de contributions à la validation du modèle. Cette tâche est très complexe pour ce type de modèle car la quantité d'options de calcul disponibles dans EQ3/6 est grande. A la validation de ce que l'on peut appeler 'l'algorithme de calcul' s'ajoute une validation des données thermodynamiques utilisées par le code

- (1) Azaroual et Fouillac 1997: Etude expérimentale et modélisation des interactions entre un granite et de l'eau distillée à 180°C et 14 bars

Ils mettent en place un système expérimental dynamique où de l'eau distillée percole le granite de Soultz pendant 38 jours. L'amplitude des phénomènes de dissolution et précipitation est estimée par analyse du fluide et par des observations microscopiques. La surface des feldspath est bien corrodée; ce sont les minéraux les plus réactifs. Les dissolutions et précipitations sont localisés en zone le long du parcours du fluide réactif. Ils observent de la calcite néoformée et des saponites (Fe-Mg) vers la fin du système. L'ordre de mobilité des éléments chimiques est le suivant:  $\text{SiO}_2 > \text{HCO}_3 > \text{F}$  et  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Li} > \text{Cs} > \text{Mg} > \text{Ba} > \text{Rb} > \text{B}$ . Ils ont combiné des cinétiques de réaction de dissolution (loi de la théorie de l'état de transition) pour les minéraux du granite avec l'équilibre chimique local pour la précipitation des minéraux secondaires. Ils ont simulé le chemin réactionnel avec EQ3/6 et l'option de calcul 'fluid-centered flow-through'. Ils ont porté une attention particulière sur l'estimation des surfaces des minéraux effectivement réactives. Ils obtiennent de bons résultats si la surface réactive effective du minéral est comprise entre 0.03% et 3.2% de la surface totale mesurée par la méthode BET-N2.

EQ3/6 a donc été utilisé pour simuler les phénomènes de transfert de masses, en y incluant une loi simplifiée de la théorie de l'état de transition utilisée pour les cinétiques de dissolution des minéraux primaires du granite. Les réactions de précipitation des minéraux secondaires ou de formation de complexes aqueux sont supposés être instantanées. La

comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats des simulations permet de déterminer si les approximations cinétiques utilisées dans le modèle sont valides.

L'introduction de ce modèle d'interaction eau-roche nécessite une connaissance exacte des surfaces réactives des minéraux. Ceci est réalisé en agissant sur les paramètres de dissolution des minéraux dans EQ6 (taux de réaction géochimique en mol/cm<sup>2</sup>.s). Ce travail porte donc essentiellement sur les paramètres de surface spécifique et les paramètres cinétiques.

Les résultats des modélisations sont confrontés aux observations minéralogiques expérimentales. La modélisation géochimique prédit une zonation des altérations et précipitations, comme par exemple l'apparition de la saponite entre 9 et 11 cm de colonne d'altération et après 4 cm de colonne par simulation. Ils expliquent ce décalage entre le modèle et l'expérience soit par le fait que la saponite précipite effectivement à 4 cm mais que les quantités détectables par l'analyse se trouvent entre 9 et 11 cm, soit que la saturation en saponite est effective à 4 cm mais que le transport advectif et les processus de nucléation inhibent sa précipitation jusqu'à 9 cm. Il peut paraître étrange que les données thermodynamiques de la saponite ne soient jamais remises en cause par les auteurs, surtout lorsqu'il s'agit de phase argileuse. Ils mettent plutôt en cause le manque de connaissance des surfaces réactives et des mécanismes des réactions géochimiques. Pour les auteurs, il est paradoxalement plus facile de valider le modèle en utilisant des cas réels à l'échelle géologique plutôt que des systèmes expérimentaux avec des phénomènes transitoires (disproportion à l'échelle du temps expérimental). Cette étude confirme des résultats bibliographiques en montrant que la surface mesurée d'un minéral n'est pas entièrement réactive dans un système géochimique, car il est nécessaire d'ajuster spécifiquement les taux de dissolution de chaque minéraux dans le but d'obtenir un accord relatif avec les observations. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques sont difficiles à valider ou à extrapoler directement aux systèmes naturels. Cette étude montre le bénéfice tiré d'une étape intermédiaire avec un système expérimental proche du système naturel.

(2) Parneix 1992: Effet de l'altération hydrothermale sur la migration des radioéléments dans un site hypothétique pour le dépôt des déchets hautement radioactifs

Il y est question de l'effet des altérations hydrothermales d'un granite dans le contexte du stockage de déchet radioactif. L'altération (dissolution-précipitation) est en rapport avec l'énergie thermique émise par les déchets. L'altération est favorable à l'isolation des déchets car la porosité diminue et le potentiel d'adsorption augmente. Il prédit le volume de roche altéré ainsi que la nature et le volume des minéraux altérés. D'après les calculs tous le Cs, l'uranium et les actinides relâchés peuvent être fixés entièrement par le granite avoisinant.

Ce travail intègre des résultats d'études sur un analogue naturel, sur des expériences en laboratoires et sur des simulations d'avancements réactionnels.

- L'analogue naturel étudié est l'altération hydrothermale du granite de l'Auriat qui produit environ 25 minéraux par altération naturelle à l'intérieur du granite formant 5 paragenèses. L'altération hydrothermale est définie comme la somme des transformations subies par une roche sous l'action d'un fluide qui peut être en déséquilibre thermique et chimique avec la roche. Il définit la conduction thermique et la convection du fluide comme les principaux vecteurs de l'altération.
- Les expériences en laboratoire servent d'une part à déterminer les taux de dissolution et de précipitation des différentes espèces minérales sous différentes conditions de température et pression et d'autre part à déterminer les transformations physico-chimiques qui ont lieu dans la roche. Le but est de comprendre les mécanismes et les cinétiques des phénomènes naturels. Comme pour Azaroual et Fouillac 1997, la reproduction des altérations hydrothermales en laboratoire est confrontée à deux problèmes: le manque de données concernant les conditions initiales (composition du fluide, conditions physico-chimiques et rapport eau-roche) et la durée des expériences en laboratoire infiniment courte comparée avec celle des phénomènes géologiques.
- Les simulations sont réalisées avec une version d'EQ3/6 qui intègre des cinétiques de réaction à la fois 'réelles' et arbitraires. L'altération du granite de l'Auriat a été modélisée dans le but de vérifier si le gradient thermique le long d'un système de fractures verticales peut être seul responsable de la variation des paragenèses minérales observées à différentes

profondeurs et ce à partir d'un fluide unique. Pour cela une eau de composition typique d'environnement granitique (Brookins 1984) a été utilisée en y apportant quelques modifications afin de prendre en compte les conditions réductrices imposées par la présence de pyrite, de compenser le déficit électrique avec le potassium, et d'empêcher une saturation trop rapide vis à vis de l'anorthite en réduisant la teneur en Ca. Les simulations ont été réalisées en utilisant une base de données simplifiée qui n'inclut que des espèces minérales observées parmi les phases d'altération naturelles du granite de l'Auriat (sauf les minéraux titanifères et les chlorites dioctahédriques dont les paramètres thermodynamiques ne sont pas connus). La raison d'une telle restriction est que des minéraux "exotiques" précipitent en utilisant la base de données complète. Cette méthode semble un peu trop dirigiste car le programme ne peut que fournir des résultats qualitatifs satisfaisants pour peu que l'on influence les paramètres du calculs. Les résultats montre qu'un même fluide réagissant à différentes températures peut produire les paragenèses d'altération observées et ce avec un taux d'avancement réactionnel relativement faible ( $\log Z_i = -6$ , mais cela ne signifie rien sans l'indication des taux de dissolution). D'autres simulations sont réalisées afin de reproduire les altérations expérimentales de la minéralogie du granite de Flamanville par de l'eau déionisée à 140°C. Les cinétiques de dissolution mesurées ont été utilisées pour les minéraux majeurs avec une durée totale de 15 jours sous une pression de vapeur saturante (utilisée par EQ3/6) alors que la pression expérimentale était de 190 bars. Les phases prédites par le code sont des équivalents chimiques de celles observées expérimentalement à l'exception des phyllosilicates.

Ce travail permet alors d'évaluer l'effet de l'altération du granite altéré sur sa capacité d'adsorption des radioéléments éventuellement relâchés par des fûts de déchets radioactifs (sans prendre en compte l'effet d'une barrière ouvragée). Les volumes mis en jeux par les dissolutions et les précipitations sont estimés à l'aide des simulations numériques. Un bilan volume est réalisé afin d'estimer l'évolution de la porosité qui a tendance à diminuer avec l'altération. Ensuite, l'évolution du potentiel d'adsorption en radioélément lié à l'altération est estimée à partir des valeurs de coefficients d'adsorption de Cs, Sr, et U.

- (3) Kaszuba 1995: Modélisation géochimique du lessivage des déchets rocheux générés par les mines de métaux précieux

EQ3/6 est utilisé pour tester les équilibres chimiques entre les minéraux et l'eau dans les déchets miniers des mines de métaux précieux de l'ouest des USA. L'infiltration d'eau fraîche provoque l'oxydation de la pyrite et la production d'acide libérable si des quantités suffisantes de minéraux (sulfures) sont présentes.

Les interactions entre les blocs rocheux et les fluides générés sont modélisés comme une séquence de réactions chimiques irréversibles (évolution chimique et avancement réactionnel du système au cours duquel des phases solides se dissolvent ou précipitent). La chimie du fluide qui interagit change en fonction des équilibres avec les solides. Les simulations de ces réactions ont été réalisées avec EQ3/6. Pour cela, la chimie de l'eau qui infiltre les stériles (eau de surface en général) ainsi que la minéralogie des stériles, sont introduites dans le code comme point de départ des calculs. L'eau est initialement à l'équilibre avec l'oxygène et le CO<sub>2</sub> atmosphériques. La pyrite est le seul sulfure présent dans le granito-gneiss minéralisé formant le dépôt de stérile. L'analyse modale est convertie en données molaires utilisées pour les calculs utilisant les volumes molaires de chaque minéral. La conversion a été réalisée en supposant une porosité de 30% et une normalisation à un volume de fluide de un litre. Les minéraux formant des solutions solides sont introduits dans EQ3/6 sous forme de quantités similaire, de phases formant un pôle pur. Il a aussi été supposé que les taux de dissolution des minéraux sont proportionnels à leur abondance modale, ainsi les minéraux se dissolvent avec un taux proportionnel à leur abondance dans la roche. D'autres contraintes ont été imposées au système modélisé, comme la température fixée à 25 °C et la pression à 1 bar. Les simulations sont réalisées en système fermé où un volume de fluide réagit progressivement avec les phases minérales. Dans ce système modélisé, les réactions avec les minéraux sont dirigées par des processus thermodynamiques et non cinétiques.

Afin d'identifier et comprendre les conditions critiques pour la production d'une acidification du fluide d'infiltration, certains paramètres ont subi des variations: la quantité de pyrite présente dans la roche, la disponibilité et l'effet du Fer ferrique, la quantité d'oxygène

dissous, la présence de minéraux carbonatés, la contribution du groupe principal de minéraux au pouvoir tampon du système, et le taux de la réaction d'oxydation de la pyrite.

Ceci a permis de conclure que: les minéraux aluminosilicatés consomment des protons dans un système typique de résidus contenant plus de 4% (volumique) de pyrite (en système fermé avec un apport constant en oxygène de l'atmosphère). La capacité moyenne des roches à consommer des protons dépend de l'hydrolyse des aluminosilicates. La calcite augmente la capacité du système à consommer des protons. Dans les systèmes actuels, le contenu en pyrite de 0.3% à 1.4% du volume produit un relargage acide dès que le taux relatif d'oxydation de la pyrite excède l'hydrolyse des aluminosilicates d'un facteur 10 à 100.

(4) Komninou 1996: Modélisation géochimique de la formation d'un gisement d'uranium sous discordance

Cet article présente la pétrographie des altérations associées aux minéralisations d'uranium dans les gisements en discordance. Elle décrit de façon détaillée les paragenèses d'altération anté-gisement et syngisement. L'étude des inclusions fluides révèle la présence de deux fluides distincts; probablement des saumures de bassins sédimentaires de salinité variable. Les fluides responsables de l'altération et de la formation du gisement étaient des saumures à Na-Ca-Cl. Les calculs de spéciation montrent que c'est un fluide hydrothermal de fO<sub>2</sub> élevée et de pH bas qui est à l'origine du dépôt de l'uranium. L'uranium est transporté par des complexes d'uranyle. La reconstruction avec EQ6, des réactions associées à la formation des dépôts montrent que le fer des aluminosilicates dans la matrice rocheuse est le principal réducteur de l'uranium oxydé dans le fluide déposant. Des calculs EQ6 montrent que la paragenèse observée est fonction non seulement de la chimie du fluide mais aussi de la lithologie de la roche hôte. Aussi un gisement peut se former avec ou sans graphite comme réactant. Sa présence permet cependant de mieux reproduire les paragenèses d'altération observées.

Cette étude tente de valider l'une des théories expliquant la formation des gisements sous discordance. Le dépôt du minerai dans tous les gisements en discordance est contrôlé par

les failles et la fracturation du socle ainsi que les grés qui le recouvre. Les altérations hydrothermales associées à la formation de ces dépôts sont caractérisées par la précipitation de chlorite, micas blanc et d'hématite. Beaucoup d'études antérieures proposent une source d'uranium interne au socle archéen ou aux sédiments métamorphisés du protérozoïque inférieur. Cependant la source généralement acceptée dans les études récentes est située dans la couverture discordante de dépôts interstratifiés de grés et roches volcaniques. Le transport de l'uranium par des fluides diagénétiques salés a été suggéré par de nombreux chercheurs. Des hypothèses variées ont aussi été proposées pour les mécanismes de dépôt (mélange de deux fluides de composition différente, adsorption sur des argiles et/ou chlorites, réduction par de la matière graphito-carbonnée, changement des paramètres physico-chimiques tels que température, pH, pression et/ou fugacité en oxygène).

- (5) Komninou 1997 Les interactions fluides-roches dans le fossé Rhéan: un modèle thermodynamique des altérations observées dans un forage profond (Soultz-sous-forêts)

Les interactions entre fluides et minéraux dans le contexte du forage profond de Soultz-sous-forêts y sont étudiées. Les fractures du granite présent sous des sédiments mésozoïques, sont traversées par un flux d'eau chaude. Une étude minéralogique détaillée (qui permet de décrire l'altération du granite) associée à l'analyse des fluides actuels permet tester des hypothèses sur la nature des fluides des processus d'altération. Les calculs d'avancement réactionnels montrent que si des saumures de bassins profonds (bassin rhéan) réagissent avec le granite sous-jacent, ils produisent différents assemblages d'altération dépendant à la fois du chemin de migration du fluide (par les sédiments ou par le granite) et de l'étendue des altérations préexistantes du granite. D'après les géothermomètres appliqués à la chimie des fluides échantillonnés à Soultz, les température atteignent 200°C lors de leur circulation dans le granite. Les modélisations confirment que les fluides actuels sont capables de produire des veines de quartz et aussi de barytine (forage EPS1). La majorité des altérations observées dans le granite ont pu être produites par un régime de flux (non modélisé) similaire au régime actuel.



### 3. L'uranium dans EQ3/6

#### a) Les données thermodynamiques des espèces uranifères.

L'uranium apparaît dans la base globale (**com**) (cf. Annexe 1), et dans la base spécialisée qui lui est consacrée (**nea**), ainsi que dans la base **pit** (modélisation des saumures). La base **sup** (Helgeson) ne contient pas l'uranium en tant qu'élément.

La base de données **nea** : data0.nea.R22a (juillet 1993) contient:

- 32 éléments chimiques:

element = O	, atwt = 15.99940	element = Hg	, atwt = 200.59000
element = Ag	, atwt = 107.86820	element = I	, atwt = 126.90447
element = Al	, atwt = 26.98154	element = K	, atwt = 39.09830
element = B	, atwt = 10.81100	element = Li	, atwt = 6.94100
element = Ba	, atwt = 137.32700	element = Mg	, atwt = 24.30500
element = Br	, atwt = 79.90400	element = N	, atwt = 14.00674
element = Ca	, atwt = 40.07800	element = Na	, atwt = 22.98977
element = Cd	, atwt = 112.41100	element = Pb	, atwt = 207.20000
element = Cl	, atwt = 35.45270	element = Rb	, atwt = 85.46780
element = Cs	, atwt = 132.90543	element = S	, atwt = 32.06600
element = Cu	, atwt = 63.54600	element = Se	, atwt = 78.96000
element = F	, atwt = 18.99840	element = Si	, atwt = 28.08550
element = H	, atwt = 1.00794	element = Sn	, atwt = 118.71000
element = As	, atwt = 74.92159	element = Sr	, atwt = 87.62000
element = C	, atwt = 12.01100	element = U	, atwt = 238.02890
element = P	, atwt = 30.97362	element = Zn	, atwt = 65.39000

- 55 espèces de base (stricte et auxiliaire):

1 H2O	Ag+	29 Sn++	Sr++
3 Al+++	B(OH)3 (aq)	31 UO2++	Zn++
5 Ba++	Br-	33 O2(a)	HS-
7 Ca++	Cd++	35 NH4+	S2O3--
9 Cl-	Cs+	37 BrO-	BrO3-
11 Cu++	F-	39 ClO-	ClO2-
13 H+	H2AsO4-	41 ClO3-	ClO4-
15 HCO3-	HPO4--	43 H2AsO3-	H2PO4-
17 Hg++	I-	45 H3P2O7-	Hg2++
19 K+	Li+	47 IO3-	N3-
21 Mg++	NO3-	49 O2 (aq)	PO4---
23 Na+	Pb++	51 SCN-	SO3--
25 Rb+	SO4--	53 U++	U++++
27 SeO3--	Si(OH)4 (aq)	55 UO2+	

↑

limite base stricte et base auxiliaire

L'uranium est représenté par  $UO_2^{2+}$  dans la base stricte et par  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^+$  dans la base auxiliaire. Ceci signifie que toutes les réactions concernant les espèces uranifères s'écriront avec les espèces précédentes.

- soit au total 160 espèces aqueuses:

1	H2O	Ag+	81	HBrO(aq)	HClO(aq)
3	Al+++	B(OH)3(aq)	83	HClO2(aq)	HF(aq)
5	Ba++	Br-	85	HF2-	HI03(aq)
7	Ca++	Cd++	87	HN3(aq)	HP2O7---
9	Cl-	Cs+	89	HS2O3-	HCO3-
11	Cu++	F-	91	HSO4-	HSeO3-
13	H+	H2AsO4-	93	NH3(aq)	OH-
15	HCO3-	HPO4--	95	P2O7----	S--
17	Hg++	I-	97	Si2O2(OH)5-	Si2O3(OH)4--
19	K+	Li+	99	Si3O5(OH)5---	Si3O6(OH)3---
21	Mg++	NO3-	101	Si4O7(OH)5---	Si4O8(OH)4----
23	Na+	Pb++	103	SiO(OH)3-	SiO2(OH)2--
25	Rb+	SO4--	105	U(CO3)4----	U(CO3)5(6-)
27	SeO3--	Si(OH)4(aq)	107	U(NO3)2++	U(OH)4(aq)
29	Sn++	Sr++	109	U(SCN)2++	U(SO4)2(aq)
31	UO2++	Zn++	111	UBr+++	UCl+++
33	O2(g)	HS-	113	UF+++	UF2++
35	NH4+	S2O3--	115	UF3+	UF4(aq)
37	BrO-	BrO3-	117	UF5-	UF6--
39	ClO-	ClO2-	119	UI+++	UNO3+++
41	ClO3-	ClO4-	121	UO2(CO3)2--	UO2(CO3)3(5-)
43	H2AsO3-	H2PO4-	123	UO2(CO3)3----	UO2(H2PO4)(H3PO4)+
45	H3P2O7-	Hg2++	125	UO2(H2PO4)2(aq)	UO2(IO3)2(aq)
47	IO3-	N3-	127	UO2(N3)2(aq)	UO2(N3)3-
49	O2(aq)	PO4---	129	UO2(N3)4--	UO2(OH)3-
51	SCN-	SO3--	131	UO2(OH)4--	UO2(SCN)2(aq)
53	U+++	U++++	133	UO2(SCN)3-	UO2(SO3)2--
55	UO2+	(UO2)11(CO3)6(OH)12--	135	UO2(SO4)2--	UO2Br+
57	(UO2)2(OH)2++	(UO2)2CO3(OH)3-	137	UO2BrO3+	UO2CO3(aq)
59	(UO2)2OH+++	(UO2)3(CO3)6(6-)	139	UO2Cl+	UO2Cl2(aq)
61	(UO2)3(OH)4++	(UO2)3(OH)5+	141	UO2ClO3+	UO2F+
63	(UO2)3(OH)5CO2+	(UO2)3(OH)7-	143	UO2F2(aq)	UO2F3-
65	(UO2)3O(OH)2(HCO3)+	(UO2)4(OH)7+	145	UO2F4--	UO2H2PO4+
67	AsO2-	AsO4---	147	UO2H3PO4++	UO2HPO4(aq)
69	CO2(aq)	CO3--	149	UO2IO3+	UO2N3+
71	H2P2O7--	H2S(aq)	151	UO2NO3+	UO2OH+
73	H2SO3(aq)	H2SeO3(aq)	153	UO2PO4-	UO2S2O3(aq)
75	H3AsO3(aq)	H3AsO4(aq)	155	UO2SCN+	UO2SO3(aq)
77	H3PO4(aq)	H4P2O7(aq)	157	UO2SO4(aq)	UOH+++
79	HAsO2(aq)	HAsO4--	159	USCN+++	USO4++

• 198 espèces minérales:

1	(UO2)2As2O7	(UO2)2Cl3	77	SrCl2	SrO
3	(UO2)2P2O7	(UO2)3(AsO4)2	79	SrUO4(alpha)	Uranium
5	(UO2)3(PO4)2	(UO2)3(PO4)2:4H2O	81	U(CO3)2	U(HPO4)2:4H2O
7	Silver	Aluminum	83	U(OH)2SO4	U(SO3)2
9	AlF3	Anglesite	85	U(SO4)2	U(SO4)2:8H2O
11	Arsenic	As2O5	87	U2C3	U2F9
13	As4O6(mono)	As4O6(octa)	89	U2O2Cl5	U2O3F6
15	Boron	B2O3	91	U2S3	U2Se3
17	Barium	Ba2U2O7	93	U3As4	U3O5F8
19	Ba3UO6	BaCl2	95	U3F4	U3S5
21	BaO	BaU2O7	97	U3Se4	U3Se5
23	BaUO4	Boric acid	99	U4F17	U5O12Cl
25	Graphite	Calcium	101	UAs	UAs2
27	CaUO4	Calomel	103	UBr2Cl	UBr2Cl2
29	Cassiterite	Cadmium	105	UBr3Cl	UBr4
31	CdSO4:2.667H2O	CdSO4:8/3H2O	107	UBr5	UBrCl2
33	Chalcocyanite	Chlorargyrite	109	UBrCl3	UC
35	Coffinite	Corundum	111	UCl.94(alpha)	UCl2F2
37	Cesium	Cs2U2O7	113	UCl2I2	UCl3
39	Cs2U4O12	Cs2UO4	115	UCl3F	UCl3I
41	Copper	H-Autunite	117	UCl4	UCl5
43	Hg2SO4	Iodine	119	UCl6	UClF3
45	Potassium	K2UO4	121	UClI3	UF3
47	Lithium	Li2UO4	123	UF4	UF4:2.5H2O
49	Lime	Magnesium	125	UF5(alpha)	UF5(beta)
51	MgUO4	Monteponite	127	UF6	UH3(beta)
53	Montroydite	Sodium	129	UI3	UI4
55	Na2U2O7	Na2UO4(alpha)	131	UN	UN1.59(alpha)
57	Na3UO4	Na4UO2(CO3)3	133	UN1.73(alpha)	UO2(AsO3)2
59	NaUO3	Phosphorus	135	UO2(IO3)2	UO2(NO3)2
61	Lead	Periclase	137	UO2(NO3)2:2H2O	UO2(NO3)2:3H2O
63	Quartz	Rubidium	139	UO2(NO3)2:6H2O	UO2(NO3)2:H2O
65	Rb2UO4	Romarchite	141	UO2(OH)2(beta)	UO2(PO3)2
67	Rutherfordine	Sulfur	143	UO2(am)	UO2.25
69	Schoepite	Schoepite-dehy(.9)	145	UO2.3333(beta)	UO2.6667
71	Selenium	Sellaite	147	UO2Br2	UO2Br2:3H2O
73	Silicon	Tin	149	UO2Br2:H2O	UO2BrOH:2H2O
75	Strontium	Sr(NO3)2	151	UO2CO3	UO2Cl

153	UO2Cl2	UO2Cl2:3H2O	177	UOCl3	UOF2
155	UO2Cl2:H2O	UO2ClOH:2H2O	179	UCF2:H2O	UOF4
157	UO2F2	UO2F2:3H2O	181	UOFOH	UOFOH:.5H2O
159	UO2FOH	UO2FCH:2H2O	183	UP	UF2
161	UO2FOH:H2O	UO2HPO4:4H2O	185	UP2O7	UP2O7:20H2O
163	UO2SO3	UO2SO4	187	UPC5	US
165	UO2SO4:2.5H2O	UO2SO4:3.5H2O	189	US1.9	US2
167	UO2SO4:3H2O	UO3 (alpha)	191	US3	USe
169	UO3 (beta)	UO3 (gamma)	193	USE2 (alpha)	USE2 (beta)
171	UO3:.9H2O(alpha)	UO3:2H2O	195	USE3	Uraninite
173	UOBr2	UOBr3	197	Zincite	Zinc
175	UOCl	UOCl2			

- 2 liquides non aqueux (non pris en compte dans la version actuelle d'EQ3/6)

- et 80 espèces gazeuses:

1	Ag (g)	Al (g)
3	B (g)	BF3 (g)
5	Br (g)	Br2 (g)
7	C (g)	CC (g)
9	CO2 (g)	Ca (g)
11	Cd (g)	Cl (g)
13	Chlorine	Cs (g)
15	Cu (g)	F (g)
17	Fluorine	H (g)
19	H2 (g)	H2O (g)
21	H2S (g)	HBr (g)
23	HCl (g)	HF (g)
25	HI (g)	Hg (g)
27	I (g)	I2 (g)
29	K (g)	Li (g)
31	Mg (g)	N (g)
33	Nitrogen	NH3 (g)
35	Na (g)	O (g)
37	O2 (g)	P (g)
39	P2 (g)	P4 (g)
41	Pb (g)	Rb (g)
43	S (g)	S2 (g)
45	SO2 (g)	Si (g)
47	SiF4 (g)	Sn (g)
49	U (g)	U2C110 (g)
51	U2Cl8 (g)	U2F10 (g)
53	UBr (g)	UBr2 (g)
55	UBr3 (g)	UBr4 (g)
57	UBr5 (g)	UCl (g)
59	UCl2 (g)	UCl3 (g)
61	UCl4 (g)	UCl5 (g)
63	UCl6 (g)	UF (g)
65	UF2 (g)	UF3 (g)
67	UF4 (g)	UF5 (g)
69	UF6 (g)	UI (g)
71	UI2 (g)	UI3 (g)
73	UI4 (g)	UO (g)
75	UO2 (g)	UO2Cl2 (g)
77	UO2F2 (g)	UO3 (g)
79	UOF4 (g)	Zn (g)

- La base de données **nea** ne contient pas de solutions solides.

L'uranium est représenté par un grand nombre d'espèces. C'est un atout pour une base de données spécialisée vouée à la modélisation du comportement de l'uranium. L'examen de la liste des espèces révèle que la base **nea** n'intègre pas le fer. Ceci limite parfois le champ des simulations car le Fer est un élément courant dans les milieux géologiques. Pour modéliser avec le fer, l'utilisation de la base **com**, qui comporte toutes les données de la base **nea** et en plus le fer (et beaucoup d'autres éléments), est nécessaire. Mais il faut savoir que la base **com** engendre plus d'imprécisions dans les simulations que la base **nea**. Plus les systèmes modélisés sont complexes, plus la précision des résultats diminue, car la base qui permet de les modéliser est hétérogène.

*b) L'évolution des données de la version 6.0 à la version 7.2a.*

La version 6.0 (1988) comporte une seule base de données: **data0.v6** alors que la version 7.2a en compte 5 (**com, sup, nea, hmw, pit**). La comparaison porte sur la base **com** de la version 7.2a qui englobe les données des bases **nea** et **sup**. La base **com** est l'évolution directe de la base **data0.v6**. Le Tableau 3 montre que l'espèce majeur est  $\text{UO}_2^{2+}$  dans la nouvelle version au détriment de  $\text{U}^{4+}$ . Cependant les quatre états d'oxydation restent représentés dans les deux versions.

Version 6.0 data0.v6	Version 7.2a com
base stricte: $\text{U}^{4+}$	base stricte: $\text{UO}_2^{2+}$
baseauxiliaire: $\text{U}^{3+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ et $\text{UO}_2^+$	baseauxiliaire: $\text{U}^{4+}$ , $\text{U}^{3+}$ et $\text{UO}_2^+$

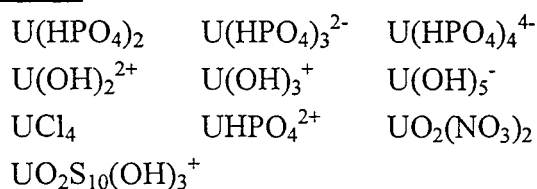
**Tableau 3: Représentation de l'uranium dans les espèces strictes et auxiliaires.**

La liste des espèces de la base **com** (Annexe 1 p.257) montre les espèces uranifères communes (marquées d'un "\*") avec l'ancienne base **data0.v6**. Les espèces ajoutées avec la

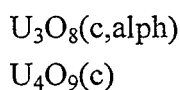
nouvelle version sont elles marquées d'un "\*". Le fait qu'une espèce existait déjà dans l'ancienne base ne signifie pas que ses données thermodynamiques aient été inchangées. Toutes les données thermodynamiques des espèces uranifères ont été révisées (soit modifiées, soit conservées). Parallèlement à l'introduction d'une multitude d'espèces uranifères nouvelles, certaines ont été supprimées.

Les espèces uranifères supprimées dans la nouvelle version sont pour les espèces:

- Aqueuses



- Minérales



data0.v6: nombre d'espèces uranifères	com: nombre d'espèces uranifères supplémentaires
80	+118 aqueuses +36 minérales

**Tableau 4: Evolution du nombre d'espèces uranifères dans les bases générales.**

Le Tableau 4 montre un enrichissement très important des bases en données thermodynamiques des espèces uranifères. Cette richesse ouvre un champ d'investigation très vaste du comportement de l'uranium en solution, qui va de son transport (spéciation en solution aqueuse) à ses conditions de dépôt (solubilité des minéraux).





permettent de voir comment le programme gère la répartition de l'uranium dans les solution aqueuses dont le pH est un paramètre déterminant.

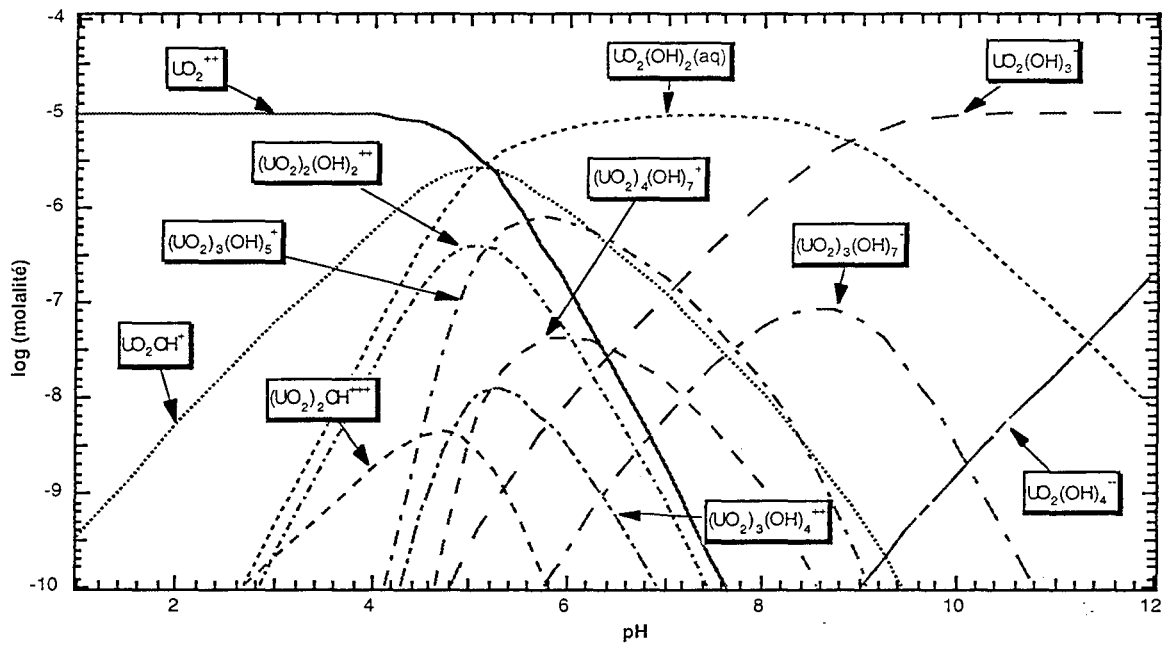
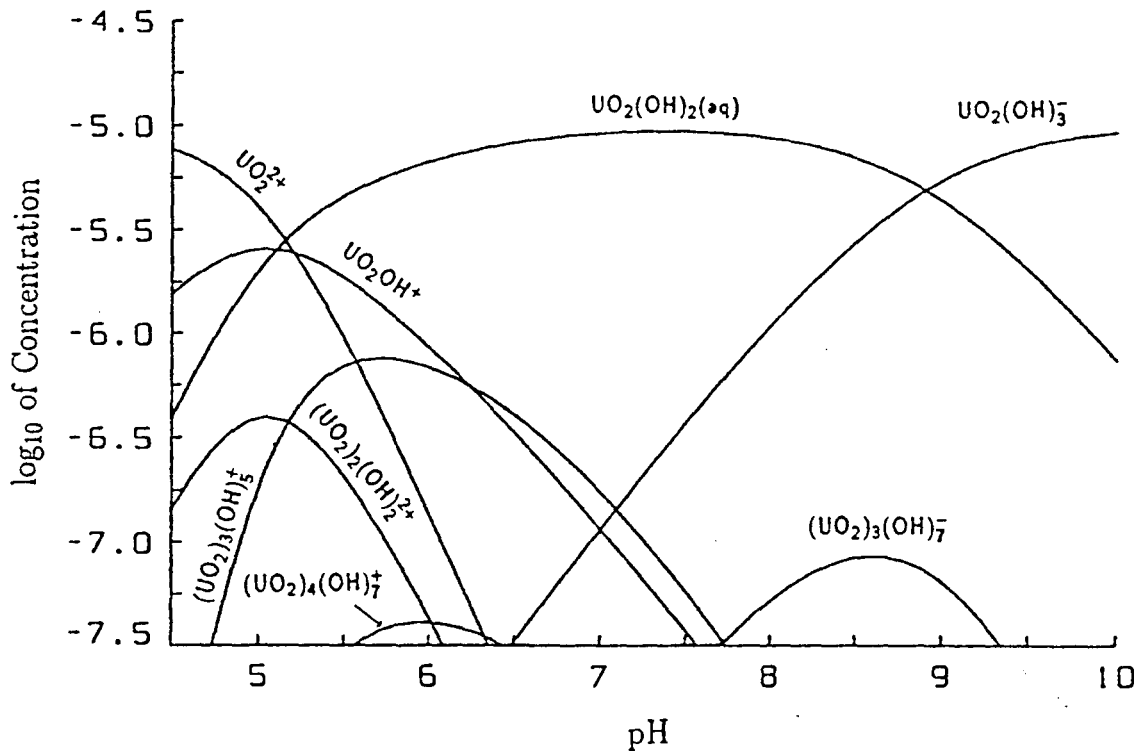


Figure 16 : Diagramme de distribution du système hydroxyde de dioxo-uranium(VI) à 25°C , calculé par EQ3NR (base de donnée com), avec  $[UO_2^{++}]T=10^{-5} M$ ; la précipitation des phases solides est supprimée



$$[\text{UO}_2^{2+}]_T = 10^{-5} \text{ M}$$



**Figure 17 : Diagramme de distribution du système hydroxyde de dioxouranium(VI) à 25°C pour un pH variant de 4.5 à 10.0 (d'après Grenthe et al (1992)). La précipitation des phases solides est supprimée.**

EQ3NR reproduit donc fidèlement le diagramme de distribution de l'hydroxyde de dioxouranium(VI) à 25°C que proposent Grenthe et al (1992) (Figure 17). Il faut souligner que pour ce type de diagramme, la formation de phases solides est supprimée. Or, à une concentration en uranium de  $10^{-5} \text{ M}$ , la limite de solubilité de la schoepite est atteinte pour certaines conditions de pH comme le montre la Figure 18. Les calculs réalisés pour construire le diagramme confirment par exemple que la saturation de schoepite n'est pas encore atteinte à  $\text{pH}=5$ , alors que le calcul à  $\text{pH}=7$  (Extrait de fichier 5) montre que la limite de solubilité est dépassée.

```

      .
      .
      .
--- Summary of Pure Mineral Saturation States ---

      (Minerals with affinities .lt. -10 kcal are not listed)

      Mineral                Log Q/K      Aff, kcal  State
Ice                -.139        -.189     satd
Schoepite          .445         .607     ssatd
Schoepite-dehy (.393)  -1.446      -1.973
Schoepite-dehy (.648)  -.928       -1.267
Schoepite-dehy (.85)   .181        .247     satd
Schoepite-dehy (.9)   .261        .356     satd
Schoepite-dehy (1.0)  .175        .239     satd
UO2(OH)2(beta)       .332        .453     satd
UO3(alpha)          -3.361      -4.586
UO3(beta)           -3.032      -4.136
UO3(gamma)          -2.430      -3.315
UO3:.9H2O(alpha)     .261        .356     satd
UO3:2H2O            .445        .607     ssatd

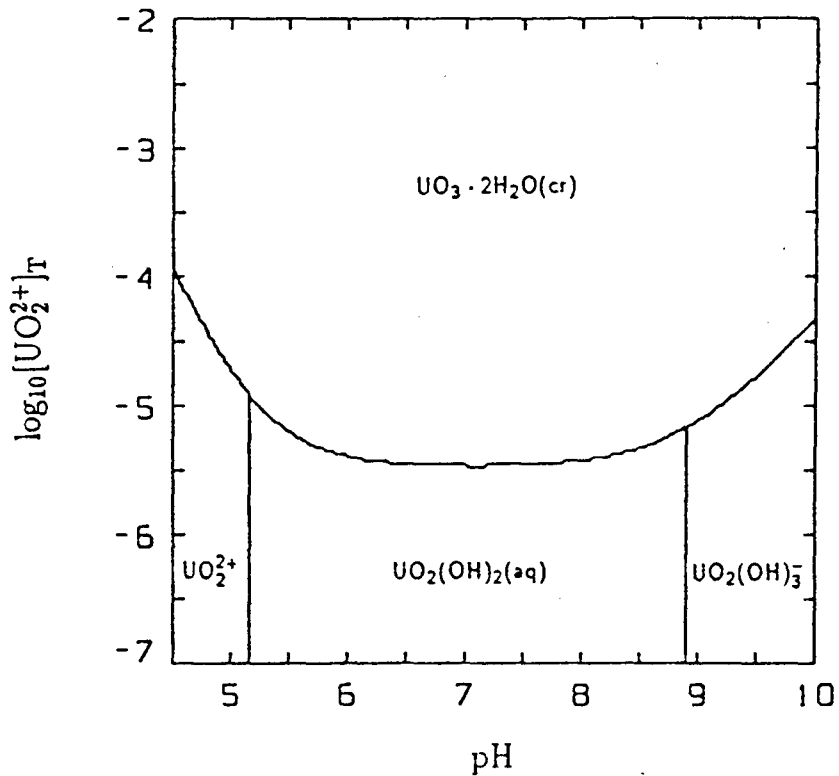
      6 approx. saturated pure minerals
      0 approx. saturated input solid solutions
      0 saturated hypothetical solid solutions

      .
      .
      .

```

la limite de solubilité de la schoepite est dépassée.

**Extrait de fichier 5: Extrait du fichier de résultat pour le calcul de la spéciation de l'uranium à 25°C et pH=7 par EQ3NR; état de saturation des espèces minérales pures**



**Figure 18 : Diagramme de solubilité et de prédominance du système hydroxyde-carbonate de dioxo-uranium(VI) à 25°C pour un pH variant de 4.5 à 10.0 (d'après Grenthe et al (1992)). La phase limitant la solubilité dans ces conditions est la schoepite ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ).**

Le même type de diagramme peut être obtenu en ajoutant une teneur totale en carbonates dissous dans le système (toujours en supprimant la formation d'espèces minérales). Le diagramme obtenu (Figure 19 et Figure 20) montre comment l'introduction de carbonates dans le système modifie la spéciation de l'uranium en solution, toujours en fonction du pH de la solution aqueuse. Lorsque la concentration en carbonate baisse l'uranium en solution se trouve majoritairement sous forme de complexes hydroxylés.

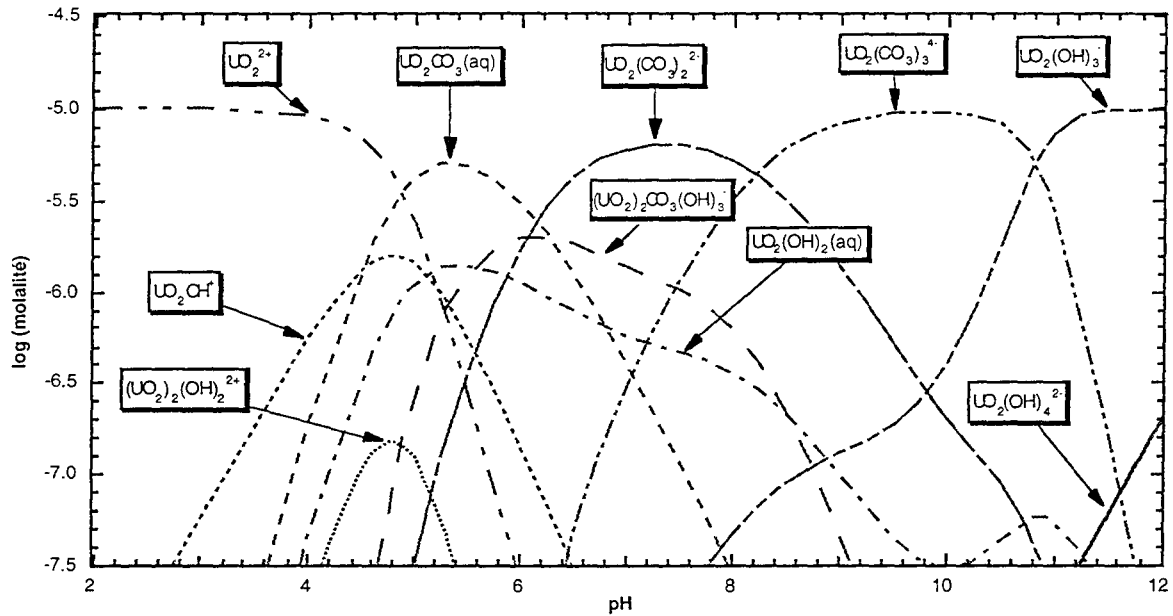


Figure 19 : Diagramme de distribution du système hydroxyde-carbonate de dioxo-uranium(VI) calculé par EQ3NR à 25°C;  $\Sigma U=10^{-5}$  M et  $\Sigma CO_3=2 \times 10^{-3}$  M; la précipitation des phases solides est supprimée

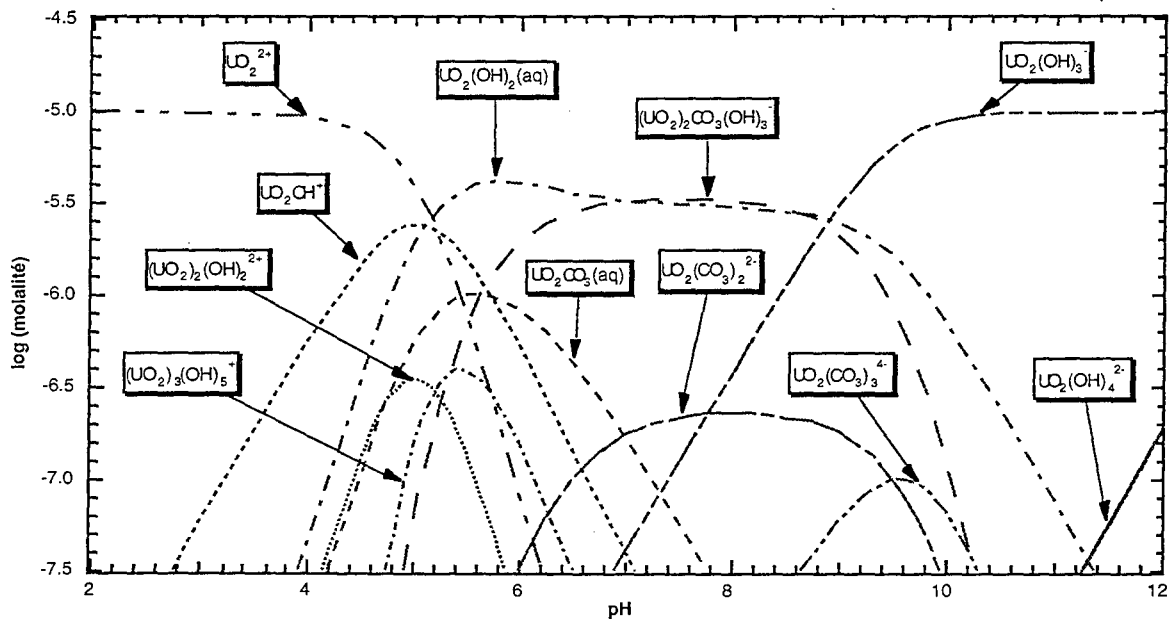


Figure 20 : Diagramme de distribution du système hydroxyde-carbonate de dioxo-uranium(VI) calculé par EQ3NR à 25°C;  $\Sigma U=10^{-5}$  M et  $\Sigma CO_3=1.5 \times 10^{-4}$  M; la précipitation des phases solides est supprimée

Pour les deux types de calcul, les diagrammes de distribution proposés par Grenthe et al (1992) (Figure 21) sont parfaitement reproduits. Il faut préciser que tous calculs présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec la base de données thermodynamiques **com**. Cette base

de donnée intègre donc bien les données thermodynamiques de la base de données **nea** qui sont issus du travail de révision de Grenthe et al (1992).

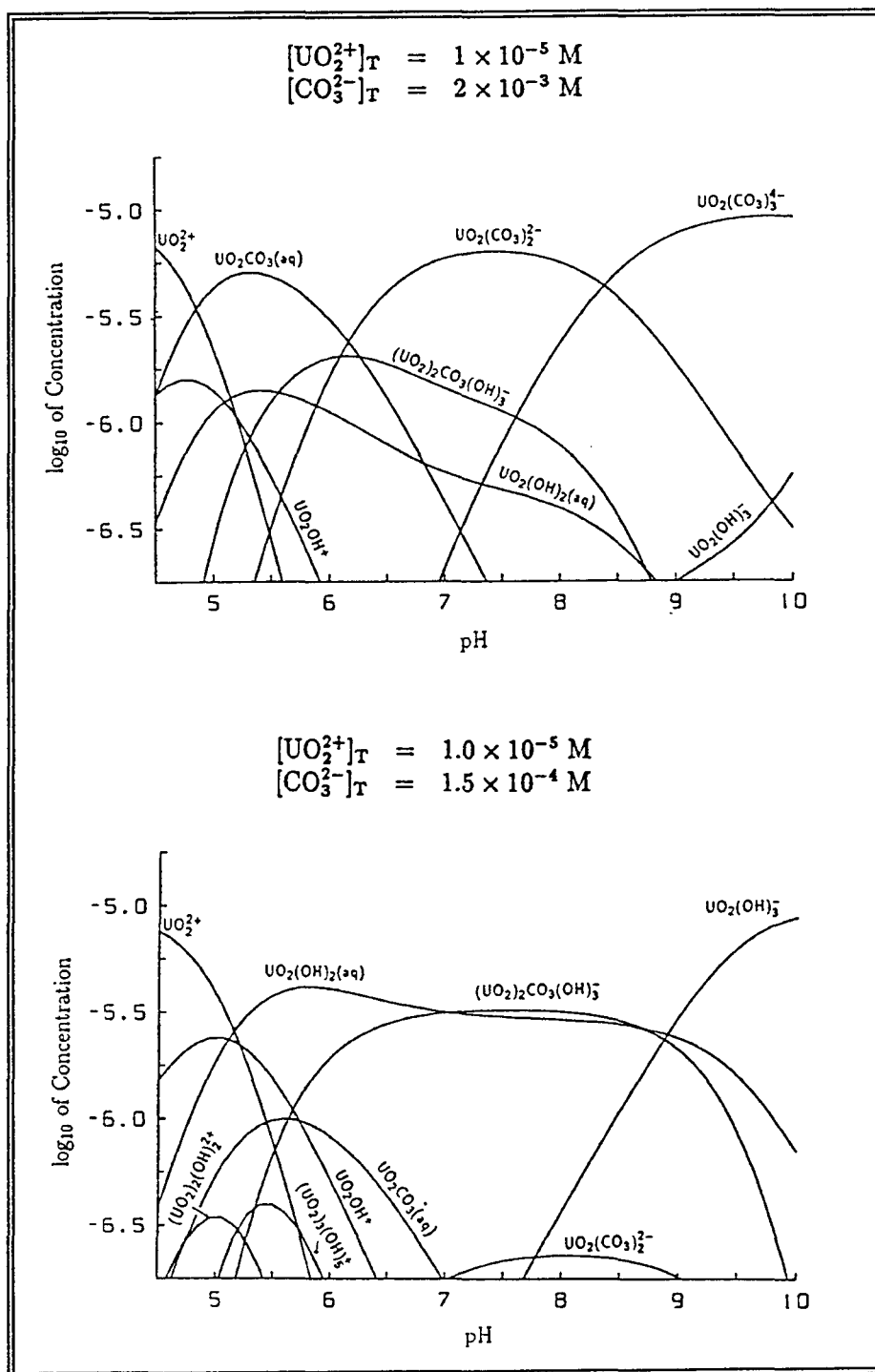


Figure 21 : Diagrammes de distribution du système hydroxyde-carbonate de dioxouranium(VI) à 25°C pour un pH variant de 4.5 à 10.0 (d'après Grenthe et al (1992)). La précipitation des phases solides est supprimée.

## **C. Mise en place d'une version d'EQ3/6 intégrant les effets de hautes pressions**

### **1. Origine de cette version**

Dans sa version standard, EQ3/6 permet de réaliser des calculs pour des températures de 0°C à 300°C. Les calculs faits à une température comprise entre 0°C et 100°C se font automatiquement à la pression atmosphérique, alors que les calculs effectués à une température comprise entre 100°C et 300°C se font automatiquement à la pression de vapeur saturante.

Ces conditions sont relativement contraignantes car seule la température du système peut être choisie, la pression étant alors déterminée. La modélisation de phénomènes d'altérations hydrothermales profonds, qui se déroulent dans un contexte de températures élevées (supérieures à 300°C) et de pressions de plusieurs kbar, devient difficilement envisageable avec la version standard d'EQ3/6.

EQ3/6 a donc été modifié par Komminou (1997) afin d'étendre les possibilités du code à des pressions et températures plus élevées.

### **2. Les modifications par rapport à la version standard**

Les modifications apportées au code portent à la fois sur le programme proprement dit et sur les bases de données thermodynamiques.

En ce qui concerne l'algorithme de calcul, les changements concernent simplement les limites de température dans eq3nr et eq6 afin de pouvoir introduire des températures de calcul supérieures à 300°C.

La pression n'est pas fixée par l'utilisateur du programme mais imposée par la base de données. Le principe est de générer des bases de données thermodynamiques à différentes

pressions; l'effet de pression étant alors pris en compte par l'intermédiaire de la grille des produits de solubilité (Extrait de fichier 6 et Extrait de fichier 7).

```

data0.1kblowT.R10
THERMODYNAMIC DATABASE
generated by A. Komminou 17-oct-94
* Gold sulphides and chlorides added 11-jul-1996
* Al complexes added 10-oct-1996
+-----+
data0 parameters
+-----+
temperature limits
100.0000 450.0000
temperatures
100.0000 150.0000 200.0000 250.0000
300.0000 350.0000 400.0000 450.0000
pressures
1000.0000 1000.0000 1000.0000 1000.0000
1000.0000 1000.0000 1000.0000 1000.0000
* a, b calculated by A. Komminou using epsilon
* from Helgeson and Kirkham, 1974 and Tanger and
* Helgeson, 1988 and density of H2O from
* Haar et al., 1984
debye huckel a (adh)
0.5650 0.6352 0.7198 0.8194
0.9393 1.0970 1.3250 1.6715
debye huckel b (bdh)
0.3402 0.3496 0.3592 0.3686
0.3777 0.3877 0.3999 0.4151
* bdot entered by A. Komminou from table A-2 in
* Oalkers and Helgeson, 1990
bdot
.0830 .0760 .0640 .0480
.0280 .0040 -0.0270 -0.0690
cco2 (coefficients for the Drummond (1981) polynomial)
-1.0312 0.0012806
255.9 0.4445
-0.001606
log k for eh reaction
-91.0448 -83.1049 -74.0534 -65.8641
-57.8929 -51.6848 -46.7256 -42.6828
+-----+
bdot parameters
* species name aser0 neutral ion type
ag(co3)2--- 4.0000 0
agcl4--- 4.0000 0
po4--- 4.0000 0
uo2cl4--- 4.0000 0
uo2f4--- 4.0000 0
agcl3-- 4.0000 0
auc13-- 4.0000 0
bec2-- 4.0000 0
co3-- 5.0000 0
cr2o7-- 4.0000 0
+-----+
k-feldspar kalsi3o8
date last revised = 08-aug-1984
keys = solid polymorph active
VOPrTr = 108.870 cm**3/mol (source = supcrt91 )
mw = 278.33154 g/mol
*
4 chemical elements =
1.0000 al 1.0000 k 3.0000 si
8.0000 o
6 species in data0 reaction
-1.0000 k-feldspar -4.0000 h+
1.0000 al+++ 1.0000 k+
2.0000 h2o 3.0000 sic2(aq)
*
log k grid (100-150-200-250-300-350-400-450)-k-feldspar
-2.1920 -2.8260 -3.5500 -4.0850
-4.5430 -4.9120 -5.1660 -5.2530
* Extrapolation algorithm: supcrt91
* gflag = 4 (supcrt91 equations and data used)
* basic source = supcrt91
* delGof = -895.374 kcal/mol
* delHof = -949.188 kcal/mol
* SOPrTr = 51.130 cal/(mol*K)
* cp coefficients (source = supcrt91
* T**0 = 0.76617000E+02
* T**1 = 0.43110000E-02
* T**-2 = -0.29945000E+07
* Tlimit = 1126.85 C
+-----+

```

Nouvelle grille de température: 100 à 450°C

Grille des pressions: ici 1 kbar

Un élément de la base de donnée

Grille des logK suivant la grille des températures et pressions pour cet élément

Extrait de fichier 6: Début et extrait du fichier data0.1kblowT.R10 (base de donnée thermodynamique à 1 kbar)

```

data0.3kb.R10
THERMODYNAMIC DATABASE
Generated by A. Komminou 12-jun-96
* modified by A. Komminou to include REE from Haas and Shock
* Gold sulphides and chlorides added 11-jul-1996
* Al complexes added 10-oct-1996
-----
data0 parameters
-----
temperature limits
100.0000 450.0000
temperatures
100.0000 150.0000 200.0000 250.0000
300.0000 350.0000 400.0000 450.0000
pressures
3000.0000 3000.0000 3000.0000 3000.0000
3000.0000 3000.0000 3000.0000 3000.0000
* a, b calculated by A. Komminou using epsilon
* from Helgeson and Kirkham, 1974 and Tanger and
* from Helgeson and Kirkham, 1974 for T up to 550C
* and above that calculated using Pitzer's (1983)
* formulation of the Kirkwood factor and density
* of H2O from Haar et al., 1984
debye huckel a (adh)
0.5215 0.5759 0.6368 0.7034
0.7752 0.8536 0.9399 1.0349
debye huckel b (bdh)
0.3386 0.3467 0.3549 0.3628
0.3702 0.3772 0.3840 0.3904
* bdot entered by A. Komminou from table A-2 in
* Oelkers and Helgeson, 1990
bdot
.0940 .0900 .0840 .0770
.0680 .0580 .0440 .0280
ccc2 (coefficients for the Drummond (1981) polynomial)
-1.0312 0.0012806
255.9 0.4445
-0.001606
log k for eh reaction
-91.0448 -83.1049 -74.0534 -65.8641
-57.8929 -51.6848 -46.7256 -42.6828
-----
hdot parameters
-----
* species name azer0 neutral ion type
ag(co3)2--- 4.0000 0
agcl4--- 4.0000 0
po4--- 4.0000 0
uo2cl4--- 4.0000 0
uo2f4--- 4.0000 0
agcl3-- 4.0000 0
aucl3-- 4.0000 0
bae2-- 4.0000 0
co3-- 5.0000 0
cr2o7-- 4.0000 0
-----
k-feldspar kalsi3o8
date last revised = 08-aug-1984
keys = solid polymorph active
V0PrTr = 108.870 cm**3/mol (source = supcrt91 )
nwt = 278.33154 g/mol
* 4 chemical elements =
1.0000 al 1.0000 k 3.0000 si
8.0000 o
6 species in data0 reaction
-1.0000 k-feldspar -4.0000 h+
1.0000 al+++ 1.0000 k+
2.0000 h2o 3.0000 si2(aq)
* LOG K (NEW) GRID (100-150-200-250-300-350-400-450)=k-feldspar
-3.460 -1.3910 -2.0120 -2.5850
-2.2990 -3.2150 -3.4780 -3.6760
* Extrapolation algorithm: supcrt91
* gflag = 4 (supcrt91 equations and data used)
* basic source = supcrt91
* delG0f = -895.374 kcal/mol
* delH0f = -949.188 kcal/mol
* S0PrTr = 51.130 cal/(mol*K)
* cp coefficients (source = supcrt91
* T**0 = 0.76617000E+02
* T**1 = 0.43110000E-02
* T**2 = -0.29945000E+07
* Tlimit = 1126.85 C
-----

```

Nouvelle grille de température: 100 à 450°C

Grille des pressions: ici 3 kbar

Un élément de la base de donnée

Grille des logK suivant la grille des températures et pressions pour cet élément

Extrait de fichier 7 : Début et extrait du fichier data0.3kblowT.R10 (base de donnée thermodynamique à 3 kbar)

La version utilisée pour cette étude comporte deux bases de données thermodynamiques différentes; une dont les logK sont calculés à 1 kbar et l'autre dont les logK sont calculés à 3 kbar suivant une grille de température qui va de 100 à 450°C.



Concrètement, tous les types de calculs réalisables par la version standard d'EQ3/6 sont possibles avec cette version. Seule change la gamme de température (100°C à 450°C) et la pression (1 kbar si la base de données correspondante est utilisée pour le calcul et 3 kbars si l'autre base de données est choisie). Les calculs à des pressions autres que 1 kbar et 3 kbars ne peuvent se faire avec cette version; pour cela il faut générer une base de données thermodynamiques avec des valeurs de produit de solubilité correspondant aux pressions désirées.

### **3. La construction des bases de données**

#### *a) SUPCRT: l'outil de calcul des données thermodynamiques*

Ces bases de données thermodynamiques à pression fixe ont été générées à l'aide du programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Ce programme permet de calculer les propriétés thermodynamiques standards d'un grand nombre d'espèces minérales, aqueuses et gazeuses, ainsi que des réactions depuis 1 bar jusqu'à 5000 bar. SUPCRT calcule l'énergie libre standard molaire de Gibbs, l'enthalpie, l'entropie, la capacité calorifique et le volume de chaque réaction spécifiées dans un fichier RXN, en fonction d'une série de conditions définies dans un fichier CON. Les propriétés calculées des réactions sont écrites dans un fichier TAB. Les options de calcul sont nombreuses. Les calculs peuvent être réalisés le long de la courbe liquide-vapeur de l'eau, c'est à dire à pression de vapeur saturante, en spécifiant la température ou bien la pression. Dans le domaine uniphasé de l'eau liquide, la température et la pression peuvent être fixées en même temps, ou bien la densité de l'eau et la température, ou bien la température et le logK, ou alors la pression et le logK.

#### *b) Les données thermodynamiques*

Les bases de données construites par Komninou (1997) sont homogènes avec les données thermodynamiques pour les minéraux (autres que les sulfures) de Berman (1988,

1990), Chernosky et al. (1988), Sverjensky et al. (1991), Mäder et Berman (1992), Zhu et Sverjensky (1991, 1992), et Saccocia and Seyfried (1993). Les données thermodynamiques pour les sulfures sont de Helgeson et al. (1978). Les données thermodynamiques pour les espèces aqueuses sont de Shock et Helgeson (1988, 1990), Shock et al. (1989), Tanger et Helgeson (1988), et Fein et al. (1992). Les solutions solides sont représentées par un modèle idéal de mélange de sites. Par exemple, les chlorites sont représentées par un mélange de deux pôles purs qui sont le chlinochlore et le chamosite. Pour la solution solide calcite, les pôles purs sont représentés par la calcite pure, la magnésite et la sidérite. Les plagioclases sont représentés par deux pôles purs, l'albite et l'anorthite. Les micas blancs sont représentés par la séricite, une solution solide de muscovite et paragonite dans la base de données à 3 kbars alors que les micas blancs sont uniquement représentés par de la muscovite pure dans la base de données à 1 kbar. Le code ne peut générer une solution solide de muscovite, phengite et pyrophyllite.

Il est important de préciser que l'uranium n'est pas représenté dans ces bases de données thermodynamiques à 1 kbar et 3 kbars.

Un exemple d'introduction d'une nouvelle espèce minérale avec SUPCRT92 dans les deux bases de données à 1 kbar et 3 kbars, sera développé ultérieurement dans le chapitre II. Cet exemple permettra de mieux comprendre comment sont générées les bases de données.

#### ***D. Conclusion***

L'implantation de ces deux versions d'EQ3/6 permet de disposer d'un outil performant pour la modélisation des interactions entre les fluides et les minéraux. La possibilité de simuler à haute pression (1 kbar et 3 kbars) et pour des températures comprises entre 100 et 450°C permet un champ d'application plus vaste du code de calcul (en particulier, l'étude des fentes alpines) puisqu'il ne réalise dans sa version standard que des calculs à pression de vapeur saturante.

De nombreux types de calculs sont possibles, et permettent d'envisager l'étude très complète de certains phénomènes, en tenant compte des limites d'utilisation du modèle. Une étude des interactions entre les fluides et les minéraux responsables du transport et du dépôt de l'uranium entre 20°C et 200°C, a été entreprise avec EQ3/6. L'utilisation d'une base de données thermodynamiques récente, homogène et fiable, concernant l'uranium (base de donnée **nea**, Grenthe et al. 1992), est un atout non négligeable pour la qualité des simulations.



### III. Dissolution du quartz (épisyténitisation) et altération des granites

#### A. *Un exemple de migration des fluides crustaux : les fentes alpines intragranitiques*

##### 1. Introduction

Les déformations alpines, ductiles à fragiles, sont à l'origine de transferts de matière importants dans les massifs granitiques hercyniens affectés par le métamorphisme rétrograde tardi-alpin. Dans le massif du Mont-Blanc, la percolation des fluides y est réglée par des structures cassantes (réseaux de microfissures, réseaux de fentes de tension) dont la formation est en relation étroite avec les stades de transition ductile-fragile lors de la phase de compression globalement NNW-SSE, synchrone du déplacement des nappes, et du raccourcissement EW qui lui est postérieur.

Des phénomènes identiques d'altération et de transferts de fluides sont observés dans le Massif de l'Aar. L'intensité des altérations (dissolution totale du quartz du granite, cristallisation de quartz dans les fentes de tension) a encouragé une étude détaillée de la géométrie des percolations de fluides, en relation avec les stades d'interactions fluide/roche (dissolution, dépôt), de la nature des fluides percolants (composition, densité, pression, température et origine), et des transferts depuis les zones de dissolution jusqu'aux zones de colmatage. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre des programmes CCE (fluides crustaux) et DBT « Fluides et Failles ». Ils se basent sur les données de M. Ayt Ougougdal et MC. Boiron (analyses des paléofluides en collaboration avec D. Banks univ. de Leeds pour les analyses après écrasement de population d'inclusions fluides), et les bases de données minéralogiques et géochimiques de Poty (1969).

## 2. Contexte géologique

Le Massif du Mont Blanc (Figure 22) fait partie des grands massifs crustaux qui constituent l'arc alpin nord-occidental séparant les zones internes des zones externes. Les crêtes hercyniennes sont formées de granites hercyniens et de gneiss séparés des sédiments mésozoïques par des accidents SSW-NNE. Ces granites affectés par le métamorphisme rétrograde alpin, montrent plusieurs stades et types de déformation. Le grand accident de Chamonix de direction N40°E correspond à un décrochement dextre très redressé. La superposition des déformations montre le caractère tardif du jeu décrochant par rapport au mouvement chevauchant initial. La masse granitique du Mont Blanc se caractérise par:

- un étirement vertical contenu dans une schistosité verticale orientée N50° à N70°E et qui correspond à la période majeure de déformation (raccourcissement horizontal du socle de direction NNW-SSE).
- un aplatissement tardif NS en relation avec un raccourcissement tardif orienté EW.

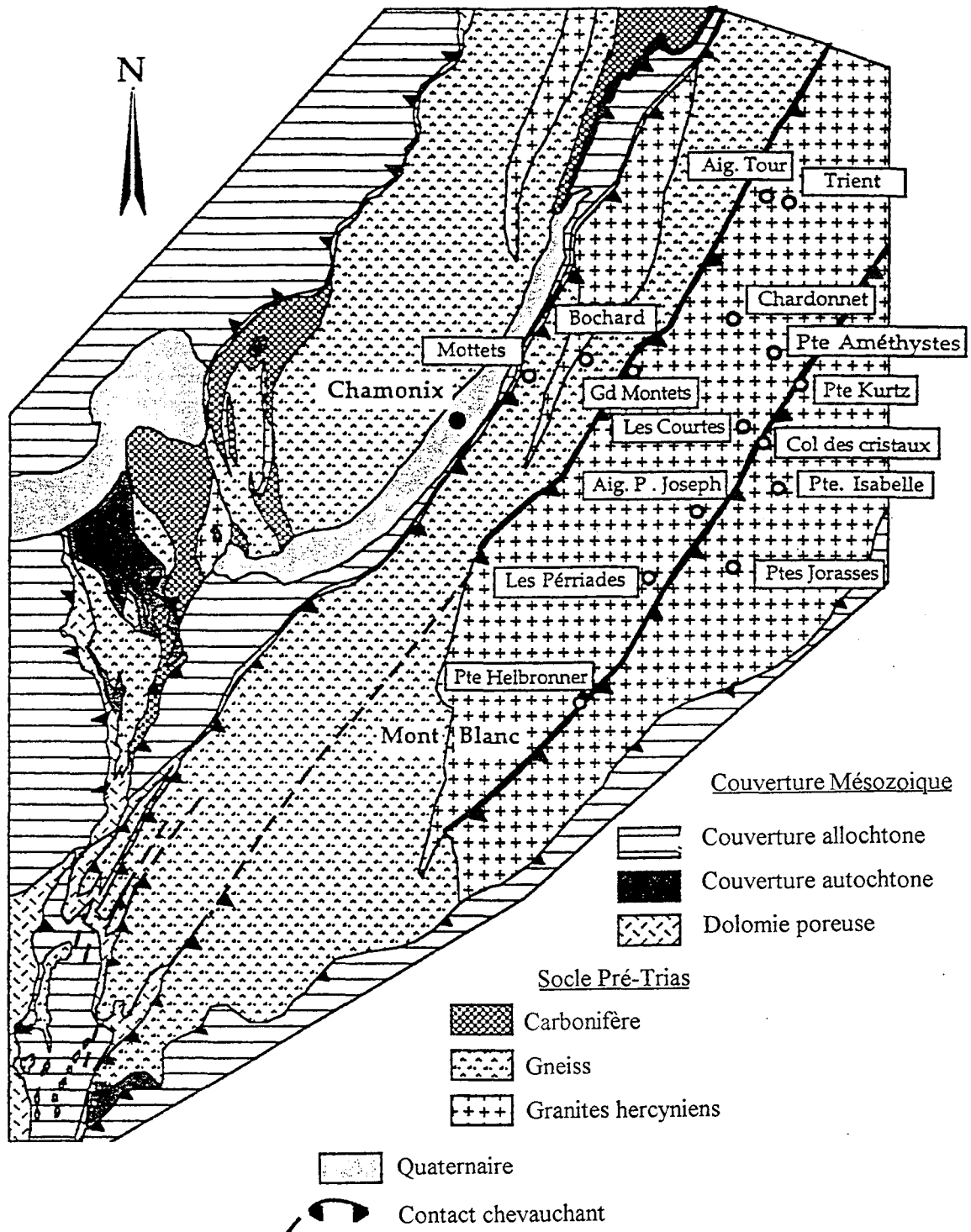


Figure 22: Localisation géographique et géologique des échantillons étudiés (par Poty de 1962 à 1987)

### 3. L'échantillonnage

Les cristaux de quartz, de fluorine, d'épidote et de calcite, remplissant les fractures et les blocs orientés de granites sains et altérés, ont été systématiquement échantillonnés dans 20 lieux du granite du Mont-Blanc et des séries sédimentaires et métamorphiques environnantes (Figure 22). Tous les échantillons proviennent des fentes alpines de la partie nord-est du granite du Mont-Blanc et ont été échantillonnés par B. Poty (1962→1987). Quatre types d'échantillons peuvent être distingués:

- les fentes échantillonnées près de la zone de chevauchement dans les formations sédimentaires (Tré les Eaux, Chatelard);
- les fentes dans les gneiss (Bochard, Les Mottets);
- les fentes dans le granite (Col des Cristaux, Refuge Charlet-Straton, Pointe Kurtz, Pointe Hellbronner);
- les fentes dans le granite, mais localisées sur les zones de failles majeures (Pointe des Améthystes).

Des comparaisons avec d'autres lieux d'échantillonnage ont été réalisées en utilisant des échantillons provenant de la zone Grimsel (granodiorites de l'Aar en Suisse) et de La Gardette (Bourg d'Oisans en France). Les échantillons ont d'abord été étudiés par microthermométrie et spectroscopie Raman (Travaux de M. Ayt Ougougdal et MC. Boiron). La détermination de la chimie des ions majeurs sur les échantillons a été réalisée par la technique d'écrasement de micropopulations d'inclusions fluides (Yardley et al., 1993), combinée aux techniques micro-analytiques (coll. D. Banks univ. de Leeds).

### 4. Etude pétrographique (en coll. M. Ayt Ougougdal)

L'étude des lames minces montre l'existence de granites peu à très déformés (mylonites). On distingue deux types de quartz :



- Quartz (QzI): magmatique en grandes plages qui montre une extinction onduleuse très marquée sous l'effet de la déformation ductile. Ce quartz contient un réseau de plans d'inclusions fluides peu dense. La migration des fluides se fait parfois par les sous joints de grains.
- Quartz (QzII): il est constitué par des petits grains de quartz équi-granulaires en bordure des QzI ou parfois sous forme de plages entières provenant d'un phénomène de granulation (recristallisation dynamique). Ces quartz sont d'âge alpin, indemnes de toute déformation ductile et ne montrent que peu de plans d'inclusions fluides.
- Quartz (QzIII): il correspond au quartz néoformé que l'on trouve dans les fissures des feldspaths ou dans les cavités de dissolution de quartz dans les épisyénites.

Les feldspaths potassiques sont plus au moins altérés, parfois perthitiques avec une phase sodique bien individualisée perpendiculaire à la macle Carlsbad. Selon l'état de déformation des granites, ces derniers montrent une fragmentation plus ou moins prononcée (déformation fragile) avec formation de plusieurs veines remplies de minéraux secondaires. Dans certains échantillons, de petits cristaux de microcline se développent dans les zones de contact entre les feldspaths de grande taille (recristallisation sous contraintes).

Les plagioclases, sont séricitisés et albitisés sur les bordures. Les biotites, très abondantes au niveau du profil GM (les Grands Montets), sont pour la plupart secondaires, de couleur verte. Les muscovites peu abondantes, sont surtout secondaires, en remplissage des fractures ou au niveau des plans de déformation ductile.

### *Interactions fluides-roches*

Au niveau des altérations du granite (épisyénites), le QzI ou II est totalement dissous. Quelques reliques de quartz sont observées sur quelques centimètres, au niveau des contacts granite-épisyénite.

Des structures semblables à des stylolites sont observées, et témoignent d'une dissolution sous contraintes. Au niveau des zones de contact, on observe une transition entre les phénomènes de recristallisation dynamique et la dissolution hydrothermale.

Des recristallisations de minéraux secondaires sont présents, et affectent soit les granites à quartz dissous (épisyénite), soit les fractures. La paragenèse de remplissage secondaire rencontrée est composée de:

- quartz, albite, adulaire, (épidote, chlorite stable dans l'encaissant)
- chlorite,
- ankérite, muscovite.

Plus localement, des carbonates (profil H.B.(pointe Helbronner)), ou des biotites néoformées (profil GM) sont rencontrées en remplissage fissural, et l'épidote dans la masse du granite). Au niveau du profil GM, certaines cavités sont remplies uniquement d'amas de chlorites vermiculaires.

Dans l'Aar, une succession semblable de dépôt est observée :

- quartz, albite, adulaire ( $\pm$ chlorite), ( $\pm$ fluorine, plus tardive)
- phengite
- ankérite- hématite
- calcite

La succession est relativement similaire dans les deux cas étudiés :

1. La première paragenèse (chlorite, épidote, albite, pyrite) correspond à une percolation diffuse localisée dans les plans de schistosité, et autour de quelques structures cassantes. Elle semble associée à l'altération partielle des plagioclases (albitisation avec redistribution du Ca dans les épidotes) et des biotites (limite recristallisation de la biotite/ chloritisation).
2. Lors de la dissolution du quartz, il y a instabilité de la biotite (source K, Fe, Mg), et du plagioclase-Ca (source de Na, Ca). La disparition totale des minéraux ferromagnésiens est surtout spectaculaire dans l'Aar (blanchiment total du granite). Quartz, albite et adulaire reprécipitent dans les cavités de dissolution du quartz et sont suivis par la chlorite. Il est à

noter que les paragenèses sont sensiblement différentes dans les épisyénites et dans les fentes, où le quartz peut représenter l'essentiel du remplissage.

3. Postérieurement, les paragenèses à phengite, ankérite, hématite (ou goethite) témoignent d'une instabilité de la paragenèse précédente (chlorite, feldspaths, quartz) sous l'effet de fluides encore chauds (K-mica à garniture interfoliaire complète).

Ces résultats confirment les travaux pionniers de Poty (1969), Poty et Stalder (1970), Poty et al (1974).

## 5. Géométrie des migrations de fluides

La chronologie relative entre les inclusions fluides et les relations génétiques entre les événements de fluides et les cicatrisations de quartz (plans d'inclusions fluides) ou les cristallisations (nouvelles zones de croissances cristallines automorphes) ont été étudiées en respectant la géométrie des micro- aux macrostructures dans la roche, en suivant les procédures de Boiron et al., (1992). Deux cas extrêmes peuvent être distingués (Cathelineau et al. 1996; Ayt Ougougdal et al. 1997):

- Dans le granite du Mont Blanc, il y a localement dissolution complète du quartz du granite pour former une épisyénite, avec redéposition de la silice sous forme de quartz automorphes et de silicates (albite, adulaire, chlorite) dans les fractures proches et jusque dans les fentes. Les fractures peuvent présenter des figures de dissolution du quartz en bordure, suggérant une interaction fluide-roche de grande amplitude (Figure 23). Ce phénomène apparaît le long d'un réseau subhorizontal de veines d'extension formé sous des conditions ductile/fragile à la fin de la compression alpine majeure. Les fluides ne migrent pas seulement à travers les veines mais aussi dans les fissures du granite. Les plans d'inclusions fluides révèlent une perméabilité de microfracture significative dans la masse granitique. A la Pointe Kurtz, la direction principale des plans d'inclusions fluides est EW avec un pendage subhorizontal (0-30°N), parallèle à la veine d'extension principale, et associé à un réseau complexe de plans d'inclusions fluides (NW-SE, grande variation de pendage). Ces plans d'inclusions fluides contiennent des fluides similaires à ceux observés

dans les fentes de tension. Le transfert de silice, qui provient de la dissolution du quartz apparemment sans autre changement dans les textures du granite, s'effectue essentiellement à travers les réseaux interconnectés de microfractures.

- Dans le massif de l'Aar, les transferts autour des fentes sont plus restreints, surtout pendant le premier épisode de cristallisation des minéraux des fentes. Les granodiorites déformées de l'Aar montrent peu d'altération autour des fentes, et les microfractures ne sont pas très nombreuses, attestant de circulations de fluides relativement limitées comparées à celles observées dans le granite du Mont Blanc.

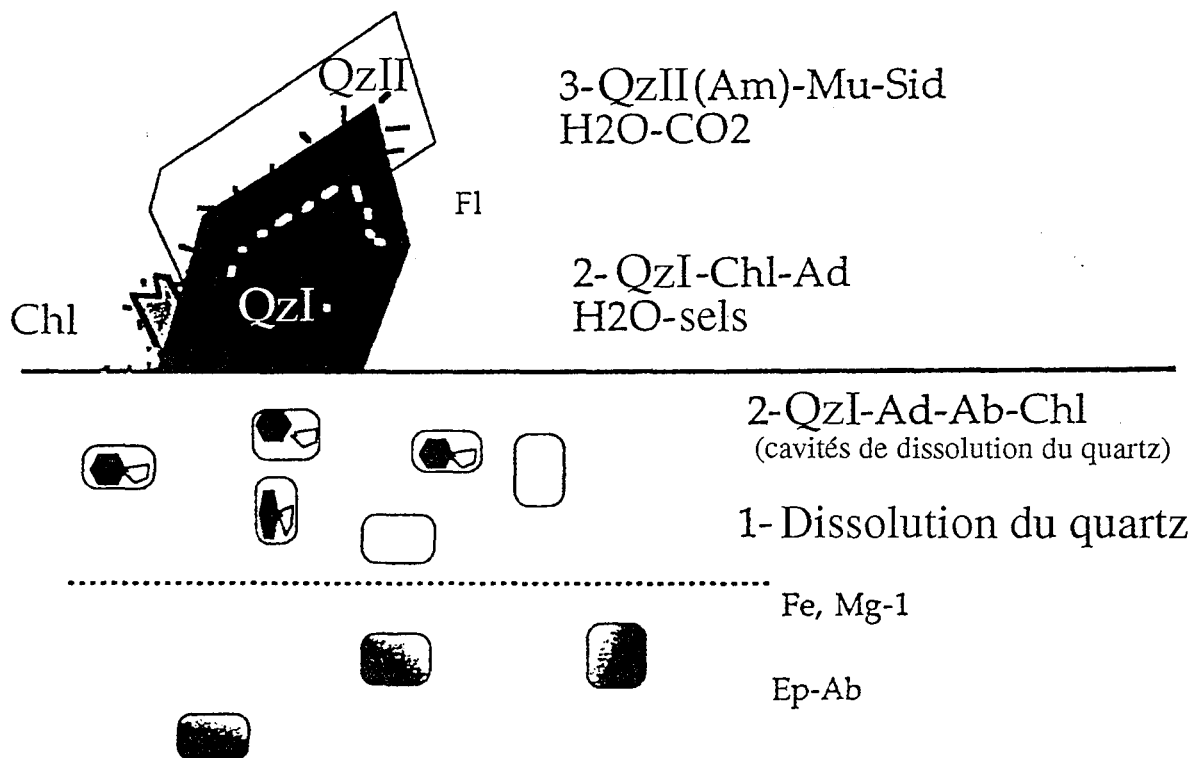


Figure 23: Schéma des paragenèses observées dans le granite du massif du Mont-Blanc. QzI: quartz I, QzII(Am): quartz II améthyste, Mu: muscovite, Sid: sidérite, Chl: chlorite, Ad: adulaire, Ab: albite, Ep: épidote

## 6. Les principales caractéristiques des fluides

### a) phase précoce: phase à quartz-chlorite- (adulaire-albite)

Aucune phase volatile n'a été détectée par spectroscopie Raman pour les premières générations de fluide. Les évolutions de Tfg (température de fusion de la glace indicative de la salinité) -Th (température d'homogénéisation ou température minimale de piégeage) indiquent l'existence de mélanges entre deux pôles majeurs: les fluides dilués (salinité comprise entre 4 et 8 % poids eq. NaCl) observés principalement dans le granite et un pôle plus salé (salinité comprise entre 10 et 14.8 % poids eq. NaCl) typique des fluides des quartz cristallisés dans les séries métamorphiques ou sédimentaires.

Le rapport Na/K obtenu après écrasement de micrograins (Figure 24) (Cathelineau et al, 1995) est presque constant pour les générations de quartz les plus récentes, et varie de 7 à 10, confirmant les premiers résultats obtenus sur des échantillons de plus grande taille (Poty et al., 1974).

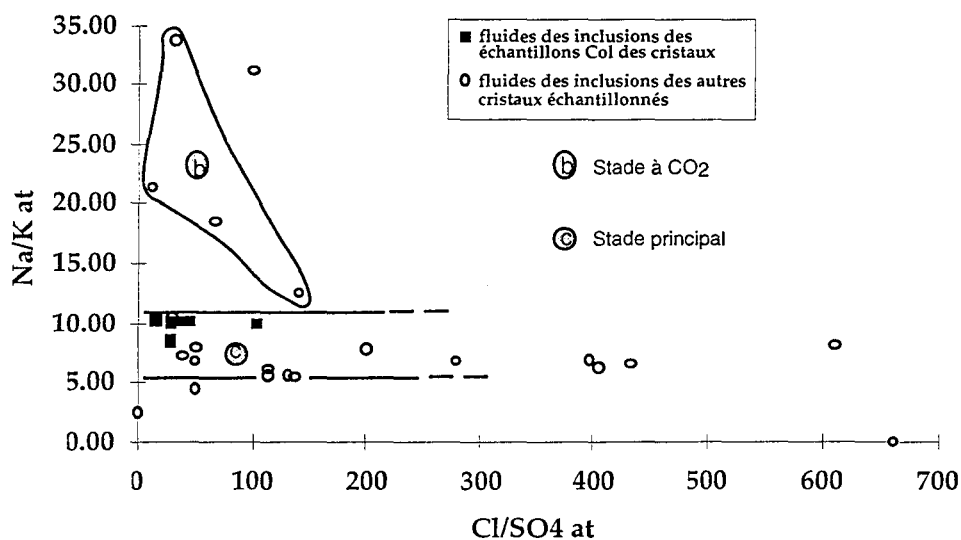
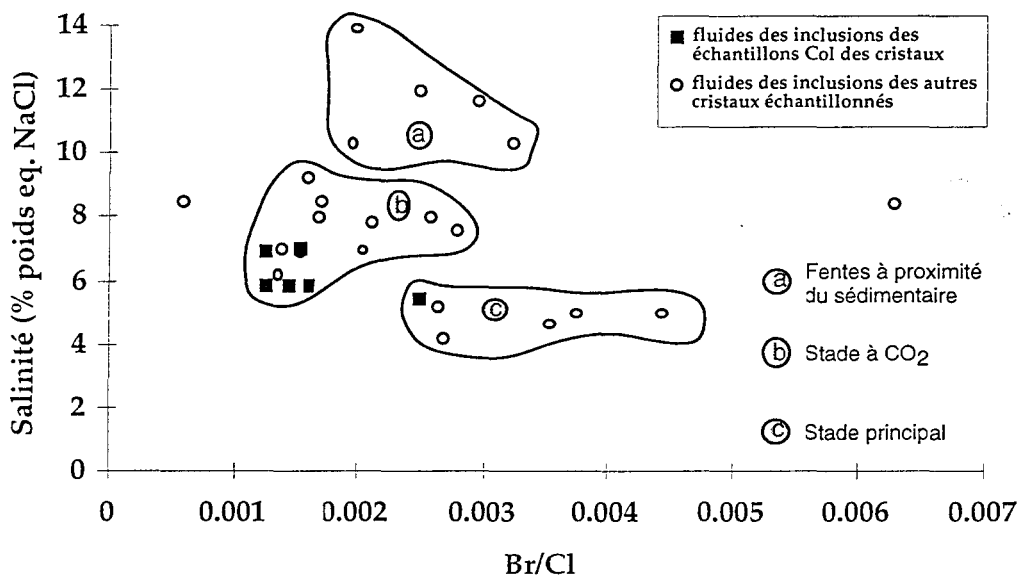


Figure 24: Rapport atomique Na/K en fonction du rapport atomique Cl/SO4 dans les inclusions fluides des différentes fentes alpines obtenus par écrasement des populations d'inclusions fluides

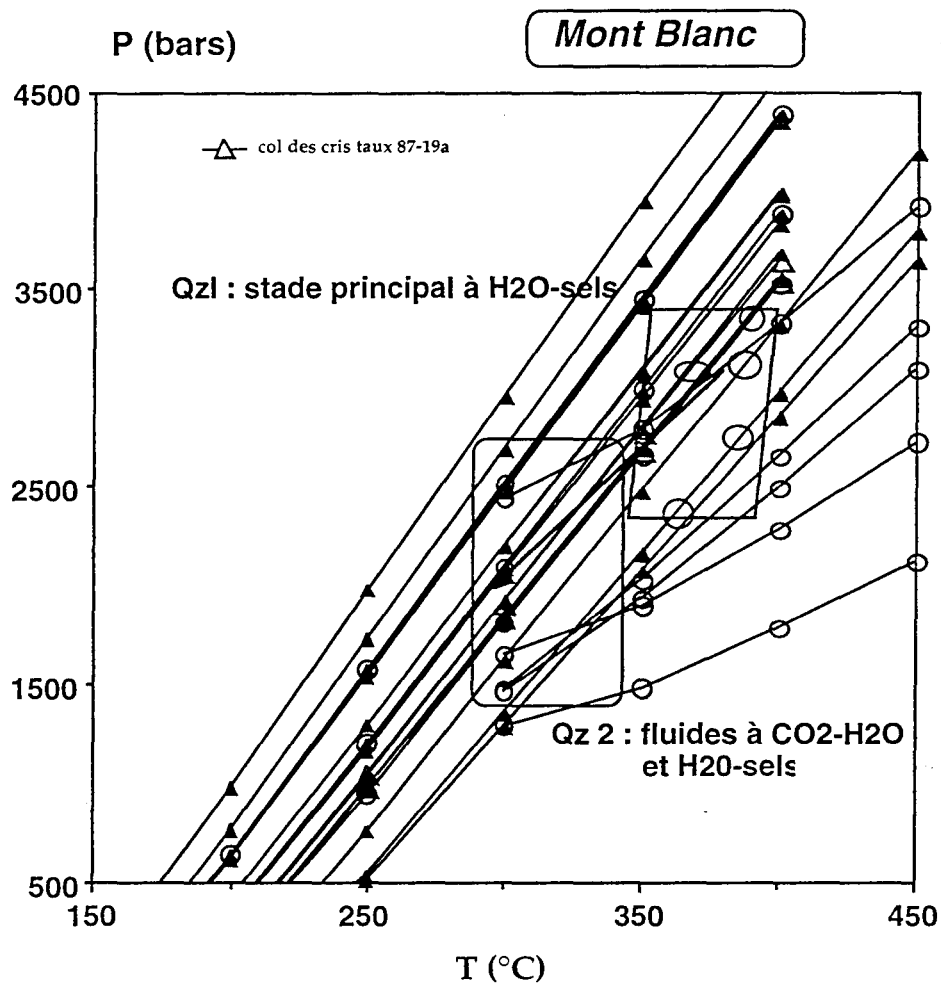
Les températures estimées varient entre 350 et 410°C en utilisant le géothermomètre feldspath-Na/microcline. Par comparaison, les valeurs trouvées dans les fentes à quartz des granodiorites de l'Aar sont légèrement supérieures dans ce massif ( $420 \pm 20^\circ\text{C}$ ) comme cela a déjà été montré par Mullis et al. (1995).

Les tendances de mélange sont aussi confirmées par l'existence de deux chimies de fluides contrastées: les fluides dans les sédiments ont des rapport Br/Cl supérieurs à celui de l'eau de mer ( $3 \text{ à } 4.5 \times 10^{-3}$ ), alors que les fluides dans le granite ont un rapport Br/Cl plus bas ( $1.2 \text{ à } 2.8 \times 10^{-3}$ ) (Figure 25).



**Figure 25: Salinité en fonction du rapport Br/Cl pour les inclusions fluides des différentes fentes alpines**

Les fentes des granodiorites de l'Aar ont des fluides avec une chimie très similaire à celle des fluides du granite du Mont Blanc, indiquant que des processus similaires (origine, interaction fluide-roche) contrôlent la chimie des fluides tardi-alpins dans les deux massifs.



**Figure 26: Diagramme de reconstruction P-T pour les fluides aqueux et aquo-carboniques du Mont-Blanc. Les triangles font référence au stage précoce à fluides H<sub>2</sub>O-sels et les cercles font référence aux fluides à CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Les conditions P-T pour le Mont Blanc, issues de la géothermométrie Na/K et des reconstructions d'isochores, sont d'environ 300-400°C et 1.5 à 4 kb. Ces conditions sont un peu plus basses que pour les échantillons des fentes des granodiorites de l'Aar où l'histoire P-T est estimée de 3.5-4 kb et 420-440°C jusqu'à 2.5-3 kb et 370-400°C (Figure 26).

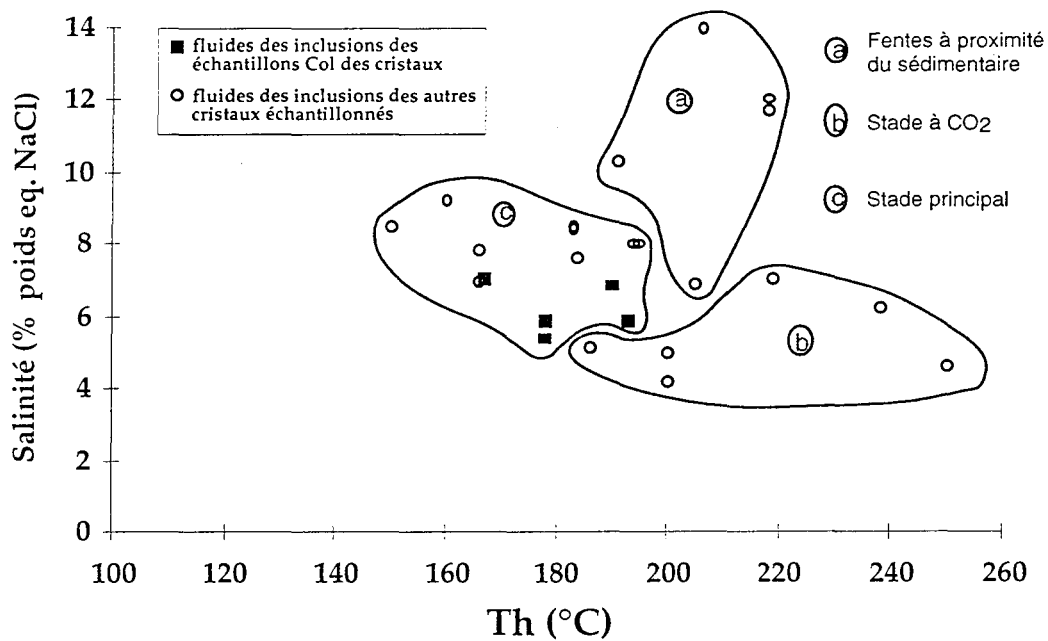


Figure 27: Salinité en fonction des températures d'homogénéisation pour les inclusions fluides des différentes fentes alpines.

*b) (stade II) à améthyste/ankérite-phengite*

La présence d'une gamme de faible à haute densité en  $\text{CO}_2$  est commune, comme le montre les analyses FT-IR et la spectroscopie Raman, suggérant des introductions de phases volatiles provenant de sources extérieures au granite. L'étape principale d'introduction du  $\text{CO}_2$  est associée avec la cristallisation de l'assemblage tardif de quartz améthyste, et ankérite-phengite, en remplacement des assemblages précoces. La présence de  $\text{CO}_2$  n'est perceptible dans certains cas que par la dissociation des clathrates ou par  $T_{fg} \text{CO}_2$  ou  $Th \text{CO}_2$ . Les analyses par spectroscopie Raman montrent que le  $\text{CO}_2$  est accompagné par de petites quantités de  $\text{N}_2$ . Dans ce cas, les fluctuations de Th sont liées au mélange avec un pôle à  $\text{CO}_2$ .

Le rapport Na/K est sensiblement différent dans les échantillons contenant les inclusions à  $\text{CO}_2$  de celui des échantillons contenant des fluides du premier stade d'altération et dépôt de quartz. C'est particulièrement le cas pour les quartz améthystes du Mont Blanc où le rapport Na/K varie de 12 à 30, ce qui atteste de l'absence d'équilibre du fluide avec les feldspaths.



Les conditions P-T sont estimées à 300-350°C et 1.3 à 3 kb (Figure 26), c'est-à-dire similaires à celles des phases fluides précoces. Les fluctuations de pression résultent probablement de l'activité sismique des failles, où des périodes de chute de pression ont alternés avec des rétablissements de la pression lithostatique.

Les Th des inclusions fluides rattachées à ce stade ont des valeurs comprises entre 160 et 250°C alors que les salinités restent similaires et voisines de celles du stade antérieur. La cause principale de cette variation est la présence de CO<sub>2</sub> qui change les propriétés V-X, et par conséquence la Th moyenne. Les Th les plus élevées sont celles des inclusions fluides les plus enrichies en CO<sub>2</sub>. La Figure 27 illustre la différence de composition entre les fluides antérieurs, soit équilibrés avec les granites, soit avec les roches sédimentaires (salinités plus élevées), et les fluides du stade II attestant de mélange avec du CO<sub>2</sub> canalisé le long des failles majeurs.

## 7. Conclusion

L'ensemble des chimismes de fluides peut être expliqué par les interactions fluides de trois principaux réservoirs:

- les fluides ayant interagi avec les granites;
- les fluides issus ou ayant interagi avec des métasédiments;
- les fluides riches en CO<sub>2</sub> provenant des réactions de décarbonatation en profondeur, probablement issus d'unités profondes situées plus au Sud, comme le montre les données de la géotraverse (Mullis et al., 1995);
- la percolation tardive de CO<sub>2</sub> dans les zones de faille;
- les fluides se déplacent lentement et sont quasiment à l'équilibre avec leur roche hôte;
- les compositions en halogènes hétérogènes indiquent localement, des apports de fluides ayant interagi avec des encaissants sédimentaires.

Les deux premiers types de fluide sont présents pendant les phases précoces et présentent des mélanges partiels. Lors de la deuxième phase d'interaction fluide-roche, le CO<sub>2</sub> est introduit dans des fluides proches des fluides initiaux.

Les rapports entre les cations analysés (Na, K, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn) et les anions (halogènes et sulfates) montrent différents groupes de données. Trois populations ont été distinguées, particulièrement les fluides équilibrés avec les granites, et les fluides allochtones provenant des sédiments.

Les données sur la chimie des fluides renseignent sur les interactions entre les fluides et les roches du sous-sol, et fournissent davantage de contraintes pour le modèle de transfert de masse et d'équilibre entre les fluides percolants et les granites. Cependant, la chimie des fluides de la plupart des granites alpins est peu variable, suggérant que les processus gouvernant les interactions entre les fluides percolants et le granite ont des origines semblables et produisent les mêmes effets à l'échelle de la zone alpine. Cependant, des différences significatives observées au massif du Mont Blanc montre qu'en dépit d'une fracturation intense, le mélange entre les trois pôles est hétérogène et qu'aucune homogénéisation des fluides ne se met en place même à l'échelle kilométrique.

## ***B. La modélisation de la formation des fentes alpines intragranitiques avec EQ3/6***

### **1. Les différentes étapes à simuler**

La formation des fentes alpines est le résultat de plusieurs processus d'interaction entre fluides et minéraux, résumés ci-dessous, dont la chronologie relative est connue. La nécessité pour modéliser la formation des fentes est de bien définir les processus successifs (Figure 28) dont la simulation est possible et de manière à ce que l'ensemble reproduise le plus

fidèlement la formation des paragenèses des fentes alpines, comme suite aux interactions fluides/granite.

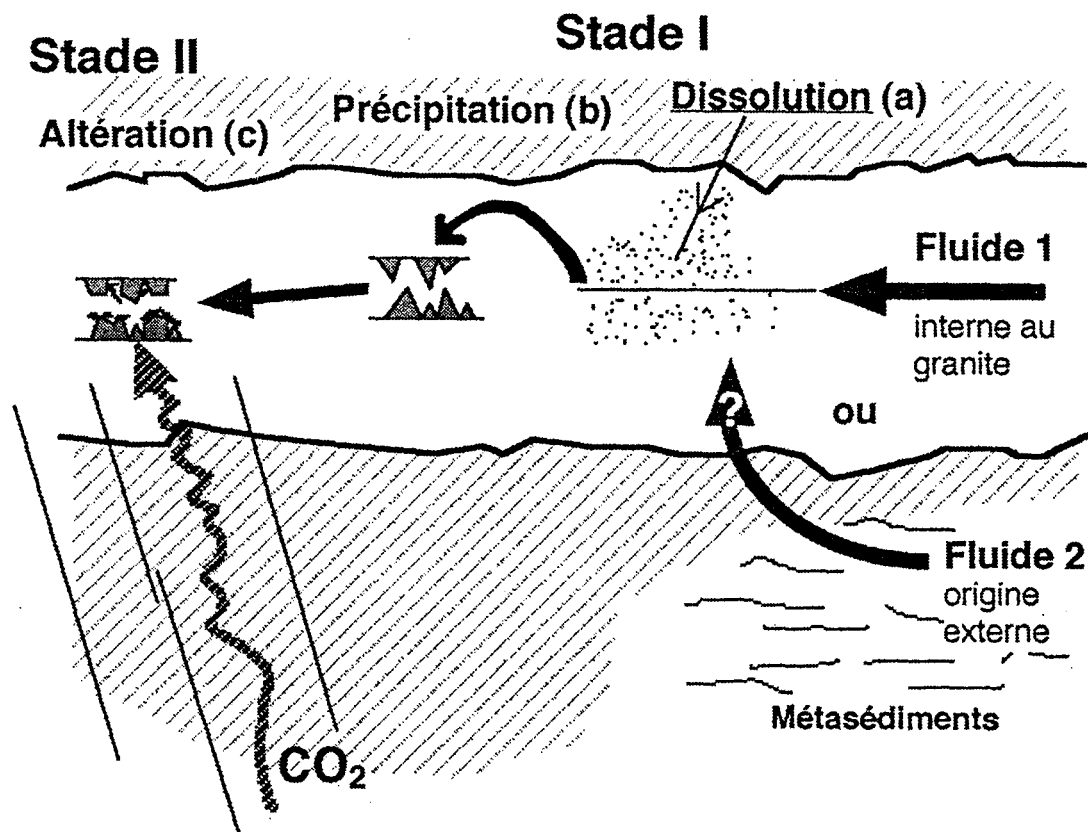


Figure 28: Schéma des processus successifs d'interaction fluides-roche de la formation des fentes alpines.

*a) Le lessivage du quartz de la roche hôte (le granite)*

L'événement marquant le début de la formation des fentes alpines est le lessivage quasi total du quartz du granite le long des fractures. Cette dissolution affecte aussi les autres minéraux du granite mais avec une intensité moindre. Les simulations réalisées devront rendre compte de cette dissolution très sélective. La pression au cours de la dissolution du quartz est estimée entre 2 et 4 kb et la température autour de 400°C. Le problème majeur est que le fluide à l'origine de la dissolution du quartz est très mal connu. Les seules informations disponibles concernent des fluides résultant de l'interaction avec le granite et qui se trouvent piégés dans

les inclusions fluides après précipitation du quartz et cicatrisation des microfissures (après resaturation du fluide vis à vis du quartz). Il est donc nécessaire de considérer un fluide hypothétique pour simuler le lessivage du granite.

*b) Néoformations de minéraux dans le granite et les fentes.*

Le lessivage du quartz du granite provoque la formation de cavités, qui seront remplies ultérieurement par la cristallisation de minéraux néoformés. L'altération des plagioclases calciques engendre la néoformation d'albite et d'épidote à la place des plagioclases et aussi dans les cavités de dissolution du quartz. L'altération des biotites est à l'origine d'une forte libération de Si, Al, K (Fe, Mg) qui peut expliquer une cristallisation ultérieure d'orthose (adulaire) et de chlorite soit dans les cavités, soit dans les fentes.

*c) L'altération des paragenèses néoformées*

Des cristallisations ont aussi lieu dans les fentes (proches ou éloignées de la zone d'altération, sans interaction avec la masse granitique), essentiellement sous forme de quartz (95% du volume rempli) avec un peu de chlorite, ainsi que de petites quantités d'adulaire ou de fluorine (stade ultime de remplissage). L'épidote dans les fentes du granite est exceptionnelle (Charlet Straton) et antérieure à la précipitation principale du quartz.

La paragenèse carbonatée composée des minéraux suivants: ankérite, muscovite, quartz(améthyste) est reliée aux fluides riches en CO<sub>2</sub> et provoque l'altération des minéraux néoformés antérieurs (chlorites - feldspaths).

*d) Historique P-T et types de fluides impliqués dans les altérations*

Deux possibilités peuvent être envisagées:

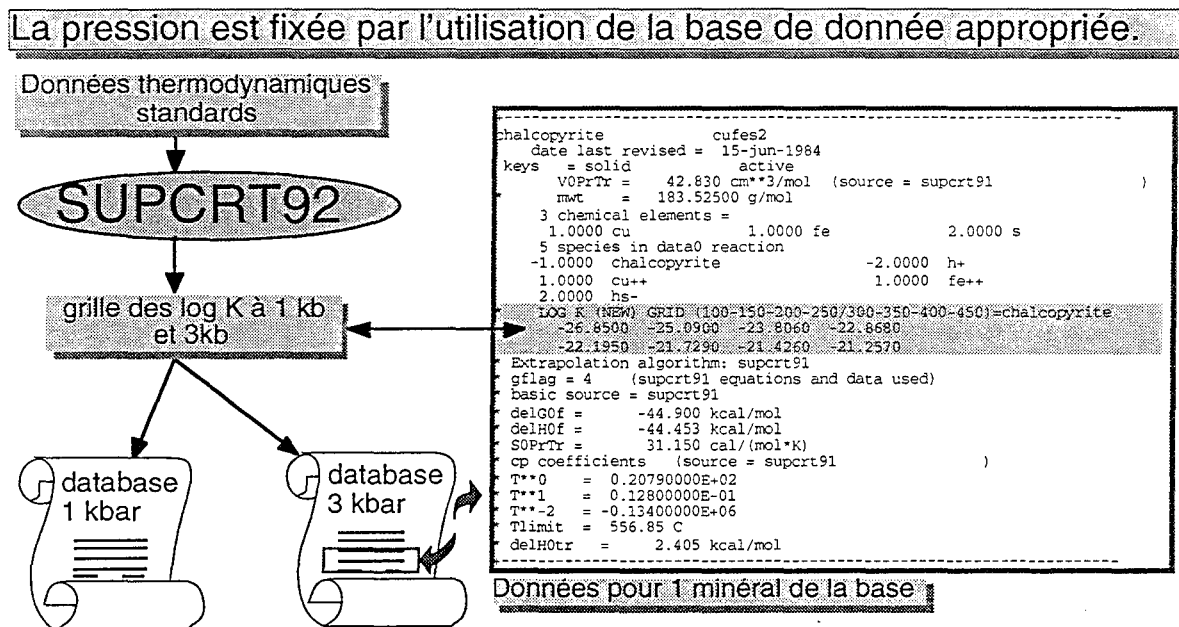
- L'altération est un processus strictement interne au granite. Dans ce cas, un fluide équilibré avec le granite est soumis à des fluctuations de pression à température constante. En effet, la solubilité du quartz à une température donnée peut être fortement modifiée par la pression. Un fluide équilibré avec le quartz à basse pression peut devenir sous-saturé vis à vis du quartz à haute pression et donc être à l'origine de dissolution importante du quartz contenu dans le granite. Ce type d'altération se produit probablement à environ 370°C ( $\pm 30$ ) et à des pressions élevées, probablement proche de la pression lithostatique. Le fluide impliqué peut être un fluide équilibré avec le granite comme le fluide observé dans l'échantillon de quartz Col des cristaux BP 87-19 a1 dont la salinité est de 5,9 % poids eq NaCl, et dont le rapport Na/K (8,5) est typique des fluides de haute température à l'équilibre avec deux feldspaths.
- Le fluide altérant peut être un fluide équilibré avec les métasédiments (du type Bochart, Chatelard) et en déséquilibre avec les silicates du granite. Cette hypothèse semble peu probable, et il paraît difficile que tous les transferts de silice soient systématiquement liés à des entrées de fluides allochtones au granite.

## 2. Les besoins logiciels et les données connues à injecter dans les simulations.

### a) *Le code EQ3/6 à haute pression*

Pour simuler les altérations du granite et la formation des paragenèses associées, il est nécessaire de réaliser des calculs qui prennent en compte les températures estimées (entre 250 et 400°C) et les pressions (entre 1 et 3 kb) pour ces processus. La version standard du code EQ3/6 s'applique pour des températures comprises entre 0 et 300°C et à pression de vapeur saturante. Il est donc nécessaire d'utiliser la version d'EQ3/6 (Ali Komninou, 1997) utilisant des données thermodynamiques à 1 kb et 3 kb pour des températures variant de 100 à 450°C

(version décrite dans le chapitre 1). La Figure 29 résume comment les bases de données ont été générées.



**Figure 29: Schéma de construction des bases de données thermodynamiques à haute pression avec le programme SUPCRT 92.**

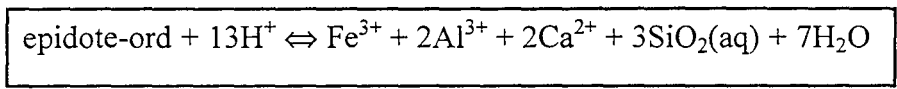
L'examen des deux bases de données révèle quelques lacunes concernant les besoins pour la modélisation des fentes alpines. En effet, l'épidote (pistachite) n'est pas présente dans les deux bases de données à 1 et 3 kb. Il a donc été nécessaire d'introduire ces données thermodynamiques dans chaque base de données.

**b) L'introduction des données thermodynamiques de l'épidote (pistachite).**

Pour réaliser cette opération, le programme SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) a été utilisé afin de conserver l'homogénéité des données thermodynamiques.

La formule chimique de l'épidote introduite est  $\text{FeCa}_2\text{Al}_2(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$  et s'appelle Epidote-ord dans la base de données.

L'équation de dissolution de l'épidote s'écrit :



SUPCRT92 calcule tous les logK de cette réaction entre 100 et 450°C, avec un pas de température de 50°C, et ce à 1 kb et 3 kb. Il utilise les données thermodynamiques standard de ce minéral dans sa base de données. Les résultats de ces calculs donnent les grilles de logK à 1 kb et à 3 kb (Tableau 5).

**à 1 kb**

<i>T en °C</i>	100	150	200	250	300	350	400	450
logK	19.504	12.705	7.190	2.558	-1.395	-4.714	-7.343	-9.116

**à 3 kb**

<i>T en °C</i>	100	150	200	250	300	350	400	450
logK	22.303	15.541	10.157	5.782	2.139	-0.951	-3.605	-5.910

**Tableau 5: logK calculés avec SUPCRT92 pour la réaction de dissolution de l'épidote entre 100 et 450°C à 1 kb et 3kb.**

Les éléments correspondants (Extrait de fichier 8 et Extrait de fichier 9) ont été introduits dans les deux bases de données thermodynamiques existantes. Il est nécessaire ensuite de recompiler les bases de données qui ont été modifiées afin de générer des fichiers correspondants et dont l'accès est direct pour le code de calcul. Ces fichiers de données thermodynamiques compilées ne sont pas lisibles par l'utilisateur mais ils permettent d'accélérer le traitement informatique. EQ3/6 ne peut utiliser que des fichiers compilés par un préprocesseur appelé EQPT. Cette étape de compilation des bases de données permet aussi de réaliser des vérifications de base sur la cohérence des données introduites (par exemple EQPT vérifie si toutes les réactions chimiques sont équilibrées).

```

-----
epidote-ord          feca2a12(oh)(sio4)3
date last revised = 24-aug-1989
keys = solid        idealized
VOPrTr = 139.200 cm**3/mol (source = supcrt92)
mwt = 483.22272 g/mol
*
6 chemical elements =
2.0000 al          2.0000 ca          1.0000 fe
1.0000 h           13.0000 o           3.0000 si
7 species in data0 reaction
-1.0000 epidote-ord          -13.0000 h+
1.0000 fe+++                2.0000 al+++
2.0000 ca++                 3.0000 sio2(aq)
7.0000 h2o
*
LOG K (NEW) GRID (100-150-200-250/300-350-400-450)=epidote or
19.504 12.705 7.190 2.558
-1.395 -4.714 -7.343 -9.116
* Extrapolation algorithm: supcrt92
* gflag = 1 (supcrt92 equations and data used)
* basic source = supcrt92
* delG0f = -1450.906 kcal/mol
* delH0f = -1544.016 kcal/mol
* SOPrTr = 75.200 cal/(mol*K)
* cp coefficients (source = supcrt92)
* T**0 = 0.11378000E+03
* T**1 = 0.14690000E-01
* T**2 = -0.28920000E+07
* Tlimit = 826.85 C
-----

```

**Extrait de fichier 8: L'élément epidote-ord introduit dans la base de données à 1 kb dont les logK de la réaction ont été calculés avec SUPCRT92.**

```

-----
epidote-ord          feca2a12(oh)(sio4)3
date last revised = 24-aug-1989
keys = solid        idealized
VOPrTr = 139.200 cm**3/mol (source = supcrt92)
mwt = 483.22272 g/mol
*
6 chemical elements =
2.0000 al          2.0000 ca          1.0000 fe
1.0000 h           13.0000 o           3.0000 si
7 species in data0 reaction
-1.0000 epidote-ord          -13.0000 h+
1.0000 fe+++                2.0000 al+++
2.0000 ca++                 3.0000 sio2(aq)
7.0000 h2o
*
LOG K (NEW) GRID (100-150-200-250/300-350-400-450)=epidote or
22.303 15.541 10.157 5.782
2.139 -0.951 -3.605 -5.910
* Extrapolation algorithm: supcrt92
* gflag = 1 (supcrt92 equations and data used)
* basic source = supcrt92
* delG0f = -1450.906 kcal/mol
* delH0f = -1544.016 kcal/mol
* SOPrTr = 75.200 cal/(mol*K)
* cp coefficients (source = supcrt92)
* T**0 = 0.11378000E+03
* T**1 = 0.14690000E-01
* T**2 = -0.28920000E+07
* Tlimit = 826.85 C
-----

```

**Extrait de fichier 9: L'élément epidote-ord introduit dans la base de données à 3 kb dont les logK de la réaction ont été calculés avec SUPCRT92.**



c) *Les caractéristiques du fluide utilisé*

Le fluide utilisé pour servir de base aux simulations est le fluide dont l'analyse porte la référence Col des cristaux BP 87-19 a1. La composition obtenue par la technique d'analyse "Crush-leach" (Yardley et al., 1993) est rappelée dans le Tableau 6.

	<i>BP 87-19a1</i>
Dist/Chamonix	8500
Salinité	5.9
Th (°C)	193
Na	18214 ppm
K	3639 ppm
Ca	3160 ppm
Mg	104 ppm
Ba	84 ppm
Li	282 ppm
Sr	62 ppm
Fe	146 ppm
Mn	20 ppm
Pb	2 ppm
Zn	73 ppm
Cu	2 ppm
B	208 ppm
F	1013 ppm
Cl	32361 ppm
Br	106 ppm
SO4	1865 ppm

**Tableau 6: Composition du fluide des inclusions de l'échantillon de quartz Col des cristaux BP 87-19 a1 obtenue par la technique "Crush-leach".**

L'analyse de ce fluide caractéristique du stade(I) précoce, avec un rapport Na/K de l'ordre de 8.5, indiquent un équilibre possible avec deux feldspaths à haute température. De plus, cette analyse ne présente aucune contamination. Il s'agit d'un fluide typique du groupe interne de fluides du granite.

#### *d) La composition du granite*

La composition du granite utilisée pour les simulations numériques est la composition du granite sain. Son analyse modale est la suivante:

**quartz:** 28%

**Feldspaths potassiques** (orthose microclinisée et perthitique) Or<sub>69</sub>Ab<sub>30</sub>An<sub>1</sub>: 27%

**Plagioclases** (Ab<sub>85</sub>An<sub>15</sub>): 35%

**Biotite:** 5%

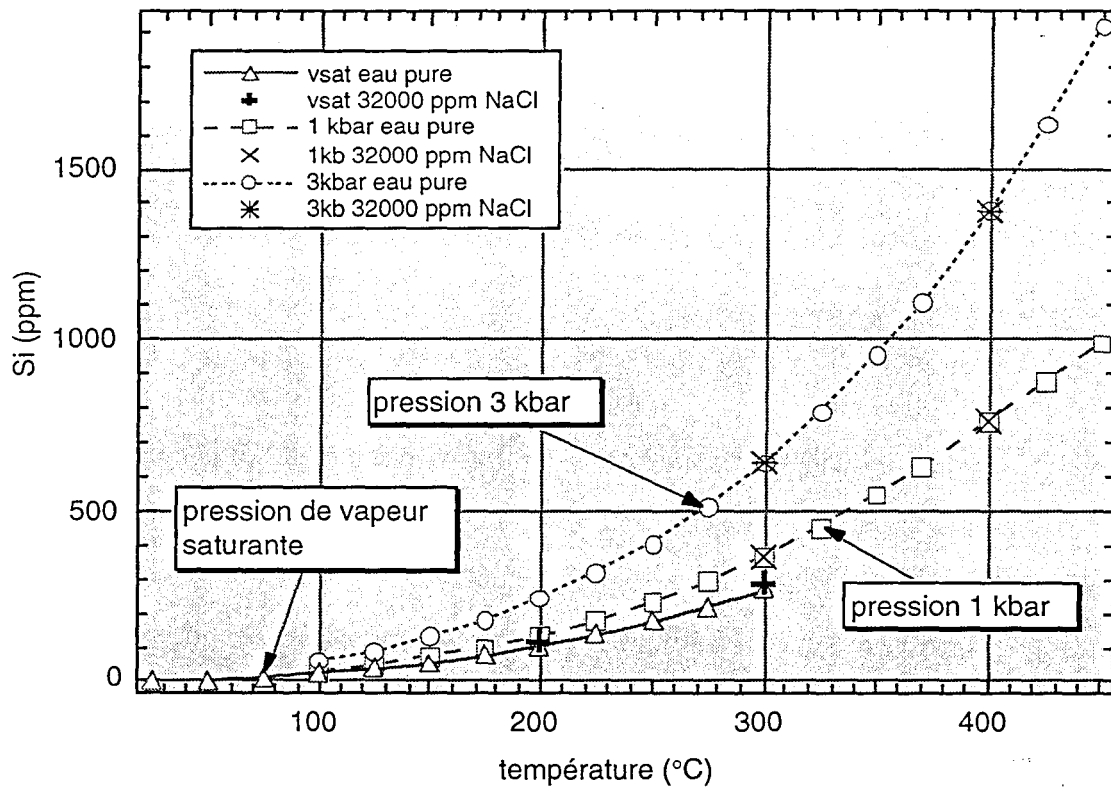
**Muscovite:** 3%

### **3. Les simulations réalisées**

#### *a) Le lessivage du quartz*

- (1) La solubilité du quartz dans l'eau pure, calculée en fonction de la température et de la pression

Ce calcul simple permet de comprendre comment peut se comporter le quartz dans le contexte P-T de l'épisyénitisation du granite du Mont Blanc, si sa cinétique de dissolution-précipitation n'est pas prise en compte. Les calculs ont été réalisés dans l'eau pure, à pression de vapeur saturante (avec la version standard d'EQ3/6), à 1 et 3 kb (avec la version d'EQ3/6 à haute pression), pour des températures variant de 0 à 450°C (Figure 30). L'introduction d'une salinité proche de celle du fluide col de cristaux 87-19a1 ne perturbe pas les courbes de solubilité de manière significative, comme le montrent les points calculés sur la Figure 30.



**Figure 30: Solubilité du quartz (en ppm de Si) calculée avec EQ3NR en fonction de la température et pour trois régimes de pression.**

La Figure 30 montre que la solubilité du quartz augmente avec la température et avec la pression. L'augmentation de solubilité en fonction de la pression est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Par exemple, à 200°C la teneur en silice à l'équilibre avec le quartz dans l'eau pure est du même ordre de grandeur (entre 100 et 250 ppm) pour les trois pressions différentes; alors qu'à 400°C la teneur en Si à 1 kb est d'environ 750 ppm et à 3 kb d'environ 1400 ppm. Donc, un fluide à l'équilibre avec le quartz à 400°C et 1 kb peut devenir significativement sous saturé vis à vis du quartz s'il subit une augmentation brutale de pression à température constante; et donc possède un potentiel important à dissolution du quartz, ceci d'autant plus que la cinétique est considérée rapide à cette température.

(2) Les simulations de lessivage du quartz dans le granite avec EQ3/6

Comme pour toute simulation d'interaction fluide-roche, il est nécessaire de définir à la fois la paragenèse minérale constituant la roche, ainsi que les caractéristiques chimiques du fluide considéré.

La composition modale du granite du Mont Blanc étant connue précisément, il est possible de calculer les quantités de moles de chaque espèce minérale qui le constituent et qui formeront les masses initiales de minéraux pris en compte pour le calcul par EQ6. Le programme EQ6 effectue les calculs de chemin réactionnel en considérant une quantité initiale d'eau de 1 kg dans le système modélisé. Cette valeur est invariable quel que soit le système modélisé. Il faut donc, pour tenir compte du rapport liquide/solide du système considéré, adapter la quantité de solide à introduire de manière à respecter ce rapport. Les quantités introduites (en mole) doivent aussi respecter les proportions relatives en minéraux de l'analyse modale. Pour un rapport massique liquide/solide unitaire, les quantités molaires introduites dans les simulations (Tableau 7) ont été calculées à l'aide d'un utilitaire de A. Komminou et les taux de dissolutions relatifs appliqués aux différentes espèces minérales (Tableau 7), à ces températures, sont ceux préconisés par A. Komminou (1997). Les biotites étant totalement instables lors de la dissolution du quartz, un taux de précipitation très faible ( $10^{-14}$  moles  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ) leur est attribué.

<i>phases minérales</i>	<i>quantités en moles</i>	<i>taux de dissolution relatif (moles <math>\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}</math>)</i>
quartz	4.4	$10^{-7}$
feldspath-k	0.62	$10^{-4}$
anorthite	0.18	$10^{-4.5}$
albite	1.34	$10^{-5}$
biotite (40%phlogopite - 60% annite)	0.11	$10^{-2}$

**Tableau 7: Quantités molaires et taux de dissolution relatif des phases minérales introduites dans la simulation du stade I d'altération du granite du Mont-Blanc.**

Le fluide à l'origine de la dissolution du quartz n'étant pas connu, les premières simulations seront réalisées avec un fluide hypothétique contenant des éléments traces et ayant une salinité voisine du fluide de Col des cristaux BP87-19 a1 (5.9 % poids NaCl) reproduite par l'introduction de 20000 ppm de NaCl. L'état redox du fluide est fixé au départ proche du tampon hématite-magnétite à 370°C mais dans le domaine de stabilité de l'hématite, soit  $\log f_{O_2} = -24$ . Le pH de départ est de 4.2 à 370°C. La teneur en  $HCO_3^-$  est de 0.05 molal qui est fixée par la limite de détection par le Raman du  $CO_2$  dissous (0.1 mol%).

Les simulations sont réalisées, en système fermé, à une pression de 3 kb. La variable d'avancement réactionnelle "zi" permet de tester plusieurs calculs suivant que l'on cherche à obtenir une interaction faible ou importante avec le granite.

Les résultats obtenus avec ce fluide et un taux d'avancement de la réaction élevé sont assez satisfaisants car, le système dissout le quartz sans jamais en reformer. La solubilité du quartz à 370°C et 3 kb étant importante, le fluide altérant peut se charger fortement en silice sans que le quartz ne précipite. Cependant, les minéraux qui se forment au cours de la simulation, notamment le diopside, ne forment pas une paragenèse satisfaisante. Le diopside ne s'observe pas dans les fentes alpines; il serait plus satisfaisant de former de l'épidote, dont les données thermodynamiques ont été introduites dans les bases de données. Pour cette simulation, il a été ajouté au fluide 2 mg/l de fer, 2 mg/l de calcium et 100 mg/l d'aluminium. La formation d'épidote n'est pas chose facile à obtenir à partir de ce type de fluide, car à ce couple pression-température (370°C-3 kb) les minéraux de type grenat (andradite, almandin, grossulair, pyrope) ont tendance à être précipités au cours des simulations ainsi qu'une amphibole (Fe-pargasite). Dans l'optique d'obtenir une paragenèse d'altération plus en accord avec le contexte des fentes alpines, le modèle a été contraint dans ses possibilités de néoformer des phases minérales. Les grenats et la Fe-pargasite ont été supprimés du système, ainsi que le diopside qui n'est pas observé dans les fentes alpines et qui pourrait se former au dépend de l'épidote. L'anorthite est aussi supprimée du modèle car elle n'est pas observée dans les paragenèses de néoformation et pourrait consommer du calcium nécessaire à la formation de l'épidote. La formation de la magnétite est aussi bloquée afin de maintenir l'état redox du

système dans le domaine de l'hématite. Le résultat obtenu avec ces nouvelles considérations géochimiques est plutôt satisfaisant comme le montre la Figure 31.

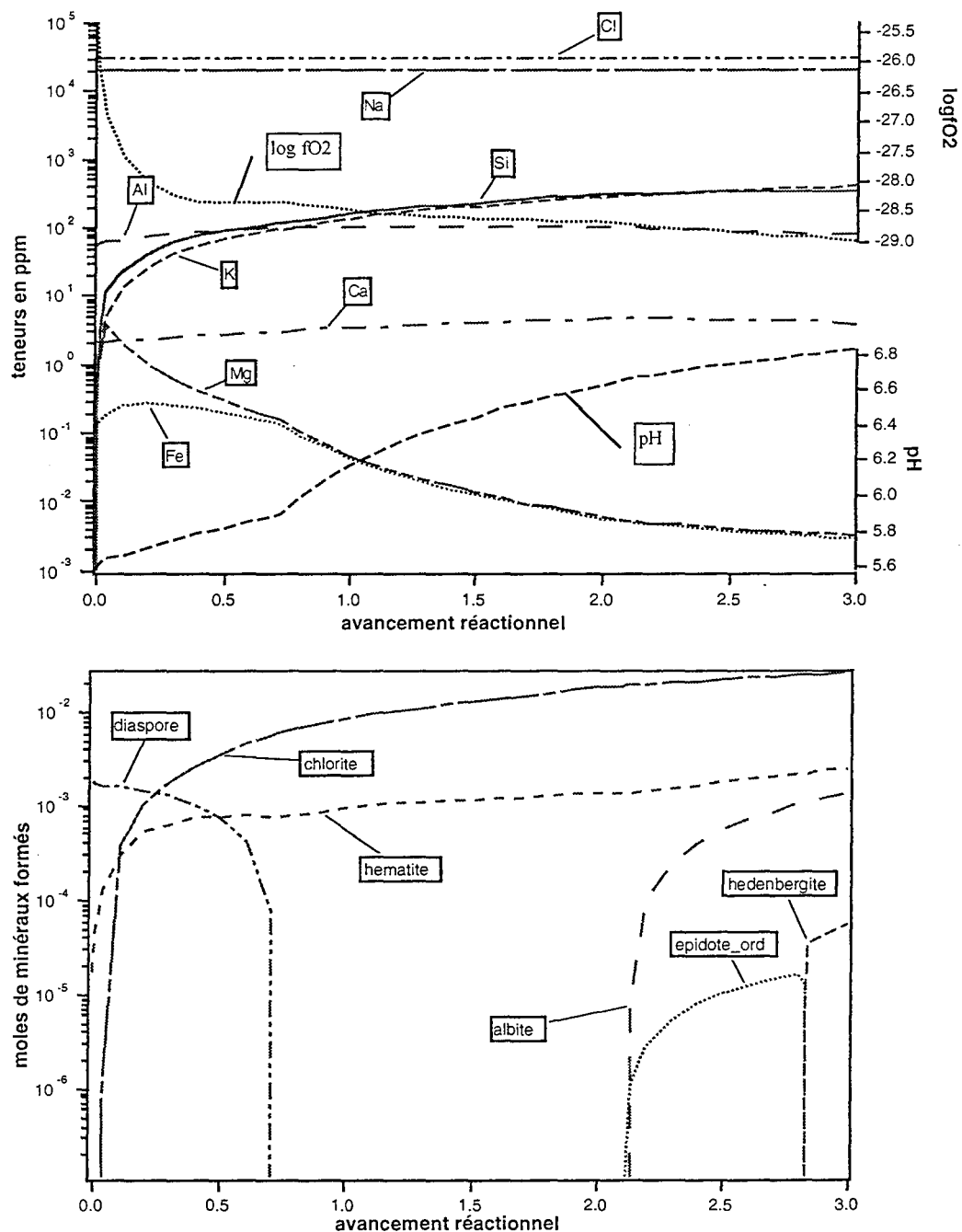


Figure 31: Simulation d'interaction du granite du Mont-Blanc avec un fluide hypothétique de salinité voisine de celle du fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 (reproduite par l'introduction de 20000 ppm de NaCl) à 370°C et 3 kb. Teneurs en éléments dissous de la phase fluide et minéraux formés dans le système en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la quantité de minéraux dissous).

En effet, la simulation qui va jusqu'à un avancement réactionnel de trois (évolution thermodynamique du système relativement avancée) permet de mettre en évidence la néoformation d'une paragenèse minérale assez proche de celle observée sur le terrain. La première phase qui apparaît est le diaspore, mais c'est aussi la première phase à ne plus être stable dans le système (disparition à  $z_i \approx 0.7$ ) alors que la teneur en aluminium du fluide est en augmentation. Les phases qui se forment assez tôt au cours de la réaction sont l'hématite et la chlorite; elles resteront stables dans le système jusqu'à la fin de la simulation. Ces deux néoformations consomment le fer et la magnésium du fluide en faisant chuter leur teneur de façon conjointe. Les phases qui apparaissent plus tardivement sont l'épidote et l'albite toujours en présence de chlorite et d'hématite. Ces deux phases néoformées ont tendance à faire légèrement baisser la teneur en calcium qui jusque là était en légère augmentation. La teneur en aluminium suit à peu près la même tendance que celle du calcium. Seules les teneurs en potassium et en silice augmentent régulièrement au cours de la simulation. La teneur en silice devient élevée à la fin de la simulation mais pas suffisamment pour former du quartz dont la solubilité est importante à ce couple température-pression (Figure 30). Une simulation réalisée jusqu'à un "zi" de 10 montre que le quartz se dissout toujours dans le système sans atteindre la saturation vis à vis du fluide altérant. Ceci confirme les observations sur les échantillons qui montrent les vacuoles de lessivage du quartz restant vides ou se remplissant d'autres phases minérales. Le chlorure ne participe pas aux néoformations, ce qui explique sa teneur fixe dans le fluide. Par contre le sodium est utilisé pour former l'albite, mais les quantités d'albite formée sont insuffisantes pour faire varier sa teneur de façon sensible. Une simulation réalisée avec un fluide moins salé (20 mg/l de Na et 83 mg/l de Cl) ne forme pas d'albite.

### (3) Conclusions

L'effet de la pression sur la solubilité du quartz à cette température, mise en évidence sur la figure , permet de simuler le lessivage du quartz du granite car le fluide altérant à 3 kb et 370°C peut se charger fortement en silice sans atteindre la saturation. Cependant afin de précipiter des phases minérales qui sont en accord avec celles observées dans les fentes

alpines, il est nécessaire d'appliquer des contraintes de précipitation; surtout pour l'obtention d'épidote dont la stabilité thermodynamique ne peut s'obtenir qu'au détriment du diopside, des grenats et de la fe-pargasite, et à un stade plutôt avancé de la réaction.

*b) L'altération du granite en quartz-chlorite-albite-adulaire*

(1) La préparation du fluide à 370°C et 3kb

La paragenèse quartz-chlorite-albite-(adulaire) remplit les vacuoles de dissolution du quartz et les fentes alpines. Pour simuler sa formation, le fluide de départ utilisé est le fluide dont l'analyse est Col de cristaux BP 87-19a1 (Tableau 6). Cependant, la silice n'a pas été dosée dans le fluide. Il est nécessaire de préparer le fluide pour les simulations d'interaction avec le granite, en réalisant un calcul de spéciation avec EQ3NR (à 370°C et 3kb) à partir des caractéristiques du fluide auxquelles quelques contraintes sont ajoutées. Les contraintes appliquées à ce calcul sont des équilibres avec des phases minérales afin d'estimer certaines teneurs en éléments (non dosés ou mal dosés) dans le fluide. En particulier, la teneur en silice dans le fluide est imposée par l'équilibre avec le quartz. La teneur en aluminium est calculée à partir de l'équilibre avec la chlorite. Les sulfates, très abondants à l'analyse (1865 ppm; pollution éventuelle?) sont estimés par l'équilibre avec l'anhydrite. Le fluor, lui aussi apparemment surdosé, est estimé par l'équilibre avec la fluorine. L'état redox du fluide est défini par une fugacité en oxygène proche du tampon hématite-magnétite (-25.6), dans le domaine légèrement oxydant de l'hématite ( $\log f_{O_2}$  fixée à -24). Le pH est fixé à 4.2 (équilibre avec l'albite). Toutes ces données de départ sont introduites dans un fichier de calcul (Extrait de fichier 10) traité par EQ3NR qui génère la composition de ce fluide à 370°C et 3 kb (Extrait de fichier 11).



Temperature (C)	1370.00	Density (gm/cm3)	1.00000
Total Dissolved Salts		mg/kg	mg/l  *not used
Electrical Balancing on  cl-		code selects	not performed
SPECIES	EASIS SWITCH/CONSTRAINT	CONCENTRATION	UNITS OR TYPE
redox		-24.	logfo2
so4--	anhydrite	0.	mineral
fe++	hematite	0.	mineral
na+		18214.	mg/l
hco3-		0.05	molality
cl-		32361.	mg/l
al+++	chlorite	0.	solid solution
	clinocllore	0.3000	
	chamosite	0.7000	
h+		4.2	ph
sio2(aq)	quartz	0.	mineral
mg++		104.	mg/l
ca++		3160.	mg/l
k+		3639.	mg/l
br-		106.	mg/l
f-	fluorite	0.0	mineral
b(oh)3(aq)		1189.7	mg/l
mn++		20.	mg/l
zn++		73.	mg/l
pb++		2.0	mg/l
ba++		84.	mg/l
sr++		62.	mg/l
li+		282.	mg/l

**Extrait de fichier 10: Caractéristiques du fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 (mesurées et estimées par équilibre avec des phases minérales) introduites dans un fichier "input" traité par EQ3NR.**

----- Elemental composition of the aqueous phase -----			
element	mg/l	mg/kg	moles/kg
o	0.89191E+06	0.89191E+06	0.5574673773E+02
al	0.88203	0.88203	0.3269012060E-04
b	208.01	208.01	0.1924052877E-01
ba	84.000	84.000	0.6116787089E-03
br	106.00	106.00	0.1326591912E-02
ca	3160.0	3160.0	0.7884625111E-01
cl	38859.	38859.	0.1096090163E+01
f	77.953	77.953	0.4103148313E-02
fe	35.492	35.492	0.6355202744E-03
h	0.11196E+06	0.11196E+06	0.1110780018E+03
c	600.55	600.55	0.5000000014E-01
k	3639.0	3639.0	0.9307310063E-01
li	282.00	282.00	0.4062815156E-01
mg	104.00	104.00	0.4278955001E-02
mn	20.000	20.000	0.3640941370E-03
na	18214.	18214.	0.7922654318E+00
pb	2.0000	2.0000	0.9652510014E-05
si	1110.3	1110.3	0.3953127301E-01
s	10.497	10.497	0.3273664205E-03
sr	62.000	62.000	0.7076010205E-03
zn	73.000	73.000	0.1116378669E-02

**Extrait de fichier 11: Composition élémentaire du fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 recalculée par EQ3NR à partir des caractéristiques de l'Extrait de fichier 10.**

Comme le montre l'Extrait de fichier 12, la composition élémentaire du fluide obtenue est réintroduite uniquement sous forme de valeurs numériques des concentrations, en corrigeant légèrement quelques valeurs calculées dans le but d'éliminer certaines sursaturations

(exemple du Fer). La fugacité en oxygène est elle aussi augmentée d'une unité log de façon à renforcer le caractère oxydant du fluide. Cette opération permet de générer un fichier pickup, utilisé pour l'interaction avec le granite à 1 kb (réalisé par EQ6), qui résume les caractéristiques du fluide, mais surtout les rendent indépendantes des équilibres utilisés pour estimer les teneurs de certains éléments dans le fluides. Si cette opération n'est pas réalisée, EQ6 recalcule la teneur en Si à l'équilibre avec le quartz à 1 kb dans le fluide au départ de la simulation. Le fluide résultant de ces manipulation est vierge de toute sursaturation (Extrait de fichier 13).

Temperature (C)	1370.00	Density (gm/cm3)	1.00000
Total Dissolved Salts		mg/kg	mg/l
Electrical Balancing on	cl-	code selects	not performed
SPECIES	BASIS SWITCH/CONSTRAINT	CONCENTRATION	UNITS OR TYPE
iredox		-23.	logfo2
ife++		19.	mg/l
ina+		18214.	mg/l
ihco3-		0.05	molality
iso4--		31.	mg/l
icl-		38859.	mg/l
ial+++		0.88374	mg/l
ih+		4.2	ph
isio2(aq)		0.0395	molality
img++		104.	mg/l
lca++		3160.	mg/l
lk+		3639.	mg/l
lbr-		106.	mg/l
lf-		77.0	mg/l
lb(oh)3(aq)		1189.7	mg/l
lmn++		20.	mg/l
lzn++		73.	mg/l
lpb++		2.0	mg/l
lba++		84.	mg/l
lsr++		62.	mg/l
li+		282.	mg/l

**Extrait de fichier 12: Caractéristiques du fluide Col des cristaux BP 87-19 a1, calculées à partir de l'Extrait de fichier 10, réintroduites uniquement sous forme de teneur en éléments chimiques dans un fichier "input" traité par EQ3NR**

----- summary of stoichiometric mineral saturation states -----  
(minerals with affinities .lt. -10 kcal are not listed)

mineral	log q/k	aff, kcal	state	mineral	log q/k	aff, kcal	state
albite	-0.549	-1.614		albite high	-0.815	-2.398	
albite low	-0.596	-1.755		andalusite	-0.982	-2.889	
anhydrite	-0.004	-0.011	satd	annite	-1.362	-4.008	
anorthite	-1.266	-3.727		aragonite	-2.377	-6.997	
barite	-0.860	-2.531		brucite	-2.925	-8.608	
calcite	-2.382	-7.009		celestite	-2.230	-6.563	
chalcedony	-0.129	-0.379	satd	chamosite	-1.261	-3.712	
clinochlore	-0.523	-1.538		clinozoisite	-2.022	-5.951	
coesite	-0.304	-0.895		corundum	-1.142	-3.360	
crystalalite-a	-0.213	-0.626		crystalalite-b	-0.220	-0.648	
diaspore	-0.482	-1.418		diopside	-1.819	-5.353	
enstatite(clino)	-1.458	-4.291		enstatite(ortho)	-1.488	-4.379	
enstatite(proto)	-1.576	-4.638		fayalite	-2.835	-8.343	
feo	-2.053	-6.043		ferrosilite	-1.465	-4.311	
fluorite	-0.011	-0.031	satd	fluorophlogopite	-1.306	-3.844	
fluortalc	-2.699	-7.942		halite	-2.218	-6.527	
hedenbergite	-2.639	-7.767		hematite	-0.043	-0.126	satd
hercynite	-2.438	-7.173		jadeite	-1.792	-5.274	
k-feldspar	-0.974	-2.867		kaolinite	-1.068	-3.143	
kyanite	-0.928	-2.732		magnesite	-2.991	-8.801	
magnetite	-0.641	-1.887		margarite	-1.501	-4.417	
maximum microcline	-1.036	-3.048		muscovite	-0.714	-2.103	
nepheline	-2.931	-8.626		paragonite	-0.530	-1.560	
phlogopite	-0.985	-2.898		prehnite	-2.301	-6.771	
pyrophyllite	-0.836	-2.460		quartz	0.000	-0.001	satd
quartz(beta)	-0.047	-0.139	satd	sanidine high	-1.159	-3.410	
sillimanite	-1.030	-3.032		sio2(am)	-0.420	-1.236	
spinel	-3.142	-9.247		sylvite	-3.302	-9.718	
talc	-2.161	-6.360		tridymite high	-0.201	-0.592	
tridymite low	-0.202	-0.594		wollastonite	-2.060	-6.064	
wollastonite(pseud)	-2.225	-6.549		zoisite	-1.898	-5.586	

**Extrait de fichier 13: Etat de saturation du fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 calculé par EQ3NR, à 370°C et 3 kb, à partir de l'Extrait de fichier 12.**

(2) L'interaction du fluide avec le granite du Mont Blanc à 370°C et 1 kb

Le fluide résultant des manipulations décrites précédemment sert de fluide initial pour la simulation de l'altération du granite du Mont Blanc. La même composition du granite que celle utilisée pour la simulation du lessivage du quartz dans le granite (Tableau 7) a été introduite dans la simulation. Une modification du taux de dissolution du feldspath-K a été apportée ( $10^{-4} \Rightarrow 10^{-2}$  moles  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ) afin de favoriser la mise en solution du potassium dont il est la seule source. Le  $\log f\text{O}_2$  est fixée à -25 proche du tampon hématite-magnétite ( $\log f\text{O}_2 = -25.36$  à 370°C) dans le domaine de stabilité de l'hématite. La Figure 32 résume les différentes opérations nécessaires à la réalisation de cette simulation (avec la préparation de la phase fluide). Ces opérations permettent de faire réagir un fluide qui a acquis une signature géochimique à 3kb et qui va interagir avec le granite sous un régime de pression plus faible (1kb) mais à la même température (370°C).

## LA PHASE FLUIDE:

Analyse du fluide Col des Cristaux BP 87-19a1 par la technique de "Crush leach"

+

Si calculé à l'équilibre avec le quartz

Al calculé à l'équilibre avec la chlorite

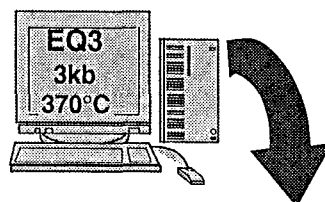
Fe calculé à l'équilibre avec l'hématite

SO<sub>4</sub> calculé à l'équilibre avec l'anhydrite

F calculé à l'équilibre avec la fluorine

fO<sub>2</sub> légèrement oxydante proche du tampon hématite-magnétite

pH fixé à 4.2 et balance électrique ajustée avec Cl-



Teneurs en éléments du fluide BP 87-19a1 à 3 kb et 370°C calculées avec les contraintes introduites  
baisse de la teneur en Fer de 35 à 19 ppm (évite les sursaturations liées à la légère augmentation de fO<sub>2</sub>).

## LES PHASES SOLIDES:

Granite du Mont Blanc  
(composition modale)

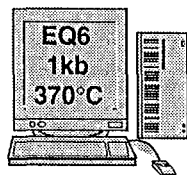
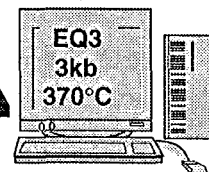
quartz: 28%

biotite: 5%

plagioclase: 35% (0.85 ab, 0.15 an)

feldspath-K: 27% (0.7 or, 0.3 ab)

Composition et spéciation définitive du fluide BP 87-19a1 à 3 kb et 370°C non dépendante des équilibres imposés initialement pour calculer certaines teneurs.  
Le fluide résultant est vierge de toute sursaturation.



## RESULTATS:

- Paragénèse d'altération obtenue (production molaire de quartz-chlorite-albite...)
- Evolution chimique du fluide (teneur en éléments dissous, pH, Eh, fO<sub>2</sub>...)

Figure 32: Les différentes étapes de la simulation de l'altération du granite du Mont-Blanc en quartz-chlorite-albite-adulaire.

Cette simulation permet d'obtenir des résultats satisfaisants à condition que certaines contraintes sur la précipitation de plusieurs phases minérales soient appliquées. Des contraintes sont appliquées sur des minéraux qui ont tendance à se former au cours des simulations mais ne faisant pas partie de la paragenèse souhaitée. Cette contrainte peut être justifiée par des cinétiques de précipitation trop lente de ces minéraux dans les conditions supposées. D'autre part, la formation de ces phases minérales peuvent perturber le résultat de la simulation dans la mesure où elles consomment des éléments en solution au détriment de certains minéraux souhaités dans la paragenèse néoformée. Par exemple, si du diopside se forme au cours de la simulation, c'est au détriment de l'épidote car il consomme le calcium disponible (la margarite aussi mais elle est déstabilisée au stade précoce de la simulation; sa suppression du système sera discutée ultérieurement). Le diopside n'étant pas observé dans la réalité, il paraît légitime d'empêcher sa formation au cours de la simulation même si les propriétés thermodynamiques lui confèrent une plus grande stabilité. C'est aussi le cas pour la trémolite. Les phases paragonite et muscovite sont aussi exclues du système car malgré leur stabilité thermodynamique, elles ne sont pas observées à ce stade de l'altération simulée. La solution solide plagioclase est elle aussi éliminée des néoformations potentielles car sa stabilité thermodynamique engendre une formation conjointe de l'anorthite (faible quantité) avec l'albite alors que l'anorthite n'est pas observée parmi les néoformations.

Pour résumer, les phases suivantes sont éliminées des néoformations possibles dans le système fluide-granite considéré:

- paragonite
- muscovite
- trémolite
- diopside
- plagioclase (solution solide)

La simulation est réalisée avec un degré d'avancement relativement poussé ( $z_i$  varie de 0 à 10) avec une stabilité thermodynamique atteinte (l'affinité totale du système est nulle). Les

phases néoformées prédites par le programme sont représentées dans la Figure 33 en fonction de l'avancement de la réaction c'est à dire en fonction des quantités dissoutes des minéraux constitutifs du granite. La Figure 33 représente aussi l'évolution de la phase fluide qui interagit avec le granite en fonction du même paramètre.

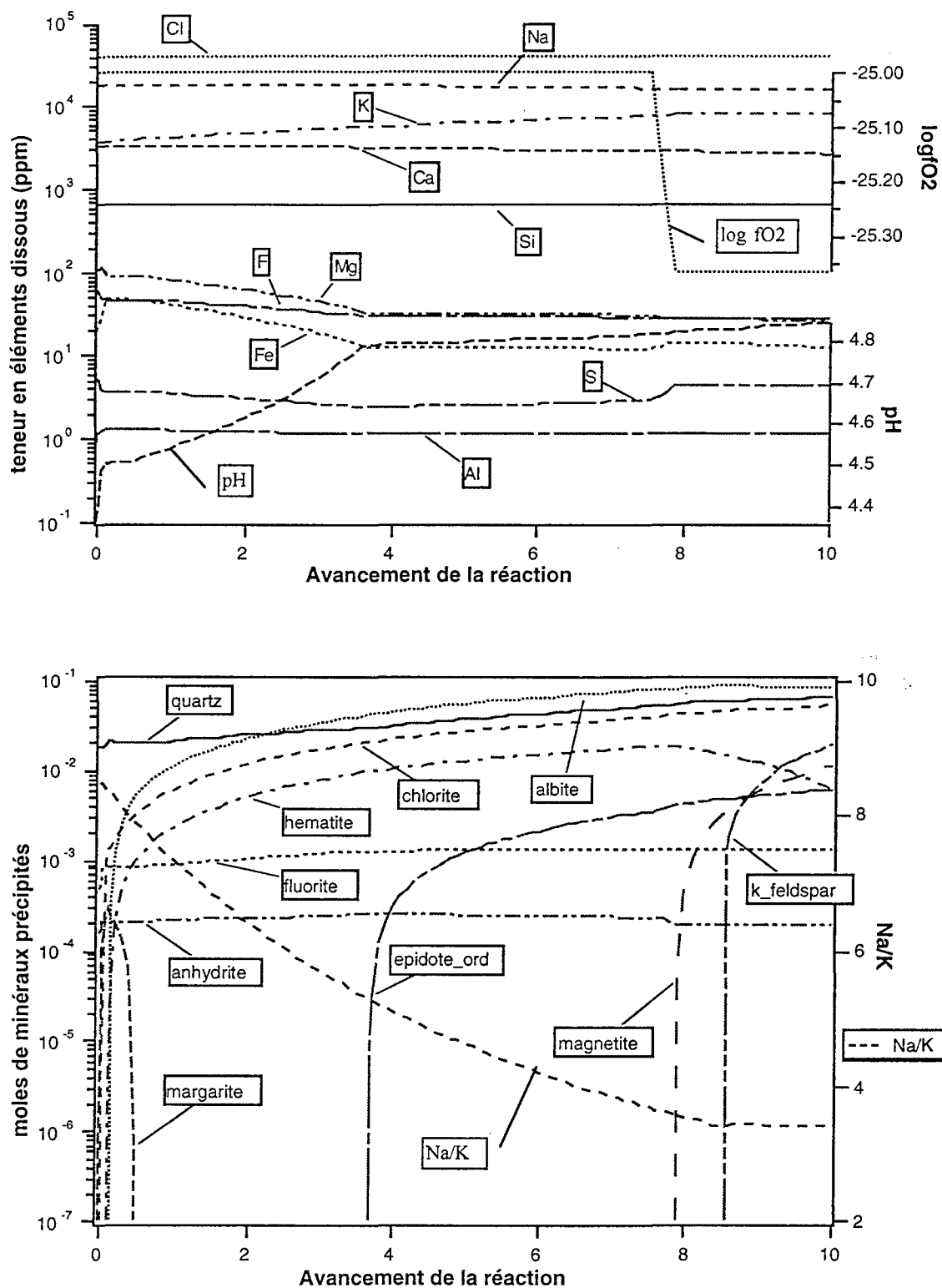


Figure 33: Simulation de l'altération du granite du Mont-Blanc à 370°C et 1kb, par le fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 ("préparé" à 370°C et 3 kb suivant le protocole décrit en Figure 32). Teneurs en éléments dissous de la phase fluide et minéraux formés dans le système en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la quantité de minéraux dissous).

Les résultats de cette simulation montrent que certaines phases minérales peuvent se former à partir des éléments présents à l'origine dans le fluide et à partir des éléments mis en solution par le processus d'altération des minéraux du granite.

Le quartz est présent dès le début de la simulation simplement par l'effet de la chute de pression qui fait baisser considérablement la solubilité du quartz, car la teneur en silice du fluide est celle à l'équilibre avec le quartz à 3 kb (Figure 30). Le quartz se dépose en quantité relativement importante et croissante tout au long de la simulation (apport constant de silice en solution). La silice en solution est aussi mobilisée pour précipiter d'autres espèces minérales mais sa teneur en solution reste constante, fixée par l'équilibre avec le quartz.

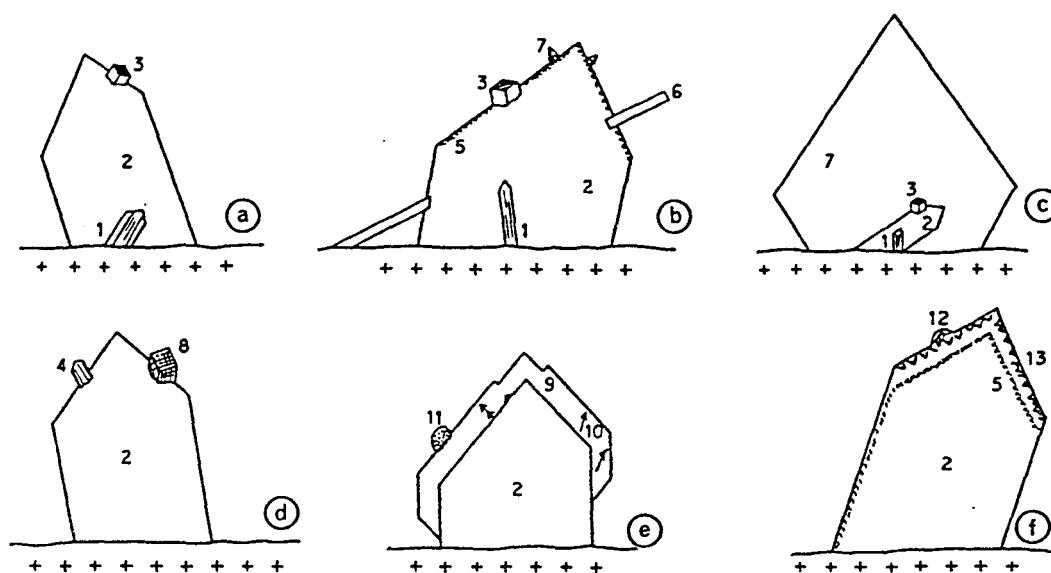
Les autres phases minérales qui se forment au début de la réaction sont l'hématite, la chlorite, la margarite, la fluorine, l'anhydrite et l'albite. Parmi ces phases, il faut distinguer les phases dont la néoformation n'est pas souhaitée mais est induite par la manière d'introduire les paramètres du système pour la simulation. C'est par exemple le cas de l'anhydrite qui a servi à calculer la teneur en sulfate du fluide altérant car la teneur mesurée semblait surestimée (pollution par la technique analytique?). Il en est de même pour la fluorine qui a été utilisée pour estimer la teneur en fluor dans le fluide, cependant la fluorine est présente dans les fentes contrairement à l'anhydrite. Ces deux phases existent dans le système modélisé tout au long de la simulation et paraissent insensibles aux fluctuations des différents paramètres du système. La concentration en fluor diminue par précipitation de fluorine jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint ( $z_i=3.4$ ); la quantité de fluorine néoformée correspond à la baisse de solubilité provoquée par la baisse de pression de 3 kb à 1kb. La teneur en soufre dans le fluide fluctue surtout avec les conditions redox (baisse de  $fO_2$  vers  $z_i=7.8$  où le système devient tamponné par la coexistence des phases hématite et magnétite). La néoformation d'hématite semble logique car la teneur en fer a été calculée par l'équilibre avec l'hématite à 3 kb, et les conditions redox du fluide ont été fixées dans le domaine de stabilité de l'hématite. Cependant le système ne se maintient pas dans ce domaine et tend spontanément vers celui de la magnétite. La teneur



en fer dans le fluide varie en fonction des précipitations minérales, de l'évolution du pH et de la  $fO_2$  du système.

L'albite et la chlorite sont stables du début jusqu'à la fin de la simulation; alors que la margarite qui apparaît au début est rapidement déstabilisée. Cette phase n'est pas observée dans la paragenèse, cependant les calculs qui tentent d'empêcher sa formation au cours de la réaction ne convergent pas. Elle reste donc une phase transitoire à "faible durée de vie" du cheminement réactionnel.

Le minéral qui se forme après toutes ces phases est l'épidote. Le pH tend à se stabiliser vers 4.8 à partir de sa formation dans le système ainsi que la teneur en fer du fluide. Le calcium diminue légèrement. La formation d'épidote est satisfaisante car elle est présente dans la paragenèse d'altération. Cependant, elle est généralement observée, avant ou pendant la principale phase de précipitation du quartz (Figure 34).



**Figure 34: Succession des cristallisations dans les six associations des cavités du granite du Mont-Blanc d'après Poty (1969). 1. Epidote - 2. Quartz - 3. Quartz enfumé - 4. Albite - 5. Ripidolite - 6. Calcite - 7. Fluorine - 8. Ankérite - 9. Quartz améthyste - 10. Hématite - 11. Ripidolite altérée - 12. lamelles de carbonates de fer - 13. Génération tardive de quartz et muscovite.**

La dernière phase qui précipite dans la simulation est le feldspath-K qui est compatible avec la présence d'adulaire observée dans les fentes alpines. C'est la correction appliquée au taux de dissolution relatif du feldspath-K qui permet d'atteindre sa saturation car le potassium n'est pas consommé par les autres phases néoformées. La teneur en potassium dans le fluide est constante dès la saturation du feldspath-K atteinte, ce qui tend à stabiliser la chute du rapport Na/K au cours de la simulation vers 3.5 (Figure 33), ce qui est légèrement inférieur aux rapports généralement mesurés dans les inclusions fluides (Na/K entre 5 et 9).

### (3) Conclusions

La première paragenèse d'altération observée dans les fentes alpines peut être reproduite de manière satisfaisante avec le code de calcul EQ3/6 si des contraintes (en général justifiées par des cinétiques lentes de formation) sont appliquées au système modélisé. Certains minéraux indésirables ne peuvent être éliminés du système sous peine de non convergence du calcul (par exemple la margarite, mais dont la quantité simulée reste faible). Il est satisfaisant de remarquer que l'on reproduit la paragenèse d'altération principale des fentes alpines (quartz-chlorite-albite-adulaire(feldspath-K)). L'obtention d'épidote au cours de la simulation serait d'après Poty (1969) conforme aux observations même si ce minéral n'est pas rencontré de manière fréquente dans la plupart des quartz étudiés. La présence d'adulaire dans les fentes alpines serait par ailleurs un marqueur d'un état avancé, thermodynamiquement stable, atteint par le système.

#### *c) L'altération de quartz-chlorite-adulaire en quartz(améthyste)- muscovite-ankérite*

##### (1) L'influence des mélanges avec des fluides à CO<sub>2</sub>

L'étape principale d'introduction du CO<sub>2</sub> est associée avec la cristallisation de l'assemblage tardif de quartz améthyste, et ankérite-phengite, en remplacement des

assemblages précoces. Afin de simuler l'altération de la paragenèse quartz-chlorite-adulaire par un fluide riche en CO<sub>2</sub>, il a été choisi d'utiliser le fluide responsable de l'altération en quartz-chlorite-adulaire (Col des cristaux BP 87-19a1) et de l'enrichir en CO<sub>2</sub> par le calcul (avec EQ6).

Le fluide Col des cristaux a donc été utilisé pour simuler la formation de la paragenèse carbonatée tardive. Pour cela, un apport externe de CO<sub>2</sub> a été simulé avec EQ6 (Figure 35) en faisant réagir le fluide utilisé pour l'altération précoce avec 1.5 moles de CO<sub>2</sub> gazeux. Cet enrichissement du fluide en CO<sub>2</sub> est réalisé à la pression de 1 kb et à la température de 370°C. Le fluide résultant présente une saturation vis à vis de l'anhydrite (même cause que pour la simulation précédente), du quartz, de la fluorine et de la muscovite. Ce fluide, comme le montre la Figure 35, va interagir avec la paragenèse précoce d'altération du granite du Mont Blanc au cours d'une simulation EQ6.

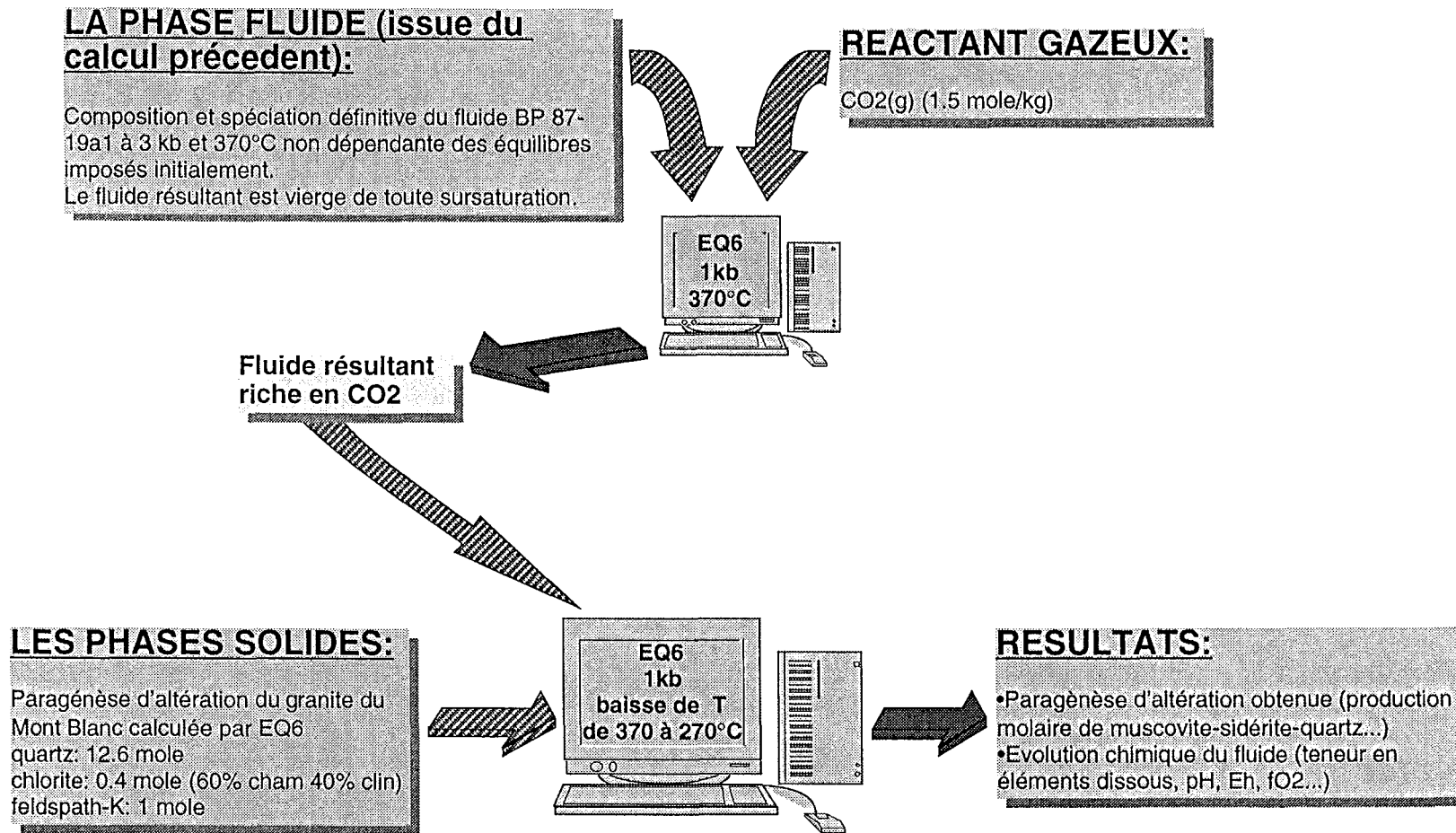


Figure 35: Les différentes étapes de la simulation de l'altération de la paragenèse du stade I d'altération (quartz-chlorite-albite-adulaire) en quartz(améthyste)-muscovite-ankérite.

- (2) L'interaction du fluide à CO<sub>2</sub> avec la paragenèse néoformée quartz-chlorite-adulaire subissant une baisse de la température du système

La simulation réalisée tente de reproduire les paragenèses carbonatées tardives observées dans les fentes alpines et qui se développent aux dépens de la paragenèse d'altération initiale. Pour cela, des simulations d'altération de la paragenèse quartz-chlorite-adulaire par le fluide enrichi en CO<sub>2</sub> ont été entreprises. Des simulations ont été réalisées à une pression constante de 1 kb. Par contre, plusieurs états thermiques ont été simulés. Les simulations à 370°C et à des températures supérieures à 290°C ne permettent pas de former les carbonates attendus dans le système. Seule une simulation de refroidissement du système de 370°C jusqu'à 270°C permet de stabiliser les carbonates quand la température passe en dessous de 283°C (Figure 36).

Les quantités de minéraux (Tableau 8) qui interagissent avec le fluide sont telles que le rapport massique liquide/solide est de l'ordre de l'unité, sachant qu'EQ6 calcule toujours avec une base initiale de kg d'eau. Les taux relatifs de dissolution (Tableau 8) sont ceux préconisés par Komminou (1997). Des contraintes sur la précipitation de la biotite et de la paragonite sont appliquées au système.

<i>phases minérales</i>	<i>quantités en moles</i>	<i>taux de dissolution relatif (moles cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>)</i>
quartz	12.6	10 <sup>-7</sup>
feldspath-k	1.0	10 <sup>-4</sup>
chlorite	0.4	10 <sup>-2</sup>

**Tableau 8: Quantités molaires et taux de dissolution relatif des phases minérales introduites dans la simulation du stade II d'altération (altération de la paragenèse quartz-chlorite-albite-adulaire en quartz(améthyste)-muscovite-ankérite).**

Le résultat de la simulation (Figure 36) montre que la formation de quartz dans le système est constante lors de la simulation car le fluide est à l'équilibre avec le quartz et l'apport de silice par dissolution est constant. Cependant la teneur en silice dans le système

baisse au cours du refroidissement de 628 ppm à 370°C jusqu'à 281 ppm à 270°C (Figure 36). Ces teneurs d'après les courbes de solubilité du quartz (Figure 30) montrent bien que l'équilibre avec le quartz est permanent tout au long de la simulation.

La muscovite est une phase qui précipite dès le début de la simulation et dont la quantité néoformée dans le système augmente avec la baisse de température. Cependant, la formation de cette phase est renforcée par la contrainte de précipitation exercée sur son équivalent sodique (la paragonite) qui n'est jamais observée dans les fentes alpines.

La formation de l'hématite en début de simulation est relayée par le dépôt de magnétite qui atteste de la mise en place de conditions réductrices, la coexistence des deux phases tamponnant la  $fO_2$  du système. Ceci va de pair avec la déstabilisation des sulfates en sulfures dans le système.

De la chlorite apparaît vers 300°C et elle est déstabilisée lors de l'apparition des carbonates dans le système à partir de 283°C. La présence de carbonate et notamment de carbonate de fer (sidérite) est plus conforme aux paragenèses tardives des fentes alpines. Le code de calcul ne peut produire de l'ankérite au cours des simulations car elle n'est pas présente dans les bases de données thermodynamiques. Sa formation dans les simulations est assimilée à celle d'une solution solide de carbonate qui comporte des pôles purs calciques, magnésiens et ferrifères. Le pourcentage de carbonate de fer dans la solution solide qui se dépose de 283°C à 270°C augmente avec l'avancement de la réaction (56% de sidérite en début de dépôt et 63% à la fin de la simulation) (Figure 36).

L'anhydrite introduite "artificiellement" pour estimer la teneur en sulfate se retrouve encore parmi les phases néoformées. Cependant, contrairement à la simulation précédente, elle est déstabilisée dans le système, lorsque la température baisse en dessous de 340°C. Cette déstabilisation subite s'explique plutôt par la baisse de  $fO_2$  (Figure 36) que par une augmentation de la solubilité avec la baisse de température. Cette chute de  $fO_2$  modifie la

spéciation du soufre qui passe des sulfates au sulfures en solution. La stabilité de l'anhydrite qui repose sur les sulfates en solution n'est alors plus assurée quand les sulfures prédominent.

Ici encore, la fluorine est présente dans le système tout au long de la simulation comme lors de la simulation d'altération du granite par le fluide Col des cristaux BP 87-19a1. La présence de cette phase minérale, même si elle a été introduite pour estimer la teneur en fluor, n'est pas incompatible avec les paragenèses minérales observées. Sa stabilité dans le système impose la teneur en fluor dans le fluide qui décroît avec la baisse de température. La solubilité de la fluorine baisse dans ce système avec la baisse de température.

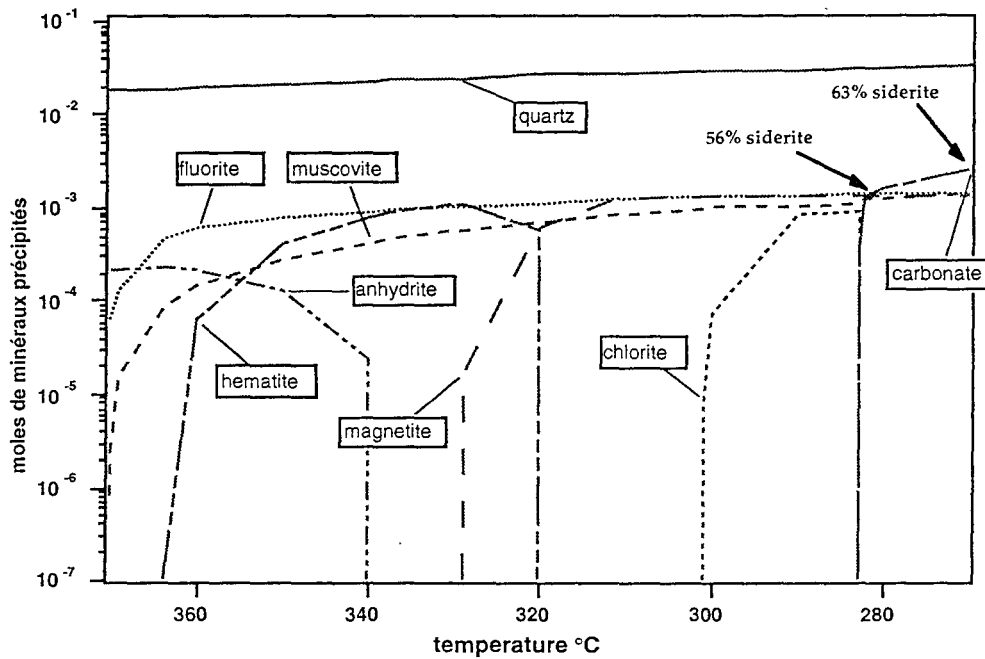
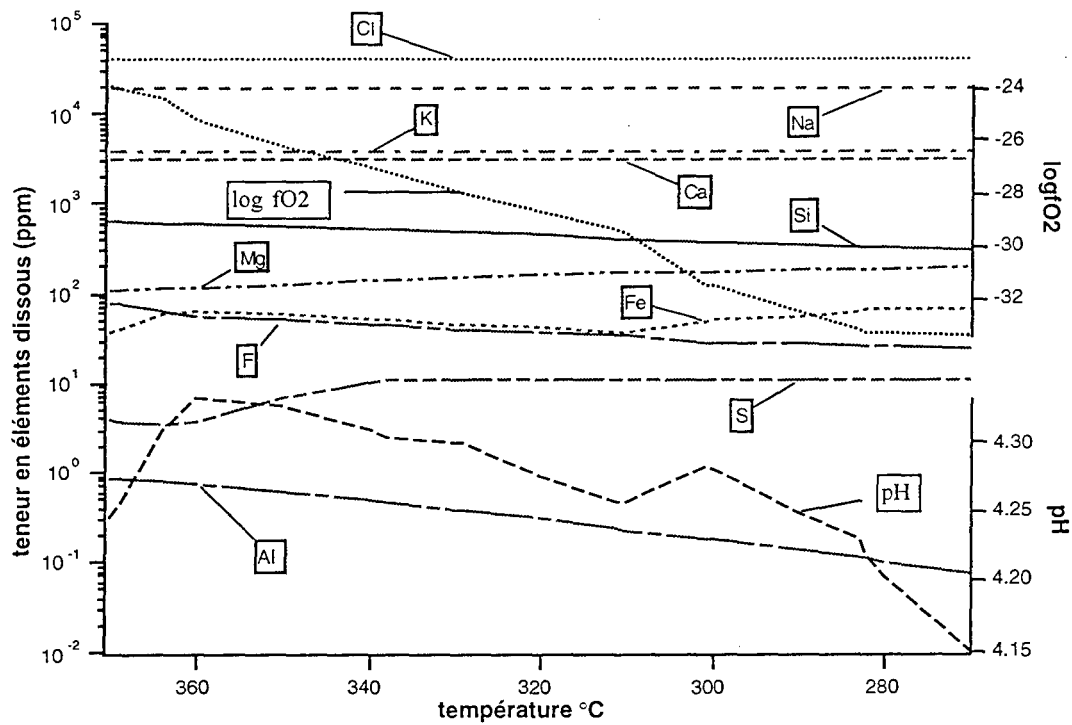


Figure 36: Simulation de l'altération de la paragenèse (quartz-chlorite-adulaire issue du stade I d'altération) à 1kb, par le fluide Col des cristaux BP 87-19 a1 enrichi en  $\text{CO}_2$  ("préparé" à 370°C et 1 kb suivant le protocole décrit en Figure 35) et se refroidissant de 370°C à 270°C. Teneurs en éléments dissous de la phase fluide et minéraux formés dans le système en fonction de la température (relative à la quantité de minéraux dissous).



### (3) Conclusions

Le programme EQ6 modifié à haute pression permet de reproduire plus ou moins fidèlement les paragenèses tardives des fentes alpines, en simulant l'introduction de CO<sub>2</sub> dans le fluide altérant, et moyennant quelques contraintes sur la précipitation de certaines phases. Les simulations réalisées dans ce but permettent de mettre en évidence qu'un refroidissement du système est nécessaire à l'obtention de carbonates caractéristiques des dépôts tardifs.

#### **C. Conclusions**

L'utilisation d'une version d'EQ3/6 prenant en compte des pressions élevées (1kb et 3kb) a permis de modéliser la formation des paragenèses des fentes alpines (lessivage du quartz et dépôt des paragenèses précoces et tardives) avec une précision relativement satisfaisante.

Le lessivage du quartz est bien simulé par l'effet d'une altération à 3kb car sa solubilité est très importante à cette pression. La différence de solubilité du quartz à 370°C entre 1kb et 3 kb est importante. Elle permet de simuler qu'un fluide qui altère le granite à 3 kb et 370°C peut se charger fortement en silice avant de saturer vis à vis du quartz et peut ensuite redéposer des quantités significatives de quartz par une simple chute de pression jusqu'à 1 kb à température constante.

Une baisse de pression à température constante permet de reproduire assez fidèlement (hormis quelques artéfacts induits par la préparation "informatique" du fluide pour la simulation) la formation de la paragenèse d'altération primaire.

L'obtention de l'épidote parmi les néoformations est délicate, et demande d'appliquer des contraintes au système (justifiées par l'observation, la cinétique ou par les imprécisions sur le chimisme du fluide?). Il est aussi difficile d'obtenir de l'épidote précoce au cours des simulations alors qu'elle est une des premières phases minérales à précipiter dans les fentes.

Ceci est peut-être dû à une mauvaise estimation de la chimie du fluide, lors des conditions de dépôt, ou à des données thermodynamiques insatisfaisantes sur l'épidote.

Les résultats les plus satisfaisants sont ceux obtenus avec le fluide Col des cristaux BP 87-19a1 (typique des plus hautes températures et d'origine interne au granite) comme fluide altérant pour simuler le dépôt de la paragenèse précoce (quartz-chlorite-albite-adulaire) et avec ajout de CO<sub>2</sub> pour simuler la formation de la paragenèse tardive (quartz-muscovite-ankérite).

La formation de la paragenèse secondaire carbonatée ne peut s'expliquer thermodynamiquement que par un refroidissement du système (pour former les carbonates de fer) et un ajout de CO<sub>2</sub> gazeux au fluide altérant, ce qui est conforme aux contraintes obtenus à partir d'inclusions fluides.

## **IV. Modélisation thermodynamique de la formation des gisements d'uranium dans les épi-syénites**

### ***A. Introduction***

Ce chapitre a pour but de contribuer à une meilleure compréhension de la formation des gisements uranifères associés à des pièges épi-syénitiques dans les massifs granitiques hercyniens (Massif Central français). Ce sont des gisements d'imprégnation où la minéralisation uranifère est disséminée dans les vacuoles de l'épi-syénite. Il est à noter que comme dans le cas des granites altérés au voisinage des fentes alpines, il se forme une roche vacuolaire. Plusieurs phases peuvent être distinguées dans la formation de ce type de gisement:

1. une phase d'altération du granite qui provoque la dissolution du quartz et la formation de vacuoles (formation de piège vers 305Ma Turpin. (1984));
2. une phase de dépôt d'uraninite et d'interstratifiés illite-smectite (Permien probable);
3. un remaniement partiel des minéralisations uranifères caractérisé par l'altération de la pechblende en coffinite, associée à la cristallisation de montmorillonite, de fluorine et de barytine (Jurassique inférieur à moyen).

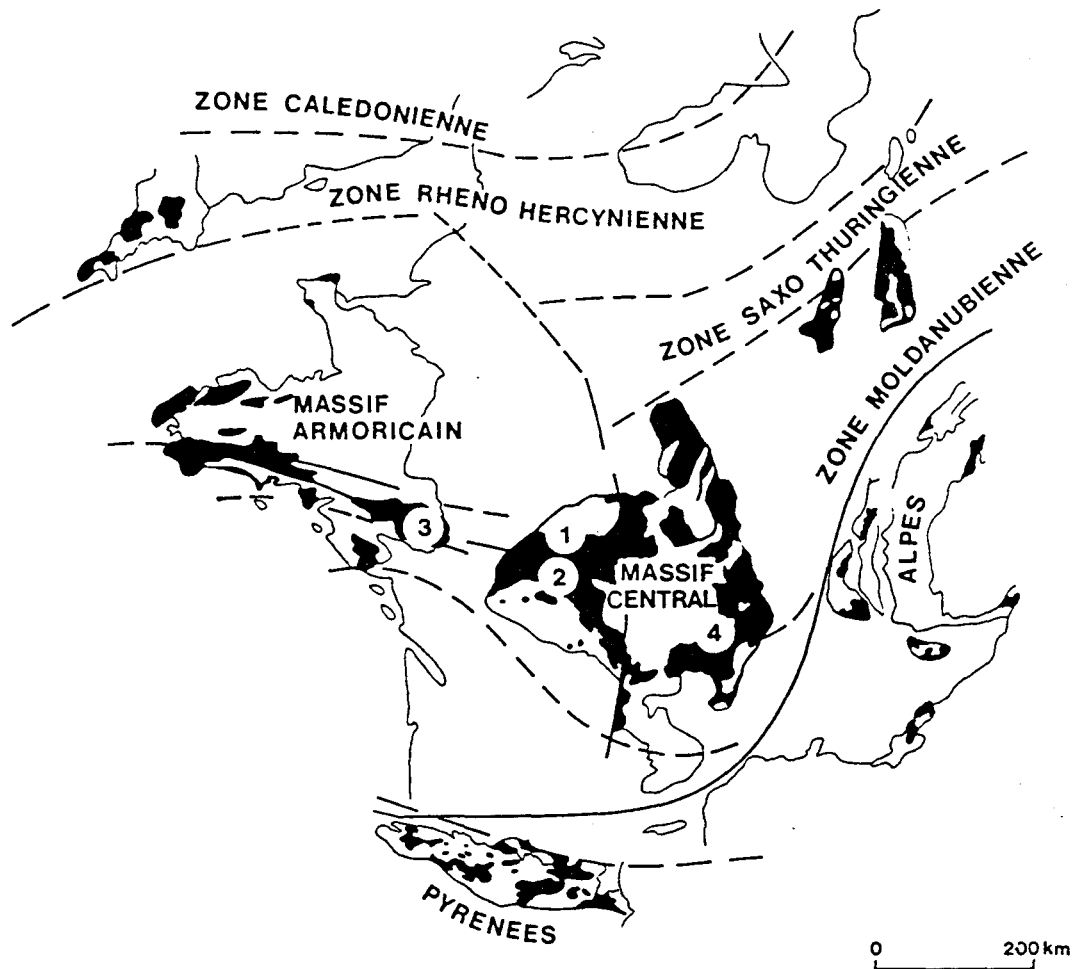
Des modélisations numériques ont déjà été réalisées par Kam (1986) afin de simuler les altérations hydrothermales responsables de l'épi-syénitisation et de la minéralisation uranifère. Son travail (p.177 à 204) a servi de base de réflexion pour la réalisation de nouvelles simulations, à l'aide du code de calcul EQ3/6, en intégrant cette fois l'uranium dans les systèmes modélisés.

Le programme EQ3 a d'abord été utilisé pour générer des diagrammes de solubilité de l'uraninite et de la coffinite à différentes conditions (température, état rédox, pH...). Le programme EQ6 a ensuite été utilisé pour modéliser les interactions entre les minéraux du granite et des solutions hydrothermales dans des conditions propices à l'obtention des phases

d'altération observées dans les gisements. Le but était de reproduire les paragenèses d'altération, en particulier d'essayer de reproduire l'assemblage typique du stade 3 à smectite-coffinite, en prenant en compte l'effet de la température, de la fO<sub>2</sub> du système, de la chimie du fluide altérant et les contraintes issues de la considération des phases minérales spécifiques aux différents stades d'altération.

### ***B. La formation des gisements d'uranium dans les épisyénites***

Les amas minéralisés qui forment le gisement du Bernardan ou de Margnac, sont situés dans les granites à deux micas du Massif Central (Marche, St Sylvestre (Figure 37)). Le minerai est extrait principalement dans des zones d'altération hydrothermale minéralisée de type épisyénite. Hors de la zone d'épisyénite, le granite est fracturé mais relativement sain. Le faciès dominant de granite est un leucogranite peralumineux à grain moyen, constitué de quartz, d'orthose, de plagioclases, de biotite et de muscovite.



Massifs hercyniens

- 1 : massif de la Marche (gisement du Bernardan)
- 2 : massif de Saint Sylvestre (gisement de Margnac)
- 3 : massif de la Mortagne (gisement de la Commanderie)
- 4 : massif de la Margeride (gisement des Pierres Plantées)

**Figure 37: Localisation de gisements d'uranium intragranitiques associés à des granites peralumineux, à des zones fracturées associées ou non à des pièges épi-syéénitiques.**

## 1. La phase d'épisyénitisation

Le phénomène d'épisyénitisation présente une analogie avec la formation des fentes alpines qui a été étudiée dans le chapitre précédant car l'épisyénite présente des vacuoles qui se sont formées par dissolution le plus souvent totale du quartz dans le granite. C'est un processus très sélectif (Leroy, 1978, Cathelineau, 1987) qui laisse des cavités de volumes identiques aux quartz initiaux au sein du granite altéré.

Les épisyénites à dissolution du quartz dominante présentent une altération très faible des feldspaths potassiques et parfois plus marquée des plagioclases (transformation en phengite) dont la chronologie relative avec la dissolution du quartz a fait l'objet d'interprétations parfois différentes (Leroy, 1982, Michel, 1983). L'altération affecte de façon plus modérée les biotites dont la muscovitisation s'accompagne de la formation de quelques lamelles d'hématite (caractère oxydant du fluide altérant) (Leroy et al, 1985).

Les micas néoformés ont une composition chimique différente des micas du granite sain. Ils sont plus riches en potassium et fer, et plus pauvre en sodium et magnésium. Ils sont de plus petite taille que les micas primaires et ont une composition chimique indépendante du minéral support de la minéralisation. Les micas primaires, qui subissent l'altération hydrothermale, se rééquilibrent chimiquement et présentent des tendances cristallographiques vers le pôle mica néoformé (Leroy et Cathelineau, 1985). Ce rééquilibrage est principalement fonction de la taille des minéraux et n'est que partiel dans les plus gros cristaux, qui de ce fait, conservent un noyau intact.

Le fluide initial altérant le granite, sous saturé en silice, s'est progressivement enrichi en silice et a redéposé du quartz lorsque la saturation a été atteinte. L'étude des inclusions fluides dans le quartz néoformé autour des épisyénites permet d'obtenir quelques renseignements utiles sur le fluide altérant. Ce fluide contient des sels dissous de l'ordre de 2 à 5.7% en poids équivalent NaCl. La température d'équilibre a été estimée par microthermométrie à 200-300°C en bordure de l'épisyénite et à 300°C ou 380°C à la jonction épisyénite-granite. Il est utile de préciser que les pressions mises en jeu pour la formation des épisyénites (200 à 300 bars

d'après les dernières reconstructions P-T pour les épi-syé-nites du Limousin, El Jarray, 1993, Ayt Ougougdal, 1994) ne sont pas aussi élevées que celles qui sont à l'origine des fentes alpines (1 à 3 kb). L'effet de pression sur la solubilité du quartz ne peut donc être aussi marqué que pour les fentes alpines.

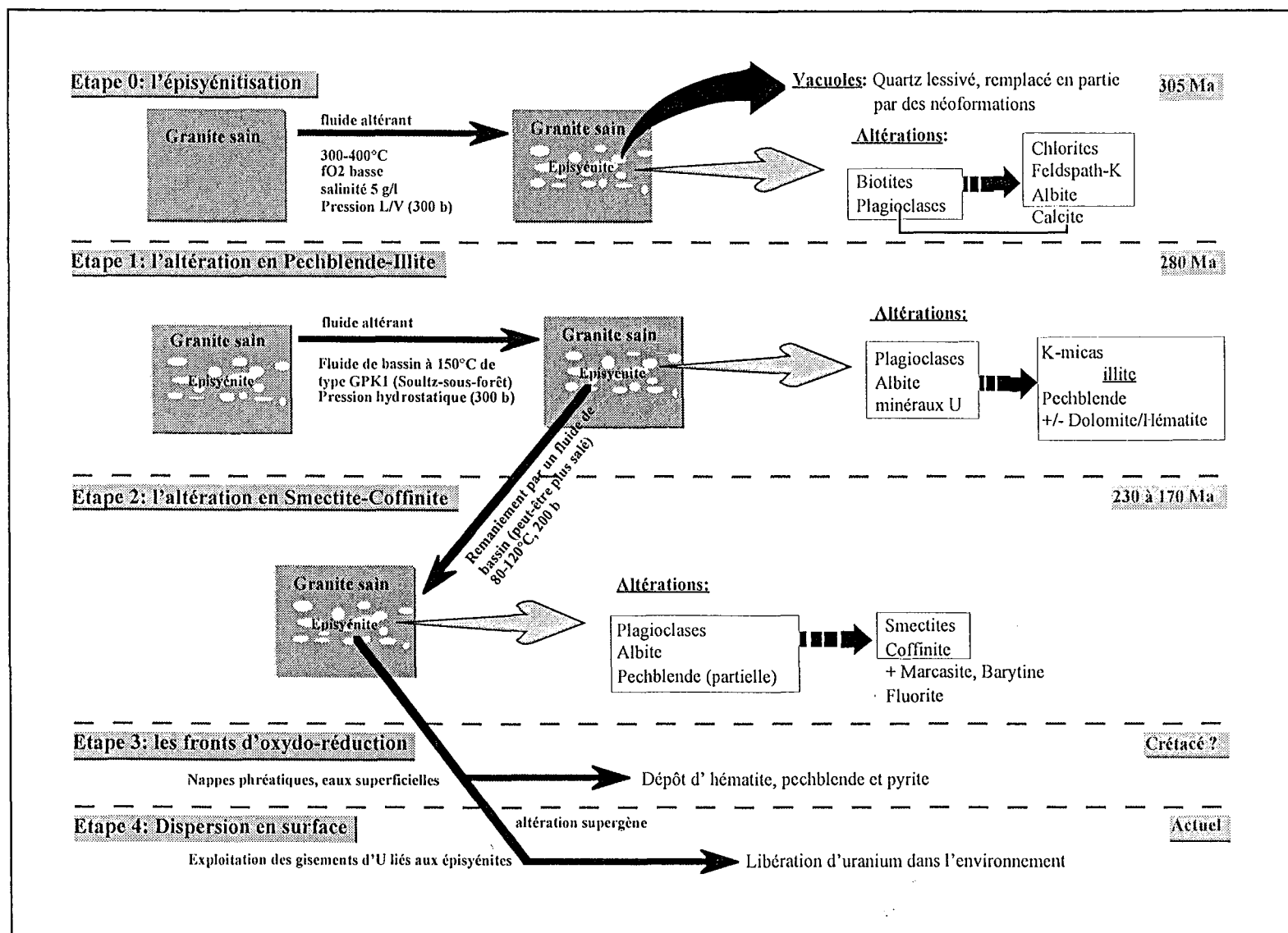


Figure 38: Les étapes de mise en place des gisements d'uranium liés aux épisyénites (d'après Cathelineau, 1987).



## 2. L'argilisation et le dépôt des minéralisations uranifères

A la phase d'épisyénitisation succède la phase de mise en place des minéralisations uranifères associées au dépôt de phases argileuses (Leroy, 1985, Cathelineau, 1987) (Figure 38). Les événements qui caractérisent cette phase sont:

1. le dépôt de pechblende
2. l'altération de la pechblende au profit de la formation de la coffinite.

A Margnac, dans les épisyénites de type Margnac 805, ainsi qu'au Bernardan (échantillons des niveaux minéralisés profonds, Ayt Ougougdal, 1994), le dépôt de l'uraninite est associé à un dépôt argileux composé d'illites et d'interstratifiés illite-smectite. L'association pechblende-pyrite est suivie par la cristallisation de carbonates avec syncroissance d'hématite, et de silice cryptocrystalline hématisée.

Ensuite, un dépôt de barytine et fluorine associé se forme et cimentent des clastes minéralisés en pechblende-pyrite.

Puis le stade d'argilisation générale se met en place, il est responsable de la transformation de la pechblende en coffinite. A ce stade la matrice feldspathique des épisyénites est altérée en minéraux argileux de nature variée et en proportions différentes selon leur position par rapport au corps épisyénitique (Leroy et al. 1985). La formation de coffinite est associée à la formation de smectites (beidellites ou montmorillonites) qui sont de loin les plus abondantes dans les épisyénites minéralisées par rapport aux interstratifiés illite-smectite. Les montmorillonites sont associées à des orthoses adulaires de petite taille, de la fluorine et de la barytine. L'étude cristallographique de ces argiles montre que les illites-smectites précoces sont potassiques et que la substitution K-Ca augmente avec la quantité de smectite.

A partir de ces éléments concernant la succession des événements d'altération et de dépôt, et les conditions de mise en place des gisements, des simulations numériques ont été réalisées afin de valider ou non ces interprétations géologiques.

### ***C. Travaux antérieurs sur la modélisation thermodynamique de ce type de gisement***

La thèse de Marie KAM (1986) constitue une base de travail importante pour la réalisation de ce type de modélisation. Les codes de calcul utilisés pour ses travaux sont DISSOL et THERMAL (développés à Strasbourg).

Le but de son travail de modélisation était de rechercher les conditions de simulation favorables à l'obtention des deux phases décrites:

- l'épisyénitisation avec le lessivage du quartz, la muscovitisation et secondairement l'adularisation dans la zone centrale de l'épisyénite.
- l'argilisation avec la formation de smectites potassiques à calciques puis de kaolinite à la périphérie des corps épisyénitiques.

#### **1. Modélisation de la phase d'épisyénitisation**

Kam a simulé le lessivage du quartz, l'altération en muscovite et parfois adulaire, dans la zone centrale de l'épisyénite, à partir d'une solution hydrothermale dont la température est comprise entre 200 et 300°C et la salinité entre 16 et 48 g par kg d'eau. Le fluide aqueux est estimé à 300°C en début d'épisyénitisation, puis subit un refroidissement tout au long de l'altération du granite. Kam simule cette évolution naturelle en dissociant l'altération du refroidissement, car le programme DISSOL ne gère pas le couplage de la dissolution et du refroidissement qui simule l'altération hydrothermale le long d'un gradient thermique. Elle réalise une altération à 300°C avec le programme DISSOL, puis un refroidissement de la solution altérante de 300°C jusqu'à 200°C avec le programme THERMAL, et enfin une altération du granite par cette solution à 200°C à nouveau avec le programme DISSOL. Ce type de modélisation est discontinue dans le processus de dissolution du granite. La phase de refroidissement ne permet pas de rendre compte de la dissolution mais uniquement de l'évolution thermodynamique de la solution altérante.

*a) Altération du granite à 300°C*

La composition du granite (Tableau 9) utilisé pour les simulations est celle des leucogranites du NW du massif Central (granite du Bernardan):

<i>Phases minérales</i>	<i>granite</i>
Quartz	73.11
Microcline	11.62
Albite	12.92
Anorthite	0.58
Biotite	1.55
Muscovite	0.22

**Tableau 9: Composition en % moles du granite utilisée pour les simulations.**

La solution d'altération est une solution hypothétique, car il n'existe pas d'analyses précises des solutions qui sont à l'origine de ce type d'altération. Il a donc été choisi une teneur en silice de 0.37 mM qui est la valeur courante des eaux de nappe à 25°C et ceci afin de pouvoir dissoudre une grande quantité de quartz. La salinité est fixée à 16.5 g par kg d'eau (type Na-K-Cl) avec un rapport Na/K=4. Le pH est fixé proche de la neutralité à 300°C soit une valeur de 6. La  $p\text{CO}_2$  est libre au cours des simulations car l'altération se passe en milieu confiné et au départ  $\log p\text{CO}_2 = -2$ . Pour la simulation  $\log f\text{O}_2 = -25$ , ce qui correspond à un potentiel redox au départ de -333 mV. Des teneurs initiales faibles en Mg, Fe et Al ont été choisies de façon à ne pas saturer vis à vis des minéraux primaires du granite ainsi que des phases d'altération attendues (Na 0.2M, K 0.05M, Si 0.37mM).

*b) Refroidissement des solutions altérantes et altération du granite à 200°C*

Les solutions d'altération obtenues après interaction avec le granite à 300°C sont utilisées afin de recalculer leurs caractéristiques thermodynamiques au cours d'un refroidissement de 300°C à 200°C avec le programme THERMAL. Deux calculs ont été réalisés en utilisant comme point de départ des solutions à différents degrés d'avancement

dans l'interaction avec le granite à 300°C; ceci dans le but de tester plusieurs intensités d'altération sans prise en compte de cinétique de dissolution et précipitation.

Les caractéristiques des fluides calculées après refroidissement sont réinjectées dans des simulations d'interaction avec le granite à 200°C avec le programme DISSOL (reprise de la dissolution du granite).

### *c) Résultats*

- L'altération du granite par ce type de solution prédit une dissolution massive du quartz et la néoformation de muscovites secondaires associée à la formation de feldspath potassique.
- Les muscovites secondaires sont enrichies en potassium-fer et appauvries en magnésium par rapport aux muscovites du granite sain.
- Une solution plus riche en silice et plus réductrice, favorise plutôt la formation de muscovites alumineuses ou de chlorites ferro-magnésiennes.
- La kaolinite n'apparaît jamais parmi les phases néoformées.
- Que ce soit à 300 ou 200°C, le quartz reste la phase minérale la plus dissoute. Cependant, à 200 °C la saturation vis à vis du quartz est atteinte plus rapidement qu'à 300°C. Par contre à 200°C, le microcline est moins affecté par la dissolution qu'à 300°C.

## **2. Modélisation de la phase d'argilisation**

Les solutions utilisées pour simuler l'épisyénitisation ne permettent pas d'obtenir des smectites et de reproduire les processus d'altération à 150°C responsables de l'argilisation.

L'hypothèse d'un refroidissement de la solution altérante de 300°C à 150°C n'est donc pas validé par la simulation thermodynamique. Un renouvellement de la solution altérante a donc été imaginé.

a) *Altération du granite à 150°C*

Le fluide interagissant avec le granite doit posséder certaines caractéristiques:

- Des solutions dont le rapport  $(K^+)/ (H^+)$  est élevé ont été choisies afin de se rapprocher du domaine de stabilité des smectites. Il est nécessaire que la solution soit sursaturée en silice.
- La salinité des solutions doit être plus faible que pour l'épisyénitisation (4.9 g par kg d'eau).
- La pression partielle de  $CO_2$  est gérée de la même façon que pour l'épisyénitisation.
- Le fluide est sous saturé vis à vis de la calcite.
- Seuls le quartz et le microcline sont stables au début des simulations d'altération.
- Le potentiel redox de -200mV traduit un milieu moyennement oxydant (des potentiels plus réducteurs ont aussi été utilisés)

Ces contraintes génèrent des types de fluides dont les caractéristiques chimiques sont décrites dans le Tableau 10.

<i>Solution oxydante S8</i>	<i>Solution réductrice S11</i>
150°C	150°C
pH 6.6	pH 6.0
Eh -191 mV	Eh -351 mV
log pCO <sub>2</sub> = -2	log pCO <sub>2</sub> = -2
log fO <sub>2</sub> = -37	log fO <sub>2</sub> = -47
Na 0.042 M	Na 0.042 M
K 0.014 M	K 0.014 M
Ca 0.010 M	Ca 0.010 M
Mg 10 µM	Mg 10 µM
Si 2.5 mM	Si 3.0 mM

**Tableau 10: Types de solutions utilisées pour simuler l'argilisation**

b) *Refroidissement des solutions altérantes et altération du granite à 60°C*

Le protocole de simulation est identique que celui décrit précédemment pour le refroidissement de 300°C à 200°C pour la simulation de la phase d'épisyénitisation. Seul

change le type de fluide utilisé ainsi que les températures considérées. Les deux types de solutions qui traduisent des conditions peu réductrices ou plus réductrices sont testées.

### *c) Résultats*

- Les simulations d'altération du granite à 150°C forment des illites.
- Les simulations d'altération du granite à 60°C forment des montmorillonites.
- Le refroidissement des solutions de 150 à 60°C montre que le système stabilise d'abord des illites puis passe progressivement vers la stabilité des montmorillonites (moins calciques et plus potassiques que celles analysées sur le terrain; problème de chronologie dans l'acquisition de leur garniture cationique?). Dans le cas d'un fluide plus réducteur, la montmorillonite évolue en devenant fortement alumineuse, le fer contribuant moins à la solution illite-smectite.
- La formation de la kaolinite est d'autant plus compromise que la température est élevée et l'altération intense; elle ne peut se concevoir que par l'action d'une phase froide tardive et aux dépend des smectites.

Même si ces modélisations permettent de reproduire plus ou moins fidèlement les altérations des deux phases principales (épisyténitisation et phase à smectite), le comportement de l'uranium n'est pas pris en compte dans les systèmes modélisés. C'est pourquoi, il a été entrepris de simuler l'introduction de l'uranium dans ce contexte en utilisant les hypothèses sur les fluides utilisés par Kam. La phase d'épisyténitisation ne sera pas reprise car le dépôt de l'uranium est associé à des stades plus tardifs.

### ***D. Simulations thermodynamiques du dépôt de l'uranium dans les épisyténites***

Le dépôt de l'uranium se fait sous deux formes minérales distinctes, la pechblende et la coffinite, successivement dans le temps. Ce dépôt est toujours postérieur à l'épisyténitisation comme le montre la Figure 38.

Les fluides altérants supposés à l'origine de ces minéralisations sont supposés être des fluides de bassin (Turpin et Leroy, 1987, Lespinasse et Cathelineau, 1991). En l'absence de données précises sur la composition chimique des fluides impliqués, il a été choisi une composition typique de fluide de bassin comme celle du fluide GPK1 (Soultz-sous-forêt, Pauwels et al. 1993) qui sert d'analogie du fluide responsable du dépôt des paragenèses à illites ou K-micas et pechblende, (température d'environ 150-170°C) et les fluides de type S8 et S11 utilisés par Kam de salinité plus élevée que GPK1. S8 et S11 permettent de tester des conditions d'altération plus ou moins réductrices.

Les simulations réalisées concernent donc uniquement les étapes 1 et 2 (cf. figure 1) qui sont les deux étapes de dépôt des minéralisations uranifères.

## **1. Composition de la roche et des fluides utilisés**

### ***a) Les phases minérales***

Pour simuler les deux types d'altérations décrites, la composition du granite à deux micas (Tableau 9), dont les quantités de minéraux ainsi que les taux de dissolution utilisés se trouvent dans le Tableau 11, a été introduite dans les systèmes modélisés. Les taux de dissolution sont ceux préconisés par A. Komninou (1997).

<i>Minéral</i>	<i>quantité en moles</i>	<i>taux de dissolution relatif en moles.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup></i>
Quartz	7.362	10 <sup>-7.0</sup>
Microcline	1.162	10 <sup>-4.0</sup>
Albite	1.292	10 <sup>-5.0</sup>
Anorthite	0.058	10 <sup>-4.5</sup>
Biotite	0.155	10 <sup>-2.0</sup>
Muscovite	0.022	10 <sup>-4.0</sup>
<i>hypothèse</i>		
Uraninite	0.01	10 <sup>-3.5</sup>

**Tableau 11: Quantité et taux de dissolution des phases minérales utilisées pour les simulations numériques**

A cette paragenèse, il a été ajouté de façon hypothétique 0.01 mole d'**uraninite** (avec un taux de dissolution relatif de 10<sup>-3.5</sup> moles.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup>) comme source d'uranium pour les simulations.

### *b) Les fluides*

Les fluides utilisés sont de deux types:

- les fluides hypothétiques S8 et S11 (Tableau 10).
- un fluide de bassin; le fluide GPK1 (Tableau 12) échantillonné lors du forage profond de Soultz-sous-Forêts (Pauwels et al., 1993) qui sert d'analogie de fluide de bassin.



	<i>fluide GPK1</i>
Température	137°C
pH	5.02
log fO <sub>2</sub>	-43.2
Na	28 ppm
K	3.28 ppm
Ca	6.96 ppm
Mg	152 ppm
SiO <sub>2</sub> (aq)	94 ppm
Al	10e-7 ppm
Fe	7.5 ppm
SO <sub>4</sub>	220 ppm
Cl	58.1 ppm
C	564 ppm

**Tableau 12: Composition du fluide GPK1 (d'après Pauwels et al., 1993)**

## 2. Les simulations réalisées

Les simulations réalisées avec ces trois fluides permettent de tester différents paramètres afin de mieux cerner les conditions les plus propices à l'obtention des étapes d'altération 1 et 2 (Figure 38), et particulièrement l'altération en smectite-coffinite.

L'influence de la température, de la fO<sub>2</sub>, ainsi que les contraintes sur la précipitation de certaines phases minérales a fait l'objet de nombreuses simulations. Des teneurs envisageables de fluides de bassin en Ba et F (respectivement  $3.6 \times 10^{-4}$  M et  $3 \times 10^{-4}$  M) ont été introduites dans les simulations donnant des résultats satisfaisants sur les dépôts d'argile et minéraux uranifère, afin d'essayer de reproduire les dépôts de fluorine et barytine observés dans les paragenèses d'altération. Le Tableau 13 montre une liste représentative, mais non exhaustive, des simulations réalisées.

Avec le fluide S8:

• 100°C	logfO2=-45 - Quartz	
• 100°C	logfO2=-50 - Quartz	
• 100°C	logfO2=-60 - Quartz	
• 100°C	logfO2=-60 - (Q, Mu, Phlogopite)	
• 150°C	logfO2=-60 - (Q, Mu, Phlogopite)	
• <i>100°C</i>	<i>logfO2=-60 - (silice sauf SiO2am)</i>	
• 150°C	logfO2=-60 - (silice sauf SiO2am)	
• 150°C	logfO2=-46.7 - (silice sauf SiO2am)	
• 150°C	logfO2=-37 - (silice sauf SiO2am)	
• 150 -> 80°C	<i>logfO2=-60 - (silice sauf SiO2am)</i>	
• 150 -> 80°C	<i>fO2 libre - (silice sauf SiO2am)</i>	
• 200 -> 80°C	fO2 libre - (silice sauf SiO2am)	
• 150 °C	fO2 libre - (silice sauf SiO2am)	
• 100 °C	<i>fO2 libre - (silice sauf SiO2am)</i>	
• 70 °C	<i>logfO2=-60 - (silice sauf SiO2am)</i>	
• 100 °C	<i>fO2 libre - (silice sauf SiO2am)</i>	+ (S, Ba et F)

*en italique : formation de coffinite*



: formation de barytine et fluorine

Avec le fluide S11:

• 100°C	<i>fO2 libre</i>	- (silice sauf SiO2am)	
• 200 -> 80°C	fO2 libre	- (silice sauf SiO2am)	
• 100°C	<i>fO2 libre</i>	- (silice sauf SiO2am)	+ (S, Ba et F)

Avec le fluide GPK1:

• 121°C	fO2 libre	- (silice sauf SiO2am)
• 150°C	fO2 libre	
• 200°C	fO2 libre	
• 150 -> 60°C	fO2 libre	

Tableau 13: Les simulations EQ6 réalisées avec les trois fluides S8, S11 et GPK1 en fonction de la température, de la fO2 et des contraintes sur la précipitation de certains minéraux dans le système.

### 3. Les principaux résultats

#### a) *Reproduction des altérations à illite-pechblende et à smectite-coffinite*

##### (1) *Illite-pechblende*

La Figure 39 représente les résultats d'une simulation d'altération du granite par le fluide de bassin GPK1. Pour cela, les caractéristiques du fluide sont introduites dans EQ3NR qui se charge de calculer ses caractéristiques thermodynamiques (spéciation et saturation) et de les compiler dans un fichier "pickup" utilisé par EQ6 pour initier l'interaction avec les minéraux du granite ainsi qu'avec la quantité d'uraninite ajoutée au système (unique source d'uranium). Le fluide GPK1 est déterminé (Pauwels et al., 1993) à 137°C, alors que la simulation réalisée se déroule à une température constante de 150°C. EQ6 gère automatiquement les sauts de température en recalculant les caractéristiques thermodynamiques du fluide à 150°C avant d'initier l'altération. Le système modélisé est fermé au cours de la simulation; c'est à dire que les phases minérales néoformées au cours de l'altération peuvent devenir thermodynamiquement instables et donc se dissoudre pour alimenter le fluide en éléments dissous ou la formation de nouveaux minéraux. Les contraintes sur la précipitation des phases de la silice sont inefficaces car le système n'en produit pas.

La Figure 39 montre que le fluide GPK1 engendre la formation d'uraninite comme phase d'altération associée à de l'hématite et de la pyrite (voir diagramme de stabilité de l'azote à 150°C). Dans ce système, le mica potassique qui se forme est la muscovite et non l'illite. Les teneurs en Si et U sont très stables au cours de l'avancement de la réaction et ne permettent jamais la précipitation de la coffinite. Le pH du fluide altérant augmente de façon continue d'une valeur de 4,8 en début de réaction jusqu'à la valeur de 5,6 en fin de simulation. La fugacité en oxygène du système passe de  $10^{-43.5}$  en début de réaction à  $10^{-46.5}$  en fin de réaction. La chute brutale de  $fO_2$  est synchrone de la formation de chlorite dans le système et

tend vers le tampon Hématite-Magnétite ( $10^{-46.8}$  à 150°C) en restant dans le domaine de stabilité de l'hématite. Ces conditions, qui se rapprochent de celles des gîtes sous discordance, montrent que les fluides oxydants qui interagissent avec une source d'uranium vont précipiter naturellement une paragenèse à mica-pechblende, ce qui est généralement le cas.

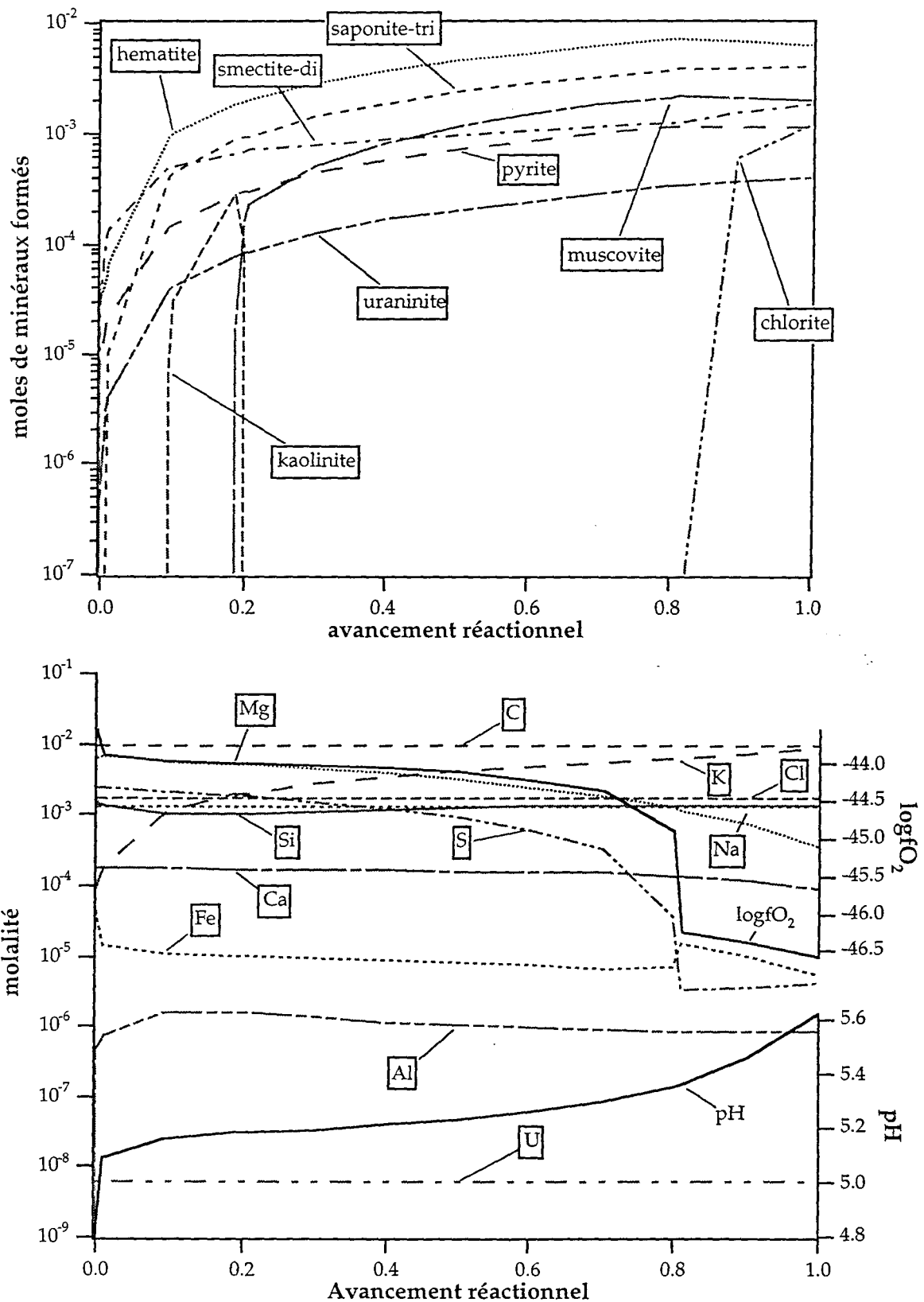


Figure 39: Simulation EQ6 d'interaction du granite à deux micas avec le fluide GPK1 à 150°C, en système fermé et à  $fO_2$  libre

## (2) *smectite-coffinite*

### (a) *simulation d'altération à température constante de 100°C*

La Figure 40 représente une simulation d'altération du même granite par le fluide S8 déjà utilisé par M. KAM. Le fluide S8 est introduit dans EQ3NR qui prépare un fichier "pickup" résumant les caractéristiques chimiques et thermodynamiques du fluide comme pour la simulation précédente avec GPK1. Cette simulation se déroule à température constante de 100°C et un saut de température initiale est réalisé par EQ6 de 150°C (température de définition de S8 Tableau 10) jusqu'à 100°C avant d'engager les réactions de dissolution. Le système est fermé et la fugacité en oxygène libre. Par contre des contraintes sur la précipitation des phases de la silice sont appliquées au système. Seule la silice amorphe ( $\text{SiO}_2\text{am}$ ) peut se former dans le système. Le quartz a tendance à être thermodynamiquement stable dans ce type de simulation, car le fluide S8 est saturé par rapport au quartz à 150°C. Cependant il n'est pas souhaité car il n'est pas observé parmi les paragenèses d'altérations observées au Bernardan ou à Margnac. Ces contraintes sur les phases de la silice sont nécessaires pour la formation de coffinite dans le système.

La Figure 40 montre que le granite altéré par le fluide S8 peut engendrer la précipitation de coffinite. La coffinite néoformée ne reste jamais stable dans ce type de système; elle est déstabilisée au profit de l'uraninite quand la teneur en uranium dans le fluide augmente très légèrement alors que la teneur en silice chute (quand la silice amorphe n'est plus stable dans le système).

La fugacité en oxygène dans le système est stabilisée à la valeur de  $10^{-50.2}$  avec de très faibles variations qui suivent les variations du pH; le caractère oxydant du fluide S8 est conservé au cours de la réaction. Le même type de résultat s'obtient avec le fluide S11, mais le caractère réducteur du fluide ( $f\text{O}_2=10^{-58.7}$ ) est conservé et du graphite se forme dans le système. Le pH augmente de 5,2 à 5,7 par paliers. La première augmentation de pH correspond à l'apparition du microcline (à  $z_i$  "avancement réactionnel"=0,43) et la deuxième correspond à la formation de smectite (à  $z_i=0,78$ ). Il est intéressant de remarquer que,

thermodynamiquement, la smectite se forme en fin de réaction alors que la coffinite n'est plus stable dans le système. Cependant, le caractère strictement synchrone du dépôt smectite-coffinite n'est pas mis en évidence dans la nature. La smectite formée est magnésienne à 72%, calcique à 22%, potassique à 4% et sodique à 2% (% de la garniture interfoliaire).

**(b) Simulations d'altération à température variable de 150°C à 80°C**

La Figure 41 montre l'altération du même granite par le fluide S8 se refroidissant de 150 à 80°C. Dans ce cas, EQ6 n'effectue pas un saut de température avant de commencer l'altération, mais la dissolution est synchrone du refroidissement progressif du fluide altérant. L'uraninite est le minéral uranifère le plus stable dans le système au cours du refroidissement. La coffinite apparaît à 121°C ( $fO_2=10^{-45}$  et  $pH=4.93$ ), quand la silice amorphe est déstabilisée, et disparaît dès que la température passe en dessous de 120°C au profit de l'uraninite.

Dans ce cas de refroidissement du système, le dépôt de smectite a lieu dès le début de l'altération du granite et le pic de production de coffinite est alors synchrone avec la formation de smectite. La smectite est déstabilisée vers 105°C au profit de céladonite. La composition des smectites formées évoluent avec la baisse de température du système fluide-roche; à 150°C elle est magnésienne à 82%, calcique à 17%, potassique à 0.5% et sodique à 0.5%, et à 90°C elle est magnésienne à 73.5%, calcique à 20.5%, potassique à 3.7% et sodique à 2.3% (% de la garniture interfoliaire). Dans tous les cas il se forme plus de saponite que de smectite.

Ces résultats montrent que des conditions très spécifiques, qui ne sont atteintes que de façon transitoire, sont nécessaires pour former des associations smectite-coffinite.

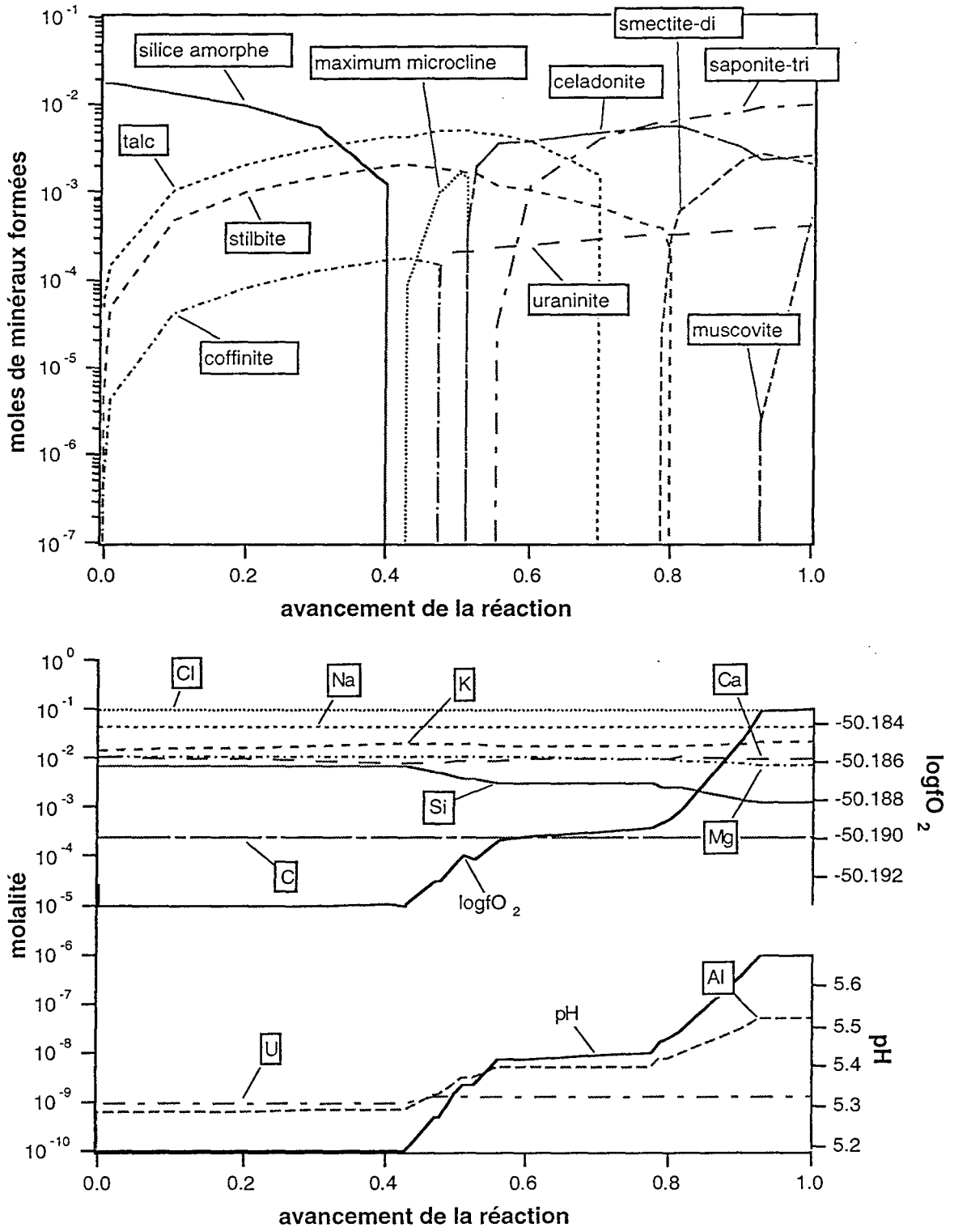


Figure 40: Simulation EQ6 d'interaction du granite à deux micas avec le fluide S8 à une température de 100°C en système fermé et à  $fO_2$  libre (contraintes sur les phases de la silice sauf  $SiO_2(am)$ )



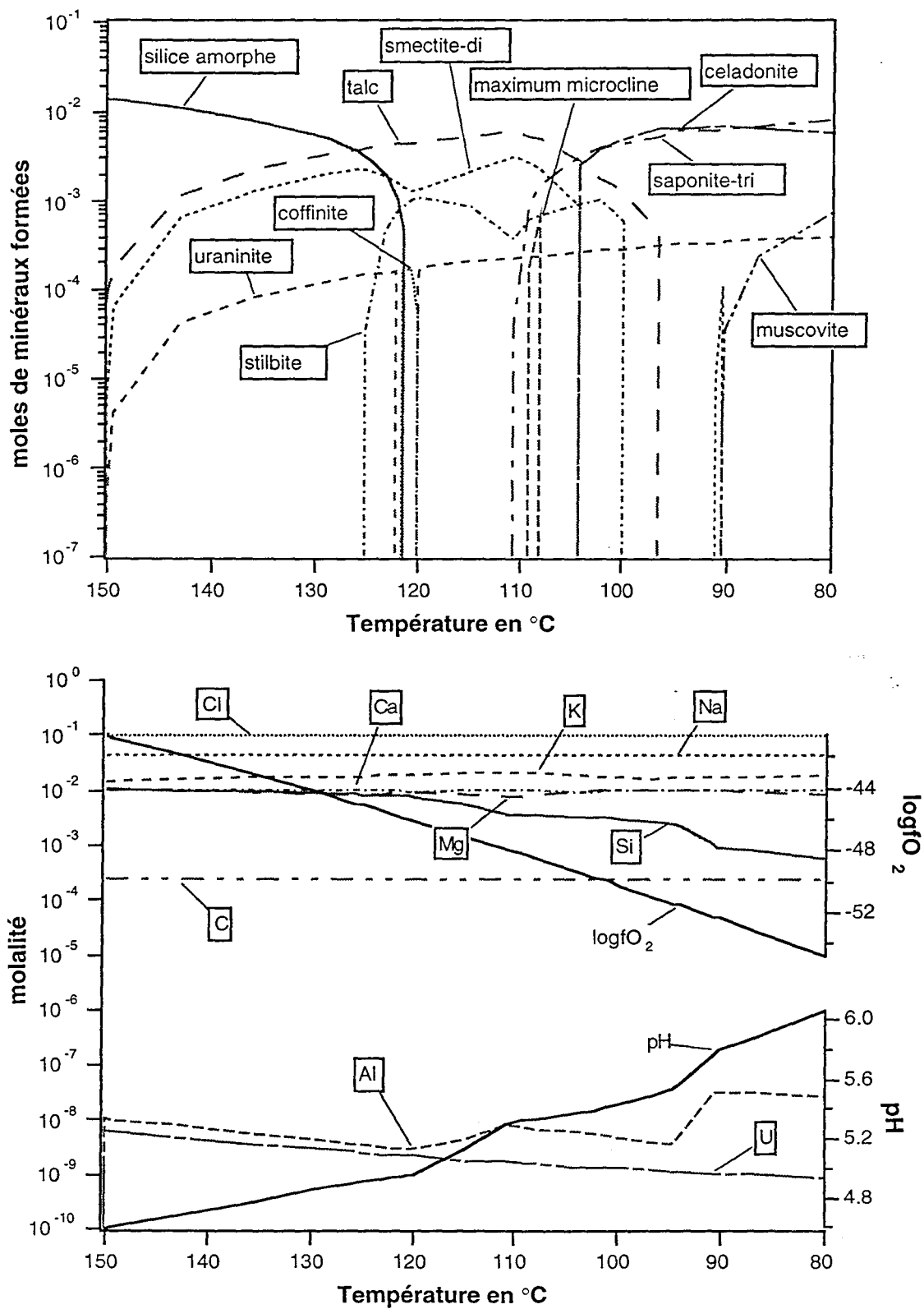


Figure 41: Simulation EQ6 d'interaction du granite à deux micas avec le fluide S8 se refroidissant de 150°C à 80°C en système fermé et à  $fO_2$  libre (contraintes sur les phases de la silice sauf  $SiO_2(am)$ )

Les simulations réalisées révèlent que la présence de coffinite parmi les paragenèses d'altération est peu influencée par le paramètre  $fO_2$  du code de calcul EQ3/6. Les résultats présentés sont tous des calculs réalisés à  $fO_2$  libre car elle ne conditionne pas fortement la formation de coffinite; dans ces calculs la  $fO_2$  est fixée par le système réactif (fluide altérant, granite et phases minérales néoformées).

Aucune simulation avec le fluide GPK1 n'a permis d'obtenir de la coffinite parmi les phases minérales néoformées; même le calcul à 121°C avec les contraintes sur les phases de la silice (Tableau 13) n'en produit pas alors que le calcul avec S8 forme de la coffinite à 121°C pendant le refroidissement

### ***b) Reproduction du dépôt de la Fluorine et de la Barytine***

La modélisation de ce type d'altération s'est fait sur la base des simulations EQ6 reproduisant les altérations en smectite-coffinite. Pour cela, des quantités initiales de baryum, fluor et sulfates ont été ajoutées dans le fluide altérant (ici S8 et S11). Ces teneurs sont représentatives des teneurs dans des fluides de bassin (F  $300 \cdot 10^{-6}$  M/l, Ba 50 mg/l et  $SO_4$  200 mg/l).

Le protocole de ces modélisations est identique à celui décrit pour la simulation représentée par la Figure 40. La seule différence réside dans l'introduction des quantités de F, Ba et  $SO_4$  dans le système avant le calcul des caractéristiques du fluide par EQ3NR.

La Figure 42 montre une simulation réalisée avec le fluide réducteur S11. Dans ce cas, la teneur en baryum et fluor du fluide ne varie pas dans le fluide, et la paragenèse d'altération n'est pas modifiée par l'ajout de ces éléments dans le système (par rapport à la même simulation réalisée sans F, Ba et  $SO_4$ ). La fugacité en oxygène est constante à  $\log fO_2 = -58,68$  tout au long de la simulation, alors que le pH augmente de 5,2 à 5,7. Comme pour la simulation de la Figure 40, l'augmentation de pH se fait par paliers; la première augmentation de pH correspond à l'apparition du microcline (à  $z_i$  'avancement réactionnel'=0,43) et la deuxième correspond à la formation de smectite (à  $z_i=0,78$ ).

La Figure 43 montre qu'avec le fluide oxydant S8, un dépôt de fluorine et barytine se forme tout au long de la réaction. Dans ces conditions redox, le fluide est sursaturé en fluorine dès le début de la réaction. La même paragenèse d'altération que dans la Figure 40 est reproduite ici, sauf pour la muscovite qui apparaît en fin de réaction; elle est remplacée par la mésolite et une solution solide de carbonates calciques. Le pH du fluide augmente par paliers de 5,5 à 7,2 et son évolution se calque sur la baisse par paliers du  $\log fO_2$  de -49,2 à -50. Les évolutions des teneurs en Al, Mg et Si suivent le même type que ces deux paramètres du fluide (Al suit pH et Mg, Si suivent  $\log fO_2$ ).

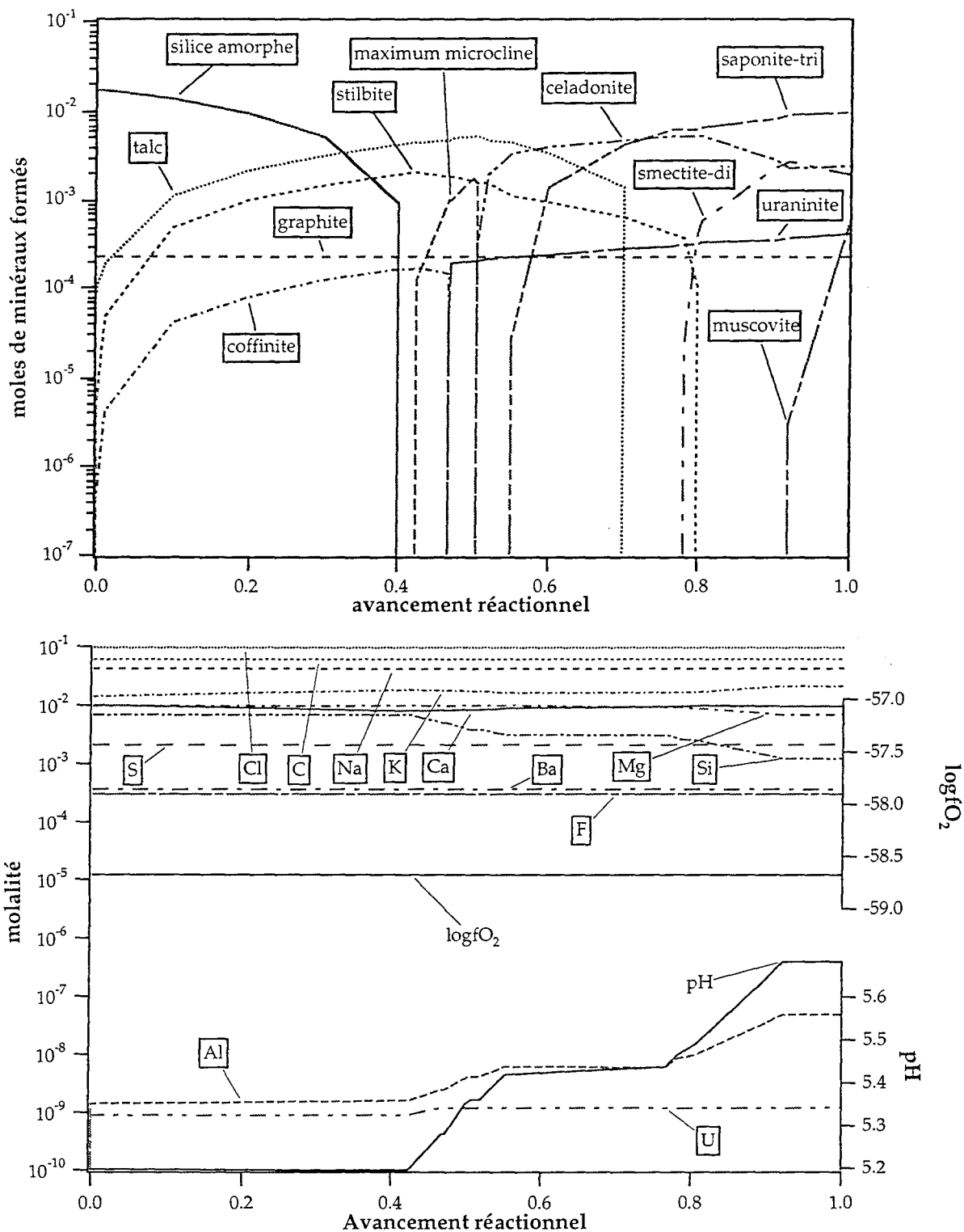


Figure 42: Simulation EQ6 d'interaction du granite à deux micas avec le fluide S11 (avec S,Ba et F) à 100°C, en système fermé et à  $f_{O_2}$  libre (contraintes sur les phases de la silice sauf  $SiO_2(am)$ )

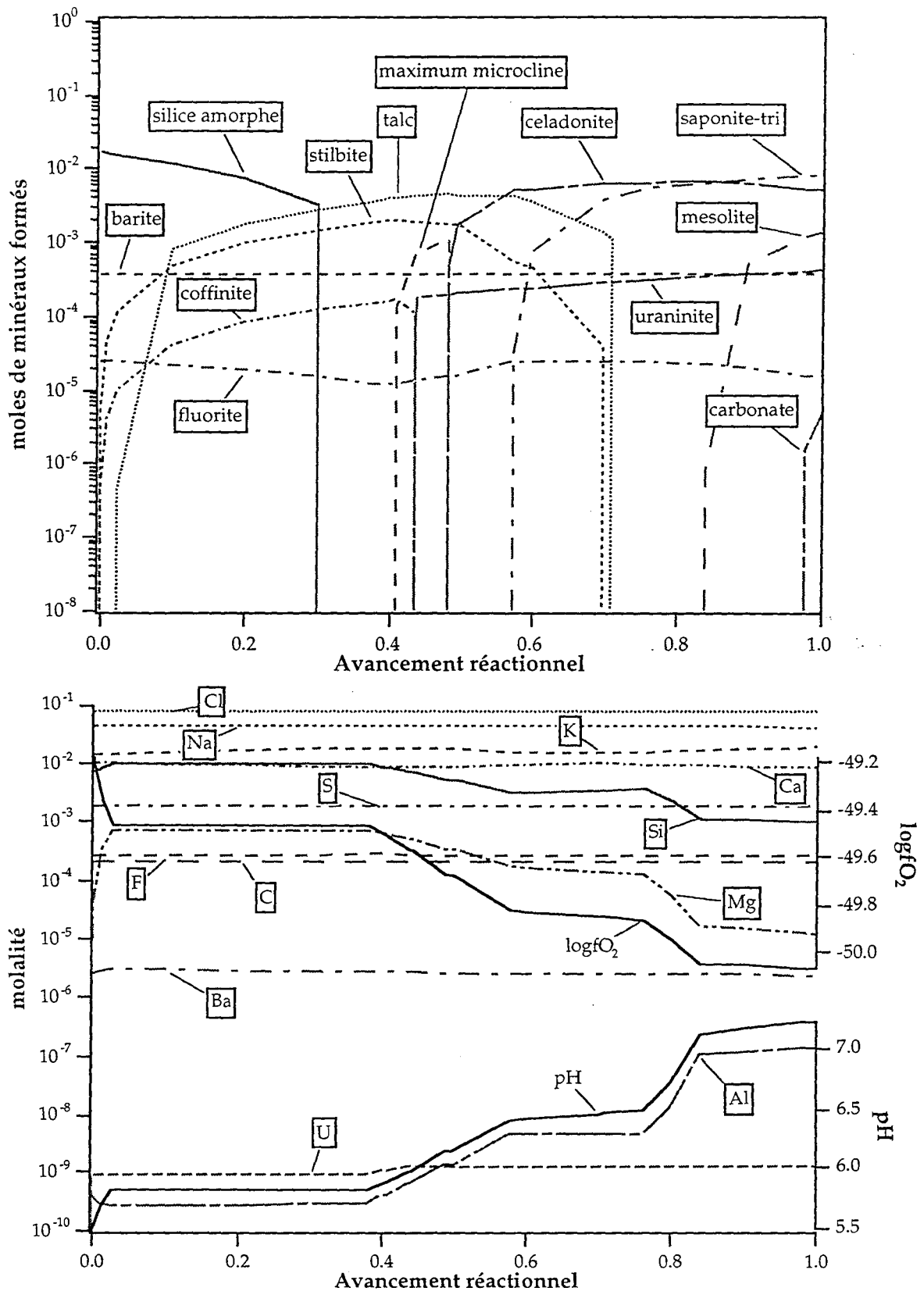


Figure 43: Simulation EQ6 d'interaction du granite à deux micas avec le fluide S8 (avec S,Ba et F) à 100°C en système fermé et  $fO_2$  libre; contraintes sur les phase de la silice sauf  $SiO_2(am)$

#### 4. Interprétation

Les différentes simulations réalisées montrent que la reproduction de l'altération en smectite-coffinite ne s'obtient pas facilement. Il faut appliquer une forte contrainte au système; il est en effet nécessaire d'interdire la formation de presque toutes les phases de la silice afin d'obtenir de la coffinite. La coffinite ne se forme qu'en laissant au système la liberté de ne précipiter que de la silice amorphe. Une autre méthode permet d'obtenir de la coffinite, parmi les phases minérales néoformées: elle consiste à interdire la formation d'uraninite dans le système. Cependant, cette solution n'est pas satisfaisante pour la modélisation du phénomène.

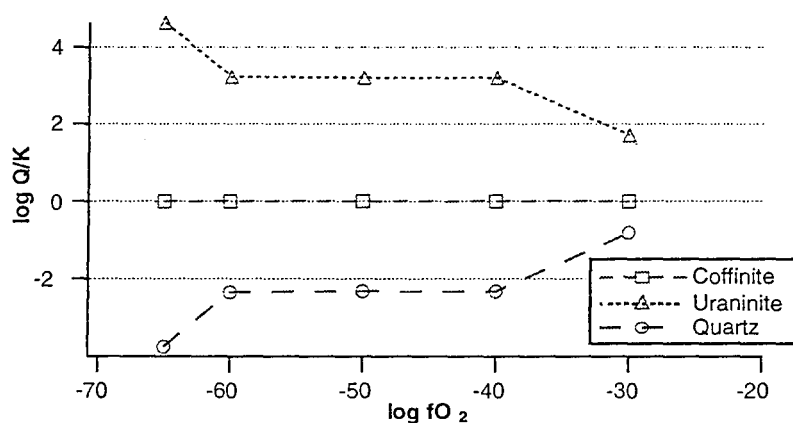


Figure 44: Saturations comparées à 150°C, pH=5, U=10<sup>-5</sup> M, coffinite à l'équilibre

Les deux diagrammes des Figure 44 et Figure 45 ont été obtenus par des calculs avec le programme EQ3NR; tous les points correspondant à une même fugacité en oxygène sont issus d'un calcul où la teneur en silice dans le fluide est imposée par l'équilibre avec la coffinite et où la teneur en uranium est fixée à une valeur donnée. Les Figure 44 et Figure 45 confirment bien les deux choix pour l'obtention de coffinite (le quartz ou l'uraninite ont de fortes chances d'être plus stables que la coffinite). Ceci permet de représenter l'effet que peut avoir l'équilibre d'une solution avec la coffinite sur l'état de saturation des autres espèces minérales impliquées par la présence de silice et d'uranium dans la solution (seuls quartz, coffinite et uraninite sont représentés).

Dans tous les cas, la coffinite ne reste jamais stable dans le système; elle est toujours déstabilisée au profit de l'uraninite. Le diagramme de la Figure 46 est obtenu avec les mêmes calculs que ceux réalisés pour construire les diagrammes des Figure 44 et Figure 45 sauf qu'ici c'est la teneur en silice imposée par l'équilibre avec la coffinite qui est représentée en ordonnée. La Figure 46 montre que la solubilité de la coffinite dépend essentiellement de la teneur en silice en solution pour une teneur en U et un pH donnés (ici à pH=5, qui est le pH moyen des simulations réalisées). Ceci explique la nécessité d'appliquer des contraintes sur le système pour qu'il ne forme pas de silice et qu'il puisse atteindre des teneurs en silice propices à l'obtention de coffinite.

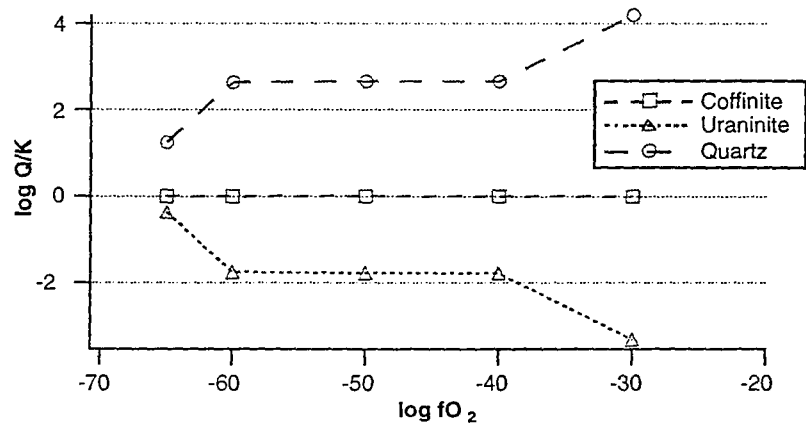
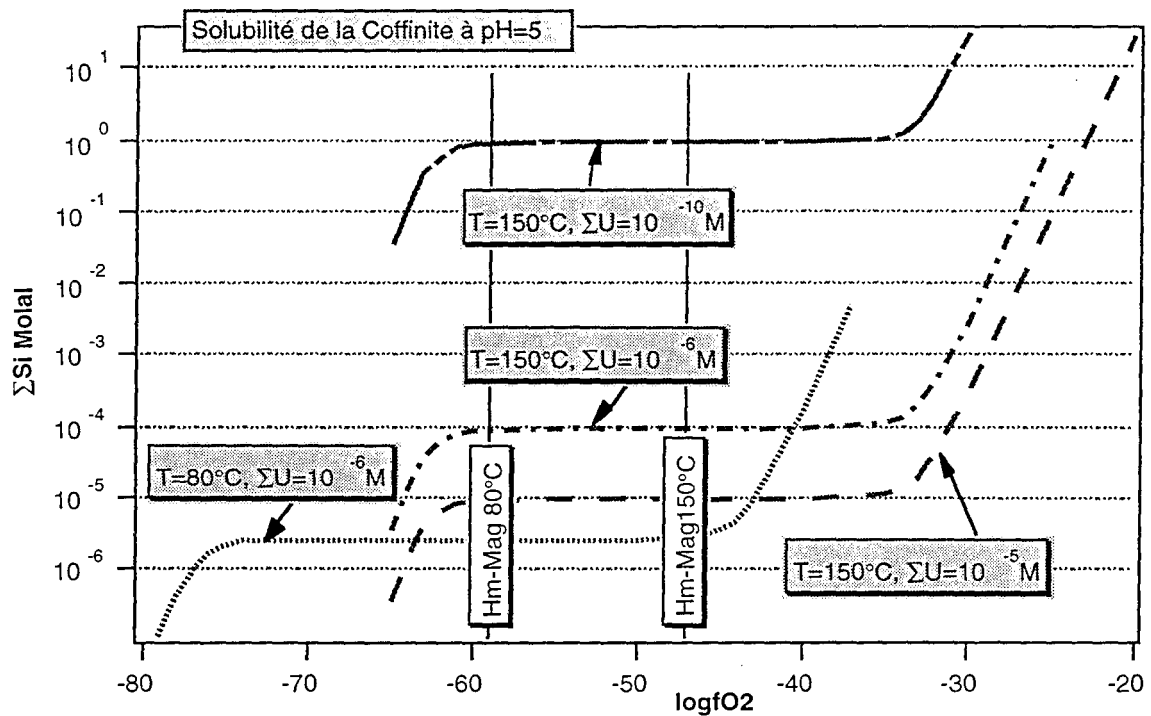


Figure 45: Saturations comparées à 150°C, pH=5, U=10<sup>-10</sup> M, coffinite à l'équilibre



**Figure 46: Solubilité de la Coffinite calculée par EQ3nr en fonction de la  $fO_2$  et de la quantité de silice en solution.**

La Figure 46 montre que pour une même teneur en U et les mêmes conditions redox, la solubilité de la coffinite décroît avec la température. Ceci explique en partie que la coffinite ait été obtenue essentiellement dans les simulations dont la température est comprise entre 80 et 120°C.

Cependant, comme le montre la Figure 46, la  $fO_2$  influe très peu sur la solubilité de la coffinite dans une plage importante de part et d'autre du tampon hématite-magnétite. En effet, les simulations réalisées ont montré que l'obtention de coffinite ne dépend pas de la  $fO_2$  du système (on obtient de la coffinite aussi bien avec S8 qu'avec S11).

La composition du fluide altérant joue un rôle important pour l'obtention de coffinite. Par exemple, l'altération avec le fluide GPK1 sous une large gamme de  $fO_2$  ne produit jamais de coffinite.



Contrairement au dépôt de coffinite, le dépôt de fluorine et barytine est très sensible à la  $fO_2$  du système. Ces phases ne se forment qu'à partir du fluide S8 qui a un caractère oxydant. Ceci est dû au fait que les sulfates et non les sulfures (fluides réducteur S11) sont stabilisés dans ces conditions redox.

### ***E. Conclusions***

- La coffinite se forme surtout lorsque la formation des phases de la silice est bloquée (teneur de silice en solution élevée).
- La  $fO_2$  n'est pas un facteur déterminant pour le dépôt de coffinite dans ces systèmes dont l'état redox est proche du tampon hématite-magnétite.
- La coffinite peut se former facilement à des températures comprises entre 70 et 120°C.
- La coffinite ne reste jamais stable dans le système (phase transitoire disparaissant toujours au profit de l'uraninite).
- Les caractéristiques chimiques du fluide influent sur l'obtention de coffinite (pas de coffinite avec GPK1).
- L'altération en smectite-coffinite est reproductible mais l'obtention des deux phases n'est pas synchrone.
- Il est possible de reproduire la formation de barytine et fluorine avec un fluide plutôt oxydant, et contenant des quantités de F et Ba typiques de fluides de bassin.

La difficulté à simuler la formation de certaines paragenèses des gisements d'uranium associés aux épisyénites et plus particulièrement le dépôt de coffinite confirme que celles-ci se développent dans des conditions très particulières (basse température et conditions oxydantes pour le dépôt de barytine et fluorine) avec des fluides spécifiques comme le fluide hypothétique de type S8. Le fluide de bassin GPK1 permet par contre de reproduire l'étape 1 de minéralisation à pechblende.

Il est intéressant de noter pour finir que les calculs réalisés avec EQ3/6 produisent des résultats légèrement différents de ceux fournis par DISSOL avec les mêmes conditions de départ. En particulier, la formation d'illite n'est pas reproduite avec EQ6, et la production de

smectite (ici des montmorillonites) s'accompagne presque toujours de dépôt de saponite. Ces différences sont liées essentiellement à la façon dont les solutions solides argileuses sont décrites. Le programme DISSOL offre de ce point de vue une meilleure possibilité de rendre compte de la chimie des argiles naturelles.

## V. Etude des interactions fluides-minéraux au sein des verses à stériles miniers issus de l'exploitation de l'uranium

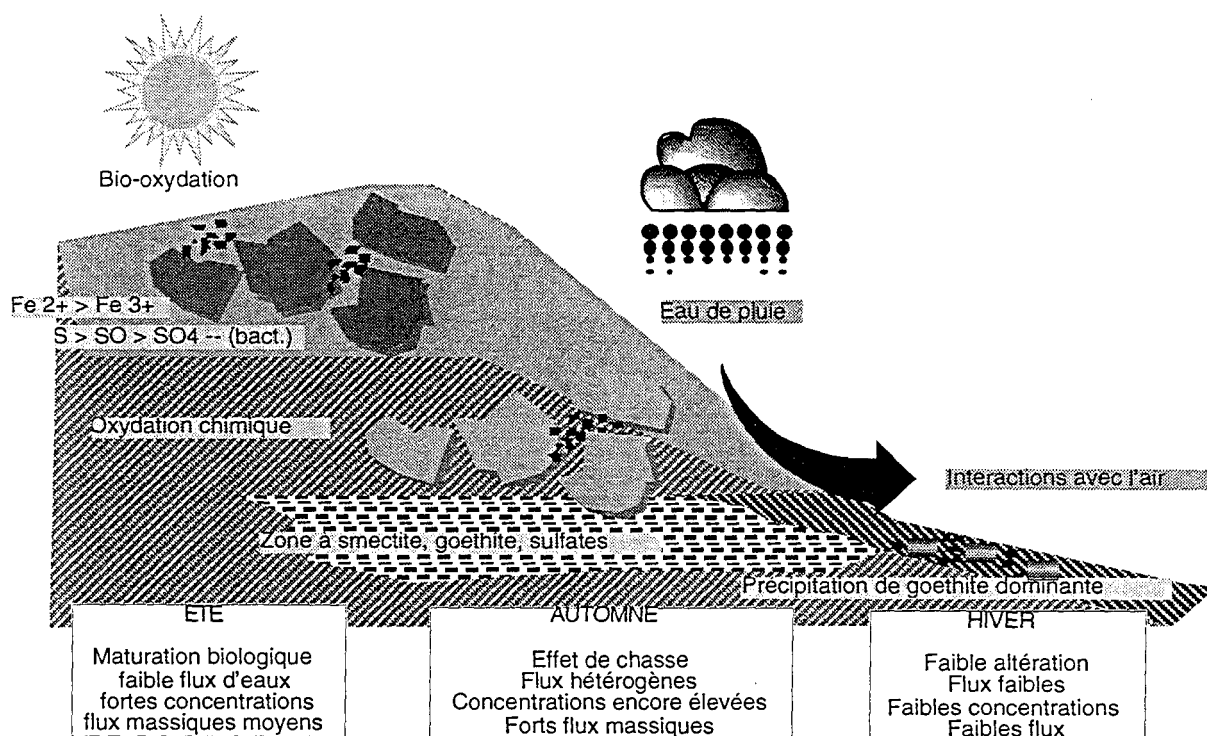
### A. Introduction

L'activité minière d'extraction de l'uranium a généré des quantités importantes de résidus miniers qui sont stockés dans des verses à stériles. Ces résidus sont stockés à l'air libre ou alors sont recouverts par une couverture argileuse (végétalisée ou non), suivant les spécificités de chaque site.

Les résidus miniers sont susceptibles par interaction avec les eaux de pluie en présence de bactéries et d'air (Figure 47), de présenter des processus d'altération des phases solides (bio-oxydation des sulfures, dissolution des autres phases minérales par des eaux acides), et donc de contamination des eaux percolantes.

Les verses à stériles contiennent généralement des solides de nature et d'origine diverses: des stériles "francs" de carrière ou des TMS (Travaux Miniers Souterrain) constitués par un assemblage de granulométrie très hétérogène (blocs et particules de toutes tailles), et de nature minéralogique variée (fragments d'encaissants avec une faible fraction de minéraux constitutifs des minerais, et une matrice de plus faible granulométrie contenant notamment des fines, des argiles et des hydroxydes de fer résultant de l'altération des pyrites). Ces verses contiennent également dans certains cas des résidus de lixiviation acide de granulométrie variable.

Ces types de dépôt sont susceptibles de libérer un certain nombre d'éléments lors de leur percolation par les eaux de pluie, l'altération étant par ailleurs favorisée par l'activité bactérienne et le contact avec l'oxygène de l'air.



**Figure 47: Schéma des interactions fluides-minéraux au sein des verses à stériles miniers. Processus d'oxydo-réduction, précipitation des phases minérales et flux saisonniers.**

L'étude de ces processus a été réalisée suivant les trois approches méthodologiques suivantes:

- La description et l'analyse des différents éléments du système par la caractérisation du système des phases solides (stériles, pseudo-minerais) du point de vue géochimique (analyses ICP-ES, ICP-MS: 44 éléments dosés) et minéralogique (DRX, microsonde et microscopie électronique, microscopie optique), l'étude de la composition des fluides des verses à stériles (42 éléments sont dosés).
- l'étude expérimentale de la mise en solution des éléments lors de la mise en contact entre les stériles (échantillons représentatifs de différentes granulométries) et les eaux percolantes afin d'obtenir un diagnostic rapide de risque (4 temps expérimentaux entre 1 semaine et 6 mois);
- une interprétation et des simulations thermodynamiques des équilibres fluides-minéraux dans les verses (test de saturation, spéciation des éléments en solution, tests prédictifs d'interaction fluide-stérile, ou de mélange de fluides), réalisées avec le programme EQ3/6.

## **B. Observations et analyses des phases solides**

### **1. Description pétrographique**

Deux sites ont été choisis pour la présentation détaillée des résultats qui se caractérisent par des minéralogies contrastées de stériles: l'Ecarpière, où les stériles sont de nature granitique, et Lodève, où les stériles sont des pélites rouges, ou grises minéralisées.

#### **a) Méthodologie d'étude et techniques analytiques**

La caractérisation des phases solides dans les matériaux et l'observation de leur agencement textural sont obtenues grâce à la combinaison de différentes techniques d'observation et d'analyse qualitative et quantitative sur les mêmes objets, à savoir: la microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X et l'analyse à la microsonde électronique.

Une identification des minéraux constituant les échantillons est réalisée en microscopie optique, en lumière transmise (minéraux majeurs, secondaires et accessoires, altération, relations structurales). L'observation en lumière réfléchie est utilisée pour les minéraux opaques, leurs relations chronologiques et les altérations qui les affectent.

Les textures et les morphologies ont aussi été étudiées par microscope électronique à balayage (Service commun d'analyses de l'Université de Nancy I). Les échantillons analysés peuvent être: des fragments de roches naturelles ou de boues, collés sur lame de verre, des cristaux de minéraux accessoires séparés (liqueurs denses et séparation magnétique) et collés sur lame de verre ou des lames minces et des sections polies, préparées à partir de blocs de roches, ou par inclusion dans la résine, de petits fragments de roches, ou de grains généralement monominéraux préalablement séparés.

Cette technique fournit une information qualitative à semi-quantitative sur la composition chimique des différents minéraux. Elle apporte des renseignements sur la

morphologie des particules, l'aspect des assemblages naturels (relations entre les différents minéraux constitutifs, joints de grains...). Elle met également en évidence les phénomènes d'altération (corrosion), les néoformations et recristallisations.

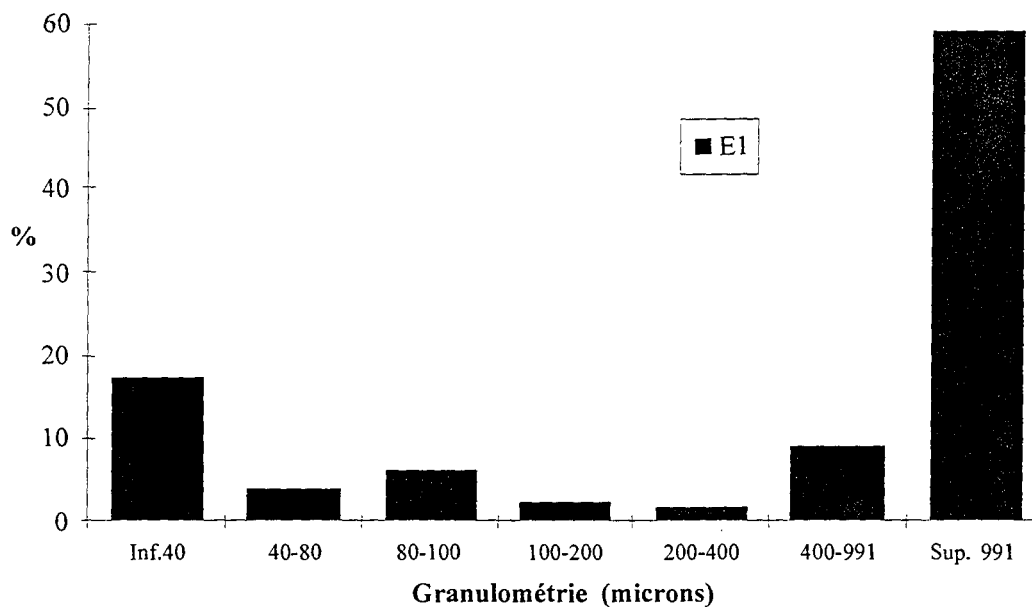
La détermination des espèces néoformées a été complétée pour les argiles et les phases les plus fines par DRX. Cette technique permet la connaissance des différentes phases minérales constituant un échantillon, par des techniques comparatives et une interprétation de l'ensemble du spectre des rayons X.

Deux types d'échantillons sont étudiés: des échantillons naturels, broyés au mortier en agate; les poudres obtenues sont analysées globalement. Une séparation basée sur la Loi de Stokes permet d'obtenir la fraction fine inférieure à 2 mm. Celle-ci est utilisée pour réaliser des lames minces de particules orientées par sédimentation, nécessaires aux trois enregistrements diffractométriques dits "normal", "EG" et "550" (échantillon chauffé à 550 °C). Ces trois traitements permettent principalement de distinguer les espèces argileuses entre elles, en particulier celles dont les espacements interfoliaires sont voisins ou variables. Les échantillons peuvent subir d'autres traitements avant leur dépôt sur lame de verre, notamment une attaque acide des carbonates par HCl.

#### *b) Stériles miniers du site de l'Ecarpière*

Il s'agit d'étudier les matériaux provenant des stériles miniers lixiviés, et l'assemblage hétérogène de fragments de roches provenant de différentes carrières ou TMS. Globalement, il s'agit de granites, ou d'orthogneiss (mylonites), contenant une fraction sulfurée (pyrite dominante) variable mais modérée (quelques % poids).

## (1) Distributions granulométriques



**Figure 48: Granulométrie relative (% du poids) de l'échantillon de l'Ecarpière.**

La Figure 48 montre que les fractions de granulométrie intermédiaires (40 à 991  $\mu\text{m}$ ) sont faiblement représentées. Par ailleurs, la fraction fine de taille inférieure à 40  $\mu\text{m}$ , constitue une part non négligeable de l'échantillon, et représente 17 % en poids de la fraction. Cette fraction constituée de fines particules a de plus une surface réactive très élevée, car elle est constituée de minéraux à grande surface spécifique (argiles, hydroxydes de fer).

## (2) Minéralogie des stériles

L'observation macroscopique des échantillons montre que les grains et blocs sont relativement homogènes du point de vue des minéraux majeurs, qui reflètent la nature minéralogique moyenne des encaissants du gisement.

(a) *Minéralogie initiale*

Les blocs de stériles (encaissants), sont en général relativement sains et sont formés d'une minéralogie typique d'encaissant cristallin (granite, orthogneiss): quartz, feldspaths-K et Na, minéraux en feuillets (muscovite, biotite plus ou moins chloritisée) et minéraux accessoires (apatite, zircon, monazite).

Ecarpière	<i>Granites / Orthogneisses</i>
<i>Matrice (roche encaissante)</i>	Qz-Fk-plag (Ab)-Mu- ( Chl)
<i>Minéralisation</i>	pechblende-coffinite-oxydes mal cristallisés (±galène d'origine radiogénique) pyrite marcasite
<i>associations spécifiques</i>	fluorine/(dolomite)
<i>altérations</i>	Illite-I/S <b>Smectites</b> (kaol) hématite
<i>Minéralogie liée au stockage en surface des stériles</i>	
<i>argiles</i>	<b>smectites</b>
<i>sulfates</i>	<b>gypse</b> sulfates de fer
<i>autres</i>	<b>hydroxydes de fer (goethite)- hématite</b>

**Tableau 14: principales caractéristiques minéralogiques des stériles et minerais pauvres de L'Ecarpière.**

(b) *Reliques de minéralisation*

La minéralisation résiduelle est constituée de pyrite, pechblende (exceptionnellement visible) et ses produits d'altération: produits de couleur noire (coffinite, oxydes mal cristallisés) et produits jaune-ocre et jaune-vif de différente nature. Ces minéraux sont essentiellement présent dans des réseaux de fissures mais aussi en imprégnation de part et d'autre des fissures majeures. Ils sont très difficiles à observer dans les résidus de lixiviation,



où seuls les boxworks de pechblende dans les pyrites, et de rares reliques blindées dans les pyrites sont encore observables. Des sulfures additionnels sont rencontrés et notamment la chalcopyrite en partie dégradée (bornite/digenite > sulfates de Cu).

**(c) Minéraux néoformés et hérités dans la fraction fine inter-blocs**

Les altérations dues aux attaques acides naturelles ou artificielles affectent tous les minéraux et, par ordre de degré d'attaque: les reliques de pechblende et de ses produits d'altération (coffinite, cortège U, Pb, Fe, S, (Si)), les oxydes (hématite, oxydes de manganèse), les sulfures où la pyrite est le plus souvent altérée, oxydée et couverte de dépôts d'hématite.

Dans le cortège des minéraux affectés par les attaques acides, viennent ensuite les accessoires (apatite, zircon, monazite (Th, TR, Y, Zr, P, Hf)) et les silicates, principalement les plagioclases qui s'altèrent en smectites.

Les caractéristiques minéralogiques attribuables au stockage sont surtout la présence d'un ciment interblocs plus ou moins pulvérulent et aux films colorés sur les blocs, attribuables à des processus d'oxydoréduction, de couleur rouille caractéristique (goethite ou/et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

**(3) La fraction fine**

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des poudres d'échantillons broyés au mortier en agate, ou sur des fractions fines  $< 2\mu\text{m}$  avec passage "séchés à l'air", "éthylène-glycol", et  $550^\circ\text{C}$ .

Elle est en partie constituée de minéraux constitutifs des roches (quartz, feldspaths, argiles). Une partie est probablement héritée des roches encaissantes et des fissures, et est présente dans le ciment interblocs pour des raisons mécaniques (entraînement par les eaux des fines issues des forages, tirs de mine, manipulations des roches,...). Ils sont accompagnés de particules de petite taille en partie néoformées (hydroxydes, sulfates, phosphates, smectites).

Dans des horizons particuliers des verses, des accumulations locales de produits néoformés peuvent être rencontrées et correspondent, soit à des zones abritées d'un lessivage

chimique et mécanique par les eaux ruisselantes ou filtrantes, soit de zones de dépôt local liées à des changements physico-chimiques (variation des paramètres d'oxydoréduction, zone à plus fort pH, ...). Ces zones se rencontrent le plus souvent en bas de versé dans des zones de variations de conditions d'oxydoréduction (mise en contact de l'eau résurgente avec l'air avec précipitation d'hydroxydes de fer amorphes).

Les argiles (fraction inférieure à 2 mm) ont pu être séparées dans les échantillons de résidus miniers. Leur analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les minéraux argileux suivants (estimation semi-quantitative): montmorillonite et interstratifiés illite/smectite (50%), illite (25%), kaolinite (15 %), et chlorite (5 %). Le gabbro argilisé utilisé comme couverture à l'Ecarpière contient surtout de la montmorillonite qui est dominante à plus de 95% dans la fraction fine et quelques % de kaolinite et de chlorite.

Les minéraux en films, ou en recouvrements pulvérulents sont:

- Le gypse qui est observé à l'oeil nu, ou au MEB et mis en évidence par DRX.
- Les sulfates de fer formant des masses ou des dépôts en films plus ou moins amorphes (observation au MEB). L'absence de cristaux pourrait s'expliquer par des cycles de dissolution-précipitation fréquents.
- Les oxydes et hydroxydes de Fe, où seules l'hématite et la goéthite sont identifiées par diffraction des rayons X, en raison de leur cristallinité. Ce sont les deux phases principales de dégradation des sulfures de fer (pyrite).

#### (4) Caractéristiques géochimiques des stériles

Le but est d'estimer les teneurs en éléments des constituants de la versé (stériles, minerais, boues), notamment ceux susceptibles d'être libérés par l'attaque des eaux acides. L'analyse a été réalisée par ICP-ES et ICP-MS (CRPG-Nancy) et les variations des teneurs entre faciès ont été représentées à partir des analyses brutes sur roche totale.

La comparaison des teneurs entre les différents matériaux et fractions granulométriques a été réalisée, et est présentée par différents graphes présentant les données normalisées à la composition de la fraction grossière.

## Les principales conclusions sont les suivantes

- Les roches de type granitique se caractérisent par des enrichissements spécifiques en un cortège d'éléments typiques d'encaissant cristallin acide (Be, Bi, Cs, Nd, Rb, Sn, Ta, W).
- La teneur en fer est de plus en plus élevée en fonction de la diminution de la taille du grain (Figure 50) de l'échantillon (présence de fines particules d'oxydes de fer contribuant à des teneurs allant jusqu'à 6%), alors que dans la fraction grossière, la teneur en fer est plus faible. Le manganèse est peu abondant dans la fraction grossière mais est enrichi dans la fraction fine.
- Les teneurs en soufre augmentent avec la diminution du grain.
- Eléments en traces:

Il y a des enrichissements de 2 à 20 dans la fraction fine (inférieure à 2 microns) pour une quantité importante d'éléments en traces (Figure 49): Ni, Sb, Mo, As, Zn, Bi, Pb, Cu, P et S. Ils indiquent probablement un effet de rétention important par la fraction fine (smectite, hydroxydes) par échange ou adsorption.

- ⇒ L'arsenic est présent en teneurs non négligeables au niveau de la fraction fine (139 ppm).
- ⇒ Le plomb: les teneurs de la fraction grossière sont de l'ordre de 29 ppm, mais atteignent 255 ppm dans la fraction fine.
- ⇒ Zinc et cuivre: la teneur des fractions grossières est de l'ordre de 75-100 ppm de Zn et 40-70 ppm de Cu, mais la fraction fine est considérablement enrichie (facteur 4 pour Zn et 10 pour Cu).
- ⇒ L'uranium et le thorium: les fractions fines présentent des teneurs élevées en uranium, de l'ordre de 200 ppm qui est probablement adsorbé sur les minéraux à forte surface spécifique. Le thorium est également enrichi par un facteur 4 dans la fraction fine.

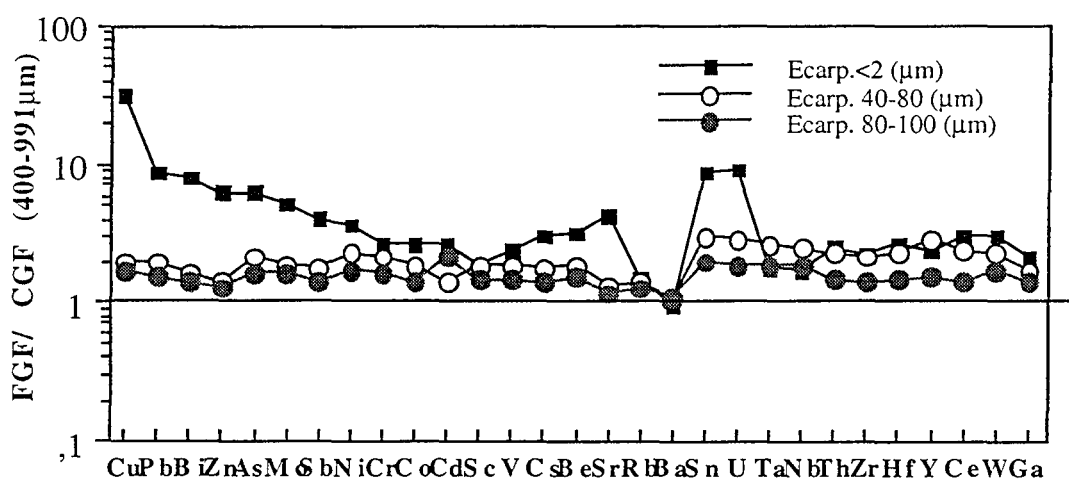


Figure 49: Normalisation des teneurs des éléments en traces des fractions granulométriques fines aux teneurs de la fraction granulométrique grossière (400-991 µm) pour l'échantillon de l'Earprière.

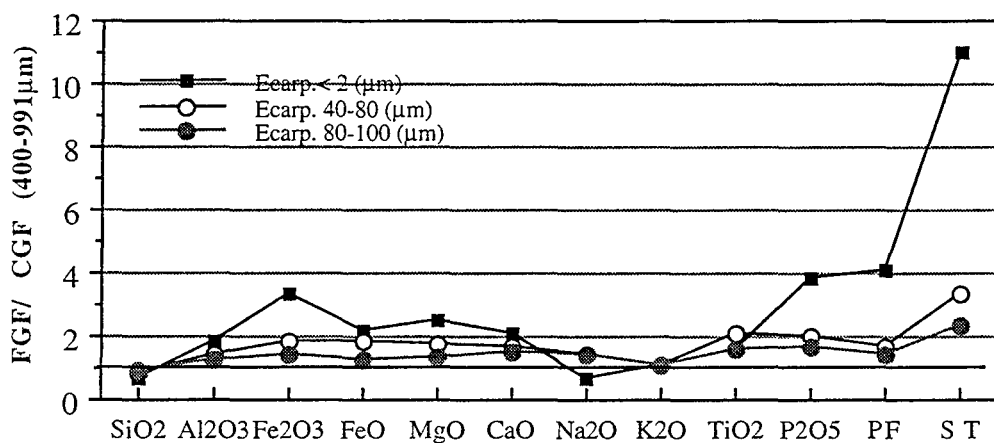


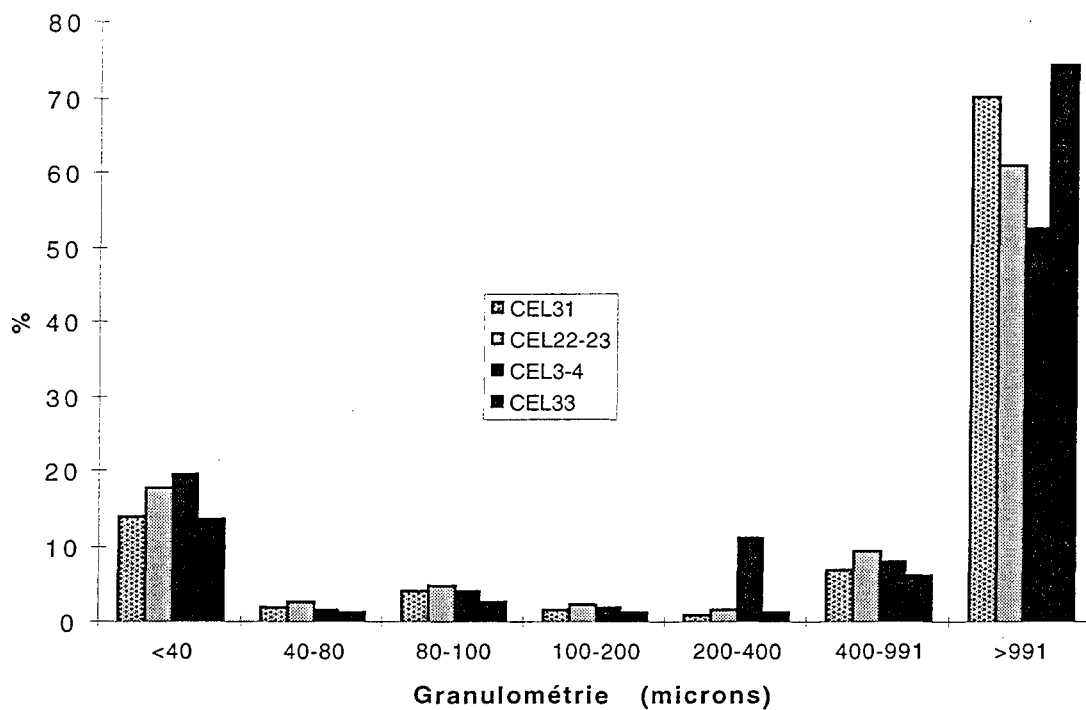
Figure 50: Normalisation des teneurs des éléments majeurs des fractions granulométriques fines aux teneurs de la fraction granulométrique grossière (400-991 µm) pour l'échantillon de l'Earprière.

### c) *Stériles miniers du gisement de Lodève*

Il s'agit d'une part d'argilites rouges provenant de la Verse Est des Caoumelles (talus haut, ech. CEL 22-23), de pélites grises et rouges provenant de la Verse Est des Camouelles (talus bas, ech. CEL 03-04), et d'autre part de minerai pauvre (CEL 31: Pélites grises altérées caractérisés par la présence d'hydroxydes, verse M2).et du stérile du concasseur de la mine à ciel ouvert (CEL 33: Pélites grises, verse M3)

#### (1) Les distributions granulométriques

Les fractions de granulométrie intermédiaires (40 à 991  $\mu\text{m}$ ) sont faiblement représentées (Figure 51). Par ailleurs, la fraction fine de taille inférieure à 40  $\mu\text{m}$ , constitue une part non négligeable de l'échantillon, et représente en moyenne 17 % en poids de la fraction. Cette fraction constituée de fines particules a de plus une surface réactive très élevée, car elle est constituée de minéraux à grande surface spécifique (argiles de type illite(IS), Kaolinite, hydroxydes). Les argilites rouges (CEL22-23) sont légèrement plus riches en fines que les pélites grises.



**Figure 51: Granulométrie relative (% du poids) des échantillons de Lodève.**

## (2) Minéralogie des stériles

L'observation macroscopique des échantillons montre que les grains et blocs sont relativement homogènes du point de vue des minéraux majeurs, et reflètent la nature minéralogique moyenne des encaissants du gisement. Les différences macroscopiques attribuables au stockage sont surtout liées aux enduits jaunâtres liés aux dépôts de sulfates (jarosite) dans les processus d'oxydoréduction.

### (a) Minéralogie initiale

- Les argilites rouges: il s'agit de lits argileux dominés par des micas de type illite et riches en hématite.
- Les pélites grises: la minéralogie est constituée par des alternances de lits silteux (quartz, feldspaths) et de lits argileux dominés par des micas de type illite.

<i>Lodève</i>	<i>(pélites grises)</i>
<i>Matrice (roche encaissante)</i>	Qz-Fk-alb- carbonates
<i>Minéralisation</i>	microsphérolites de pechblende <b>Pyrite / bravoïte</b> Pyrrhotite
<i>Associations spécifiques</i>	<b>bitume</b> <b>sphalérite</b> galène  calcite, sidérite
<i>Altérations</i>	<b>illite</b> kaolinite (chl, I/S)
<i>Minéralogie liée au stockage en surface des stériles</i>	
<i>argiles</i>	/
<i>sulfates</i>	<b>gypse</b> <b>jarosite</b>

**Tableau 15: Principales caractéristiques minéralogiques des stériles et minerais pauvres de Lodève**

**(b) Reliques de minéralisation**

Elles constituent une imprégnation à dominante fissurale de la matrice à quartz-feldspath potassique-albite-carbonates.

Seules les pélites grises contiennent une minéralisation qui présente des caractéristiques proches de celles décrites dans la littérature. Quelques fragments très minéralisés sont rencontrés. Les bitumes agissent probablement comme enrobant, et l'effet tampon des carbonates sont autant de facteurs à l'origine de la préservation d'une partie de la minéralisation basse teneur. Les sulfures sont les suivants:

Pyrite dominante (plus marcassite, bravoïte), pyrrhotite, sphalérite-galène, et sont en partie emballés par de la dolomite (un peu par de la calcite ou de la sidérite), ou du bitume.

**(c) Minéraux néoformés et hérités dans la fraction fine inter-blocs**

Les altérations dues aux attaques acides naturelles ou artificielles affectent tous les minéraux et, par ordre de degré d'attaque: les reliques de pechblende et de ses produits d'altération (coffinite, cortège U, Pb, Fe, S, (Si)), les oxydes (hématite, oxydes de manganèse), les sulfures où la pyrite est le plus souvent altérée, oxydée et couverte de dépôts de goethite et jarosite.

**(3) La fraction fine**

Les résultats montrent qu'en plus du quartz, feldspaths, pyrite et minéraux uranifères, la fraction est dominée par des minéraux phylliteux composés principalement de feuillets de la série dioctaédrique (smectite, I/S, illite, muscovite). L'illite domine dans la fraction fine et est accompagnée de smectites. D'autres phyllites telles que les interstratifiés illite-smectite, la kaolinite et plus rarement la chlorite ont été identifiées.

Les argiles (fraction inférieure à 2 mm) ont pu être séparées dans les échantillons CEL31, CEL22-23 et CEL03-04, pour CEL33, une fraction comprise entre 2 et 4 mm a été séparée, car la fraction inférieure à 2 mm est très peu abondante. Les principaux minéraux argileux constituant la fraction fine sont les suivants (estimation semi-quantitative):

- CEL 31: illite dominante accompagnée d'I/S à fort % d'illite (environ 60%), et kaolinite (30%).
- CEL 22-23: illite dominante (> 85%).
- CEL 03-04: illite dominante (70%) et kaolinite (25%), et quelques % de chlorite.
- CEL 33: illite (50%) et kaolinite (40%) en proportion comparables (plus quelques % de chlorite).

Ces données sont comparables à celles obtenues sur les faciès d'argilites du site de Lodève (Clément, 1986; Bonifas, 1992). Ces argiles sont héritées et probablement peu affectées par les conditions de stockage en surface. A partir de l'étude des échantillons



disponibles, il ne semble pas que des produits argileux de basse température se soient formés en proportions notables à la surface des verses actuellement.

Les minéraux en films, ou en recouvrements pulvérulents sont les suivants:

- Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) observé à l'oeil nu ou au MEB et mis en évidence également par DRX. La difficulté vient de l'estimation de l'abondance de ce minéral, qui par ailleurs peut se former naturellement à l'air par oxydation des pyrites même après prélèvement des stériles.
- Les sulfates de fer (jarosite) forment des dépôts en films jaunâtres et sont surtout observés dans les pélites grises altérées. Il est possible que ces minéraux résultent principalement de cycles d'hydratation, bio-oxydation, et reprécipitation lors de cycle de déshydratation, à partir d'un stock important de sulfures. Ceci explique leur grande abondance dans les verses à stériles en climat méditerranéen, et dans les stériles contenant d'assez grandes quantités de sulfures. Les sulfates de fer sont bien cristallisés, diffractent bien, mais sont observables uniquement au MEB (cristaux de quelques dizaines de microns), il s'agit du pôle potassique des jarosites:  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .
- Les oxydes et hydroxydes de Fe et Mn où seules l'hématite et la goethite sont identifiées par diffraction des rayons X, en raison de leur cristallinité. Ce sont les phases principales de dégradation des sulfures de fer (pyrite (bravoïte)) et la pyrrhotite dans une moindre mesure.

#### (4) Caractéristiques géochimique des stériles

##### **Les éléments majeurs**

Les contenus en majeurs des fractions fines ou grossières sont peu différentes, ceci étant probablement dû à l'absence de fines particules (smectites jouant le rôle d'adsorbant). L'illite, abondante dans la fraction fine, provoque une augmentation de l'aluminium, tandis que

la grande quantité de carbonates dans la fraction grossière a un effet dilutif sur les éléments autres que le calcium.

La teneur en fer est de 8% en moyenne dans la fraction fine pour les 4 échantillons (entre 7,44% pour CEL 31 et 8,33% pour CEL 03-04). Le pourcentage dans la fraction grossière n'est pas négligeable puisqu'il varie entre 6,38% pour CEL 22-23 et 10,91% pour CEL 31. L'écart le plus important entre fraction fine et fraction grossière concerne CEL 31 avec 7,44% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour la "fine" et 10,91% pour la "grossière" (400-991).

Le manganèse est peu abondant dans la fraction grossière comme dans la fraction fine: sa teneur dans la fraction fine varie entre 0,01% (CEL 03-04) et 0,09% (CEL 31), dans la fraction grossière, entre 0,06% (CEL 22-23, CEL 03-04) et 0,08% (CEL 31).

### **Les éléments en traces et/ou indicateurs de minéralisations**

- Le soufre total présente des teneurs de l'ordre de 0,2% dans les argilites rouges et 0,4-0,5% dans les pélites grises.

As, Pb, Mo, Cu, Zn

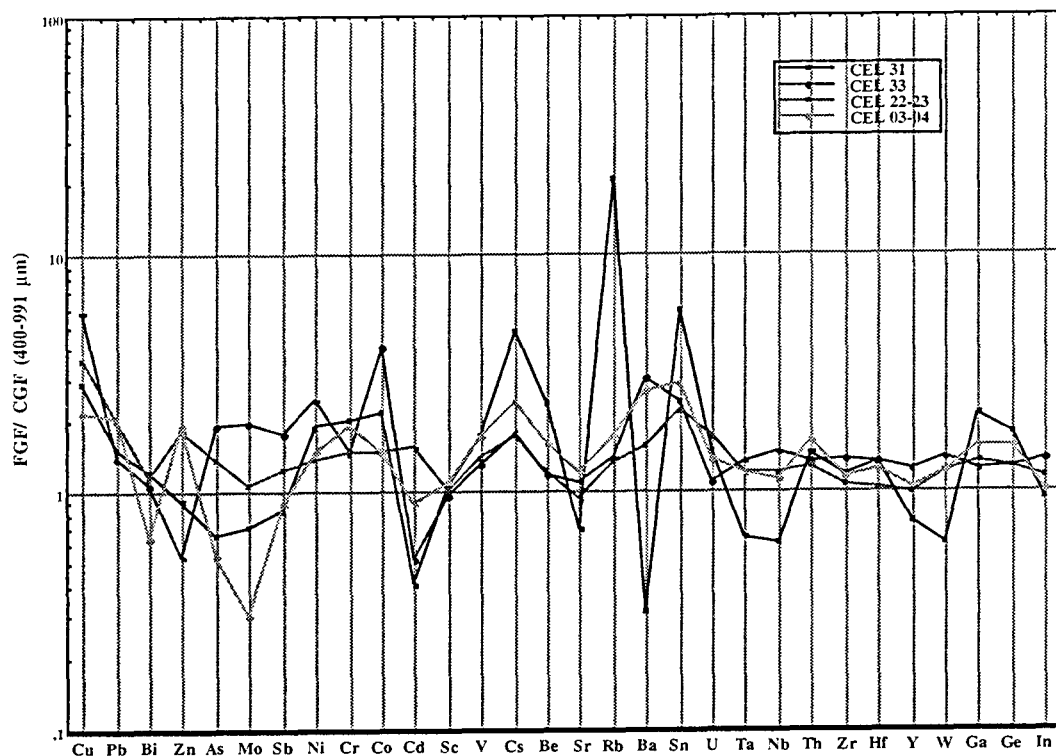
- L'arsenic est présent en teneurs élevées au niveau des pélites grises de Lodève (100 à 1600 ppm).
- Le plomb: les pélites rouges contiennent de l'ordre de 15 à 25 ppm (deux fois plus dans la fraction fine). Les pélites grises minéralisées contiennent entre 150 et 250 ppm de plomb dans la fraction grossière, et de 200 à 400 ppm dans la fraction fine.
- Zinc et cuivre: les pélites grises minéralisées contiennent de l'ordre de 600 à 1700 ppm de Zn, liée à la présence de grandes quantités de sphalérite, et des quantités moindres de cuivre (jusqu'à 320 ppm dans la fraction fine).
- Molybdène: la teneur est très élevée (plusieurs centaines de ppm) et anormale, caractéristique du gisement dans les pélites grises.
- Baryum: les pélites grises contiennent des teneurs élevées dans certaines fractions granulométriques (1700 ppm dans les fines de l'échantillon CEL 33, 1860 ppm dans la

fraction grossière de CEL 31). Il s'agit d'une contribution de cristaux de barytine dont la taille diffère dans les deux échantillons.

- L'uranium: les teneurs présentent de fortes variations selon le type d'échantillon: les pélites grises présentent les plus fortes teneurs (1328 ppm pour les fines de CEL31, 805 ppm pour CEL33). Les argilites sont de 20 à 80 fois moins riches en uranium. Comme pour les autres éléments métalliques, l'absence de smectites et de fraction très fine explique l'absence de différence entre les teneurs de la fraction fine et de la fraction grossière.

### **Influence de la granulométrie**

Contrairement aux sites granitiques (Ecarpière), il n'y a pas ici d'effet de rétention de la fraction fine par échange ou adsorption; seuls des enrichissements de facteurs 2 à 5 sont observés pour Co et Cu (Figure 52). De plus, l'effet de l'altération liée au stockage semble faible sur les teneurs globales, malgré la difficulté à comparer des matériels strictement équivalents.



**Figure 52: Normalisation des teneurs des éléments en traces des fractions granulométriques fines aux teneurs de la fraction granulométrique grossière (400-991 µm) pour les échantillons de Lodève.**

## 2. Analyse des fluides percolant les stériles miniers

### a) *Méthodologie et techniques d'étude*

#### (1) Echantillonnage et mesures in situ

Les analyses des différentes solutions sont précédées de l'analyse d'une solution étalon et d'un "blanc". La solution étalon contient des éléments à doser en teneurs connues et proches des teneurs en ces éléments dans les solutions à analyser. Le "blanc" est la solution ayant servi à la dilution des échantillons initiaux. La teneur en un élément A dans une solution est obtenue en calculant le rapport de l'intensité du signal émis par la solution pour A, au signal émis par la solution étalon pour cet élément A. Le résultat est corrigé en fonction de la teneur initiale en A

dans le "blanc", des interférences entre l'élément A et les autres éléments contenus dans la solution.

## (2) Analyse par ICP-ES

Une torche à plasma (ICP: Inductive Coupled Plasma) est couplée à un spectromètre d'émission (ES: Emission Spectrometer). Le plasma est un gaz hautement ionisé composé d'ions, d'électrons et de particules neutres. Le gaz utilisé, usuellement l'argon, est ionisé sous l'influence d'un fort champ électrique. Les sources de plasma sont opérationnelles à de hautes températures comprises entre 7000 °K et 15 000 °K. L'analyse de la teneur en un élément dans une solution est réalisée par calage du spectromètre d'émission sur une fréquence propre de l'élément.

La solution étalon est préparée à partir des standards suivants: Al-1g/l, Si-1 mg/ml, Fe-1 g/l, Mg-1g/l, K-1mg/ml, Mn-0,985 mg/ml, U-0,975 mg/ml, Na-1g/l, Ca-1g/l. Le "blanc" est une solution d'acide nitrique à 1%, préparée à partir de HNO<sub>3</sub> 70 % redistillé à 99,999 %.

## (3) Analyse par ICP-MS

Une torche à plasma est couplée à un spectromètre de masse (MS: Mass Spectrometer). La solution à analyser est nébulisée avec l'argon pour gaz vecteur. Le nuage est ensuite ionisé. Ce faisceau d'ions est rendu rectiligne grâce à un jeu de cônes et à une série de lentilles.

Un quadripôle (alimenté en tension continue et alternative) dirige ce faisceau d'ions sur le détecteur du spectromètre de masse. Ce détecteur mesure le rapport masse atomique/charge pour l'isotope de l'élément sélectionné. Tous les éléments sont analysés 5 fois. Le temps d'intégration de chaque analyse est de 5 secondes par élément. La précision des mesures (écart type) est donnée sur 5 analyses en valeur relative. La solution étalon est préparée à partir de: Be, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Hg, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Th, U. Le "blanc" est préparé de la même façon que pour l'analyse ICP-ES.

#### (4) L'analyse des anions

Les teneurs en anions majeurs Cl, SO<sub>4</sub> et F ont été analysées par chromatographie ionique. Les résultats des analyses sont présentés dans les tables en annexe (ppm et mM/l).

##### *b) Ecarpière*

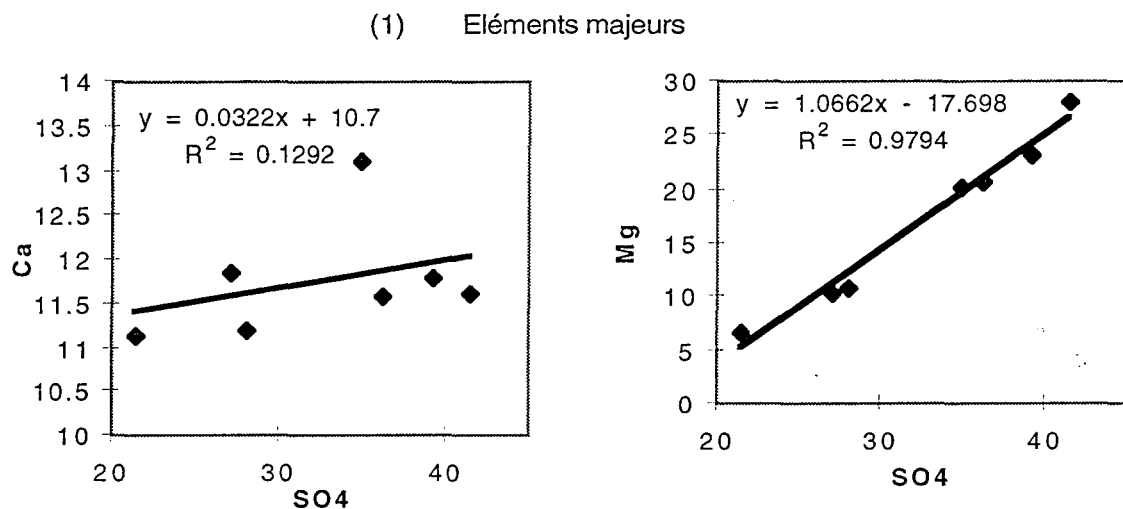
Les échantillons ont été prélevés lors d'une campagne d'octobre 1995. **SBS 8, SBS 10, SBS 9, SBS 9 Bis, SBS 11, SBS 12** correspondent aux principaux drains émergeant dans la verse à stériles, et **l'eau de mine** correspond à l'exhaure liée à l'ennoyage de l'ensemble des travaux miniers.

Lieu de prélèvement	T °C	pH	Eh (mV)	
SBS 8	10.3	6.43	648	Emergence du tuyau (drain)
SBS 9	9	5.78	684	Drain principal
SBS 9 Bis	10.3	5.06	724	10 m à l'ouest de 9 (drain annexe)
SBS 10	10	6.47	645	Emergence du chenal couvert
SBS 11	9.3	6.5	644	Emergence du drain
SBS 12	9.4	6.09	668	Drain horizontal
Eau de mine	12.7	5.67	691	Prélevée à la buse

	SBS 8	SBS 10	SBS 9	SBS 9 Bis	SBS 11	SBS 12	Eau de mine
Majeurs en ppm							
Si	14.53	16.91	32.28	29.81	13.89	9.99	26.60
Al	6.41	2.43	23.45	41.77	3.14	2.23	35.04
Fe	0.19	75.65	122.19	71.03	94.37	116.69	102.90
Mn	27.67	25.67	16.64	18.26	29.20	33.31	8.38
Mg	678.59	488.70	253.00	262.70	500.39	563.79	162.69
Ca	465.89	525.00	475.20	448.70	463.70	472.20	446.69
Na	146.39	138.50	141.89	128.69	138.80	160.10	103.50
K	52.40	40.65	45.67	48.73	48.14	50.02	24.51
Ti	0.10	0.09	0.08	0.08	0.09	0.10	0.08
Anions en ppm							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56.0	<1	<1	<1	2.9	8.0	<1
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3990.0	3355.0	2599.0	2690.0	3480.0	3770.0	2067.0
Cl <sup>-</sup>	354.0	309.0	334.0	310.0	318.0	365.0	179.0
F <sup>-</sup>	15.8	11.3	28.0	50.0	9.5	7.9	40.0
P	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Traces en ppb							
As	3.1	60.0	142.3	3.4	10.7	17.7	133.3
Ba	12.1	23.8	15.4	15.0	27.3	32.2	8.2
Bi	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ce	3.5	1.3	56.9	60.4	2.9	5.8	50.2
Co	53.5	50.5	95.9	120.7	47.0	43.9	67.1
Cr	2.2	2.0	2.3	0.7	1.6	2.6	1.7
Cs	18.5	21.9	36.3	37.2	28.6	9.7	28.5
Cu	20.5	2.4	108.6	73.7	3.4	3.0	6.1
Dy	0.6	0.1	7.4	8.2	0.3	0.2	6.0
Hg	0.0	0.8	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1
La	2.7	0.7	23.4	26.5	2.1	3.3	18.0
Mo	24.0	19.4	15.5	0.6	14.2	18.0	0.9
Nd	1.9	0.4	31.9	31.3	1.1	1.8	36.8
Ni	232.6	57.9	162.8	223.4	65.9	27.5	70.1
Pb	1.1	0.3	2.4	0.1	1.0	2.4	2.8
Pr	0.5	0.1	7.4	7.8	0.3	0.4	7.7
Rb	239.0	257.7	333.5	335.2	306.5	312.7	124.7
Sn	0.0	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
Sr	667.1	774.3	623.1	599.9	816.9	825.2	824.1
Th	0.1	0.3	1.2	0.1	0.0	0.2	0.7
U	1816.1	287.5	738.1	1127.0	479.0	204.9	229.3
V	0.8	1.1	0.5	0.2	0.9	1.5	1.9
Y	5.5	0.6	37.5	45.2	2.1	1.9	32.4
Zn	208.1	27.5	326.0	607.0	54.1	21.0	122.7
Zr	0.0	1.9	2.3	0.0	0.0	1.2	2.4
Cd	1.3	0.0	1.6	3.1	0.2	0.1	0.6

Tableau 16: Caractéristiques chimiques des fluides échantillonnés sur le site de l'Ecarpière. Eh, pH et température mesurés in situ. Les teneurs en éléments majeurs, en éléments en traces et en anions sont mesurées en laboratoire.

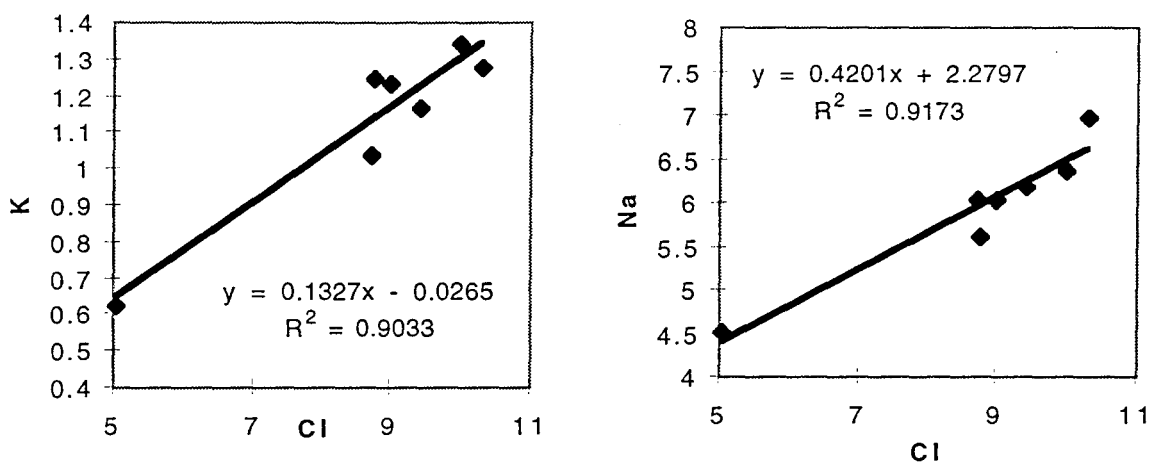
La représentation des données analytiques dans des séries de diagrammes binaires permet de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre cations et anions monovalents ou bivalents, qui peuvent être interprétées comme le résultat de la dissolution des principales phases minérales solubles (gypse, NaCl, Carbonates, ...). Des corrélations peuvent aussi être révélées entre éléments en traces provenant d'une matrice minérale commune.



**Figure 53: Diagrammes binaires représentant les teneurs en Ca et Mg en fonction de la teneur en sulfate dans les fluides du site de l'Ecarpière.**

Les résultats d'analyses (Tableau 16) montrent que les eaux du site de l'Ecarpière sont dominées par Ca et Mg. Na et K sont présents à des teneurs plus faibles. Les eaux sont à dominante sulfatées. Les teneurs en Cl sont plus fortes dans les verses à stérile, ce qui est dû probablement aux traitements dont les résidus sont issus (ajout de chlorate de Na par exemple). La corrélation entre Ca et  $SO_4$  n'est pas bonne (Figure 53); l'augmentation en  $SO_4$  dans les fluides se réalisant à Ca subconstant (régulée par la saturation vis à vis du gypse, voir modélisations thermodynamiques). Par contre, il y a enrichissement concomitant de Mg et  $SO_4$  (traduit par une corrélation linéaire satisfaisante -Figure 53-, ce qui est lié à l'absence de contrôle du Mg par une phase sulfatée) probablement liées à l'absence d'une saturation vis à vis d'une phase sulfatée magnésienne.



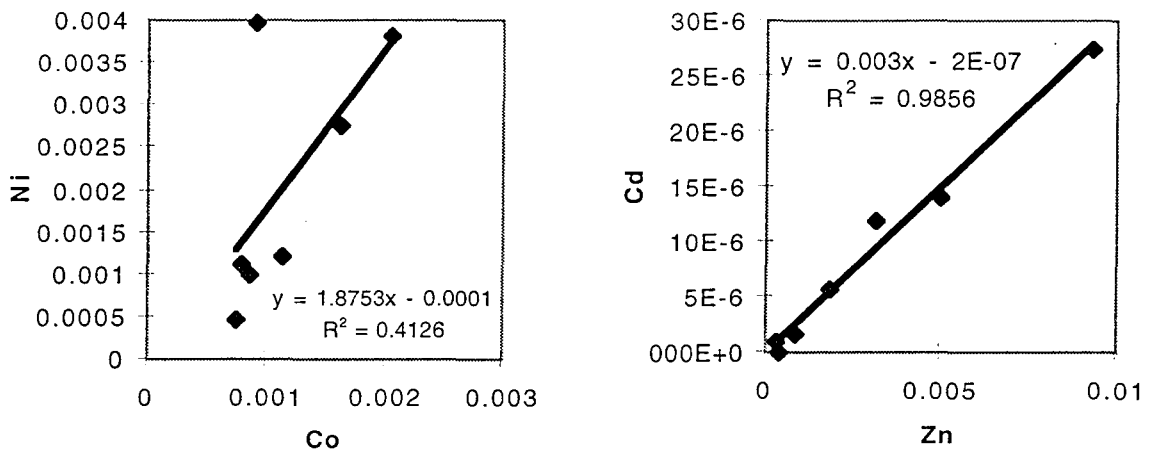


**Figure 54: Diagrammes binaires représentant les teneurs de K et Na en fonction de la teneur en chlore dans les fluides du site de l'Ecarpière.**

Les corrélations Na-Cl et K-Cl (Figure 54) sont assez bonnes et montrent une évolution entre un pôle enrichi en Cl (Na et K) de caractéristique proche des eaux interstitielles des résidus d'usine (résidus d'attaque et boues de neutralisation, données Somot, 1997) et d'eau de pluie. Une telle tendance peut être liée à des degrés distincts d'avancement des interactions eaux-roches et à la dissolution des chlorures ou à un simple mélange entre des eaux diluées (pôle eau de pluie) avec un pôle enrichi en NaCl.

## (2) Éléments en traces

Comme le montre le Tableau 16, l'uranium est l'élément trace dont la teneur est la plus élevée (environ 1 ppm). Cependant l'uranium ne présente pas de corrélation sensible avec les autres éléments dosés. Les corrélations les plus marquées sont celles entre Cd et Zn (dissolution de la sphalérite et libération des traces associées) et Ni et Co (dissolution des sulfures, notamment les pyrites à traces de Ni-Co -Figure 55-). Mo et Cu sont présents à des teneurs significative (jusqu'à 100 ppm) ainsi que Sr et Rb (de 0.2 à 0.8 ppm). As est également présent ce qui est fréquent pour des eaux à caractère acide.



**Figure 55: Diagrammes binaires Ni-Co et Cd-Zn (éléments en traces) dans les fluides du site de l'Ecarpière.**

### (3) Conclusions

Les eaux de l'Ecarpière sont dominées par Ca, Mg et SO<sub>4</sub> avec une tendance de dilution entre un pôle neutre et un pôle acide plus chargé qui correspond à des eaux interagissant fortement avec les minéraux primaires ou secondaires des stériles (et résidus). Elles contiennent une quantité importante de fer dissous qui est en cours de précipitation en base de verse.

L'eau de mine ne présente pas de caractéristiques très différentes de celles des eaux de percolation des stériles. Le processus d'acidification des eaux par interaction avec des sulfures ou leur produit de dégradation est similaire dans une galerie de mine en cours d'ennoyage et dans une verse à stériles. Les eaux de mine sont par contre plus réduites et moins acides.

L'oxydation provoque la déstabilisation des minéraux sulfurés qui entraîne l'enrichissement général en métaux de transition et en uranium dans les solutions (Ni, Co, Mn, Mo, présents dans les eaux à caractère acide).

#### c) *Lodève*

La campagne d'échantillonnage (Service Géologique-COGEMA HERAULT) a été réalisée pour le CREGU à la date du 23 novembre 1995 après une forte pluie, seule moment où

les eaux sont prélevables dans les résidus de Lodève. Elle a consisté à prélever en 5 zones du secteur Ouest du Bassin de Lodève, sur le site dit "Le Mas Lavayre", des eaux de pluie ravinant des stériles miniers.

- **LOD 1:** résurgence en aval des verses de Mas d'Alary (Autunien gris),
- **LOD 2:** résurgence au pied de la digue Nord des résidus de Failles Centrales (eau qui percole dans la digue formée par du stérile de l'Autunien rouge, en contact avec les résidus),
- **LOD 3:** bassin collecteur du fossé qui ceinture le tas de minerai pauvre M2 (Autunien gris), mélange d'eaux de ruissellement et d'eaux d'infiltrations,
- **LOD 4:** résurgence au pied du tas de minerai pauvre M3 (Autunien gris), représentatif des eaux de percolation au sein du tas M3,
- **LOD 5:** résurgence en aval des verses à stériles principales (Autunien gris et rouge); bassin versant en amont des fosses à résidus, et seul point où il était possible de récupérer des eaux en provenance de la verse principale.
- **LOD 6:** eau de pluie récoltée sur le site.

Lieu de prélèvement	T °C	pH	Eh (mV)
LOD1	12.1	7.35	470
LOD2	9.1	8.45	413
LOD3	7.5	7.55	410
LOD4	10	7.48	432
LOD5	13.6	7.58	428

	LOD1	LOD2	LOD3	LOD4	LOD5	LOD6
Majeurs en ppm						
Si	5.51	2.43	4.80	5.18	5.71	0.00
Al	0.55	0.42	1.18	3.65	0.21	0.04
Fe	0.06	0.33	0.18	0.24	0.07	0.00
Mn	0.46	0.00	0.13	0.81	0.18	0.00
Mg	232.50	52.57	130.30	163.60	108.69	1.00
Ca	356.20	37.09	242.80	316.20	138.69	2.02
Na	19.76	119.30	41.06	27.85	51.01	7.05
K	11.71	10.13	4.81	8.34	7.84	1.03
Ti	0.05	0.02	0.06	0.11	0.03	0.00
Anions en ppm						
N03-	16.0	19.0	7.7	11.0	6.7	7.0
CO3	136.0	273.0	105.1	130.0	310.0	3.8
S04--	1690.0	371.0	1054.0	1326.0	587.0	6.2
Cl-	19.0	11.0	12.0	13.0	18.0	19.0
F-	0.4	0.2	0.3	0.7	0.3	<0.1
P	<1	<1	<1	<1	<0.5	<0.2
Traces en ppb						
As	25.9	1.4	1.7	15.5	0.0	0.7
Ba	12.1	15.7	12.4	7.2	45.3	2.0
Bi	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
Ce	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Co	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	0.2
Cr	108.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
Cs	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Cu	33.2	28.7	20.9	16.5	52.4	2.3
Dy	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
La	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Mo	28.8	2141.3	2437.2	3518.9	35.4	1.2
Nd	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
Ni	53.0	22.4	33.5	73.7	17.7	1.7
Pb	6.8	5.2	3.3	0.0	25.8	10.4
Pr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Rb	6.4	0.0	0.0	0.8	0.0	0.7
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Sr	1023.6	521.7	641.8	913.0	556.5	9.8
Th	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
U	3829.7	12310.0	14280.0	53310.0	544.5	0.0
V	10.1	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3
Y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Zn	227.7	121.3	187.2	1458.4	178.3	118.9
Zr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8
Cd	0.0	2.2	3.8	0.0	260.8	2.1

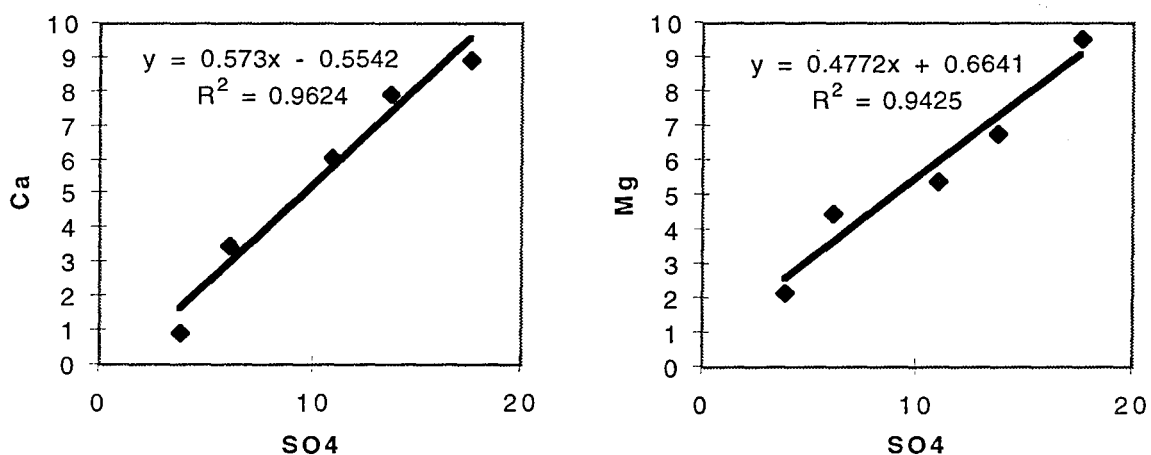
Tableau 17: Caractéristiques chimiques des fluides échantillonnés sur le site de Lodève. Eh, pH et température mesurés in situ. Les teneurs en éléments majeurs, en éléments en traces et en anions sont mesurées en laboratoire.

## (1) Eléments majeurs

Les eaux superficielles et de ravinement (oxydantes) sont relativement pauvres en Na, la teneur maximale étant de 120 ppm. Elles sont surtout riches en Ca, Mg et sulfates, (LOD2 étant la moins chargée). Comme le montre la Figure 56, Ca, Mg et SO<sub>4</sub> sont fortement corrélés linéairement entre eux dans les eaux prélevées. Ces eaux s'alignent selon la droite d'équilibre (1:1) de dissolution du gypse (très bon coefficient de corrélation 0.96).

Les eaux ont des teneurs en carbonates de l'ordre de la centaine de ppm. Il n'y a pas de corrélation observable pour Ca et HCO<sub>3</sub> ainsi que pour Na et Cl.

L'eau LOD2 peut être interprétée comme ayant peu interagi avec la matrice minérale dont la composition se rapproche plutôt de celle d'une eau de pluie (rapport SO<sub>4</sub>/HCO<sub>3</sub> proche de 1, très faiblement chlorurée et très pauvre en fluor).



**Figure 56: Diagrammes binaires représentant les teneurs en Ca et Mg en fonction de la teneur en sulfate dans les fluides du site de Lodève.**

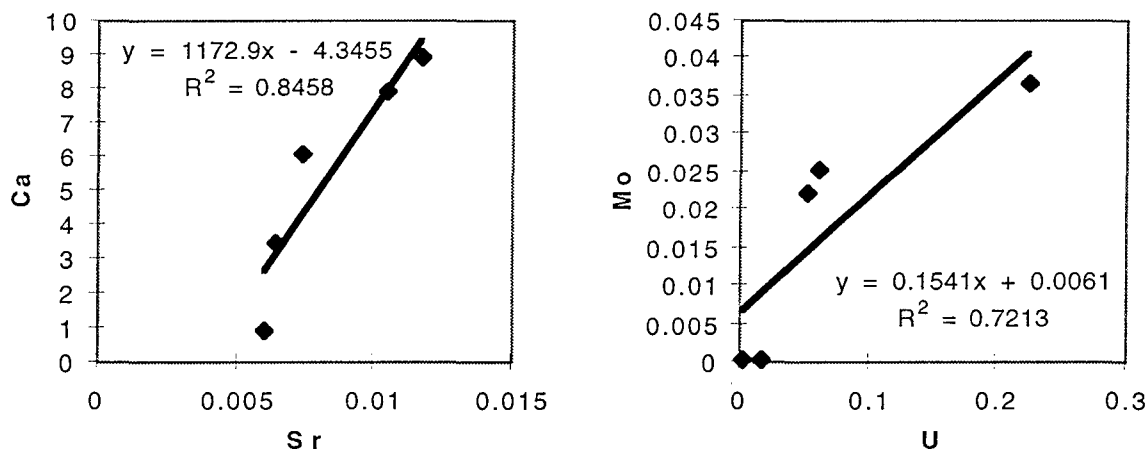
## (2) Eléments en Traces

Les eaux analysées (Tableau 17) sont dominées par U (de 0.5 à 53 ppm) et Mo (environ 3 ppm pour LOD2, LOD3 et LOD4). La teneur en U est probablement liée:

- i. au caractère oxydant de l'eau.
- ii. aux teneurs non négligeables dans les stériles et minerais pauvres.

iii. à la complexation par les carbonates.

Des teneurs comprises entre 0.1 et 1 ppm ont été trouvées pour Sr et Zn (pic de Zn à 1.4 ppm pour LOD4). Puis viennent Ni et Cu à des teneurs de l'ordre de 0.05 ppm.



**Figure 57: Diagrammes binaires Ca-Sr et Mo-U (éléments en traces) dans les fluides du site de l'Ecarpière.**

Les éléments en traces sont moins bien corrélés entre eux que les majeurs. Les corrélations les plus satisfaisantes sont observées entre Ca(Mg) et Sr, ce qui indique la localisation préférentielle du Sr dans les carbonates (Mg, Ca), et entre U et Mo (respectivement  $R^2=0.85$  et  $R^2=0.72$  (Figure 57).

### (3) Conclusions

Les eaux de Lodève par la nature des stériles (quantité importante de carbonates dans les siltites et pélites) sont tamponnées à des pH élevés. Les eaux de ravinement sont dominées par Ca, Mg et  $SO_4$ , ce qui peut être mis en relation avec l'attaque des carbonates par les eaux acides provenant de la bioxydation des sulfures. Elles sont pauvres en chlore (sauf LOD6). Ca et Mg sont fortement corrélés à  $SO_4$ , ce qui confirme la dissolution des carbonates, en particulier de la dolomite, et l'existence de mélanges entre les eaux de pluies très diluées et des eaux plus chargées ayant fortement interagi avec les stériles.

Les pH (7 à 8) à Lodève ne permettent pas une mobilisation du fer, à l'inverse des eaux relativement acides de l'Ecarpière. Par contre, ils permettent la mobilisation d'éléments, comme U, Mo, Zn, Ni ..., qui dépendent du potentiel redox, du pH, de la disponibilité de l'élément et de la perméabilité du milieu.

### ***C. Expérimentation: cinétiques de mise en solution des éléments des stériles***

#### **1. Objectif et protocole expérimental**

Pour bien comprendre les phénomènes élémentaires se produisant lorsqu'une eau de pluie entre en contact avec un stérile, une série d'expérimentations a été réalisée au laboratoire. Les expériences réalisées ont été menées au Centre de Pédologie Biologique (CPB) avec la collaboration de Ch. MUSTIN. Le but poursuivi est de mettre en contact une eau faiblement chargée (eau de pluie, simulée ici avec une eau déminéralisée) avec les stériles durant des temps longs compatibles avec des séjours plus ou moins longs des eaux dans les verses (quelques heures à quelques mois).

La cinétique de libération des éléments a ainsi été étudiée en réacteur. Ce type d'expérimentations limite le nombre de variables: en particulier le rapport fluide/roche est subconstant, la température ne varie pas car l'expérience est réalisée au laboratoire en bain thermostaté, le système est fermé et le temps de mise en contact suffisamment long pour atteindre l'équilibre avec une partie des phases minérales les plus réactives.

Les expérimentations ont duré 162 jours (prélèvements à 7, 21, 62 et 165 jours) et ont consisté à mettre en contact en système fermé une solution déminéralisée avec un rapport liquide/solide de 1/3 à une température subconstante (25°C). Des échantillons prélevés dans les verses à stériles ont été mis en contact dans des sachets perméables (maillage de 15µm) avec de l'eau déminéralisée en réacteurs agités avec contrôle de la température, et de l'activité bactérienne. L'étude a porté sur un échantillon de l'Ecarpière (E1) et deux échantillons de Lodève (C31-1 et C31-2) (Tableau 18). Deux expériences ont été réalisées sur les trois échantillons: l'une laissant se développer éventuellement la flore bactérienne autochtone,

l'autre avec inhibiteur bactérien. Il n'apparaît pas de différences significatives entre les échantillons "naturels" (avec flore bactérienne autochtone) et échantillons stérilisés (série de référence avec inhibiteur biologique). Seule une série d'analyse sera considérée ici (série sans inhibiteur bactérien). Ceci s'explique par l'absence de sur-développement de l'activité bactérienne, comme le montre l'absence de variations du pH tout au long de l'expérience. L'augmentation des teneurs en solution est donc réglée essentiellement par la dissolution des phases minérales les plus solubles, et est fonction de la cinétique de dissolution typique de chaque phase.

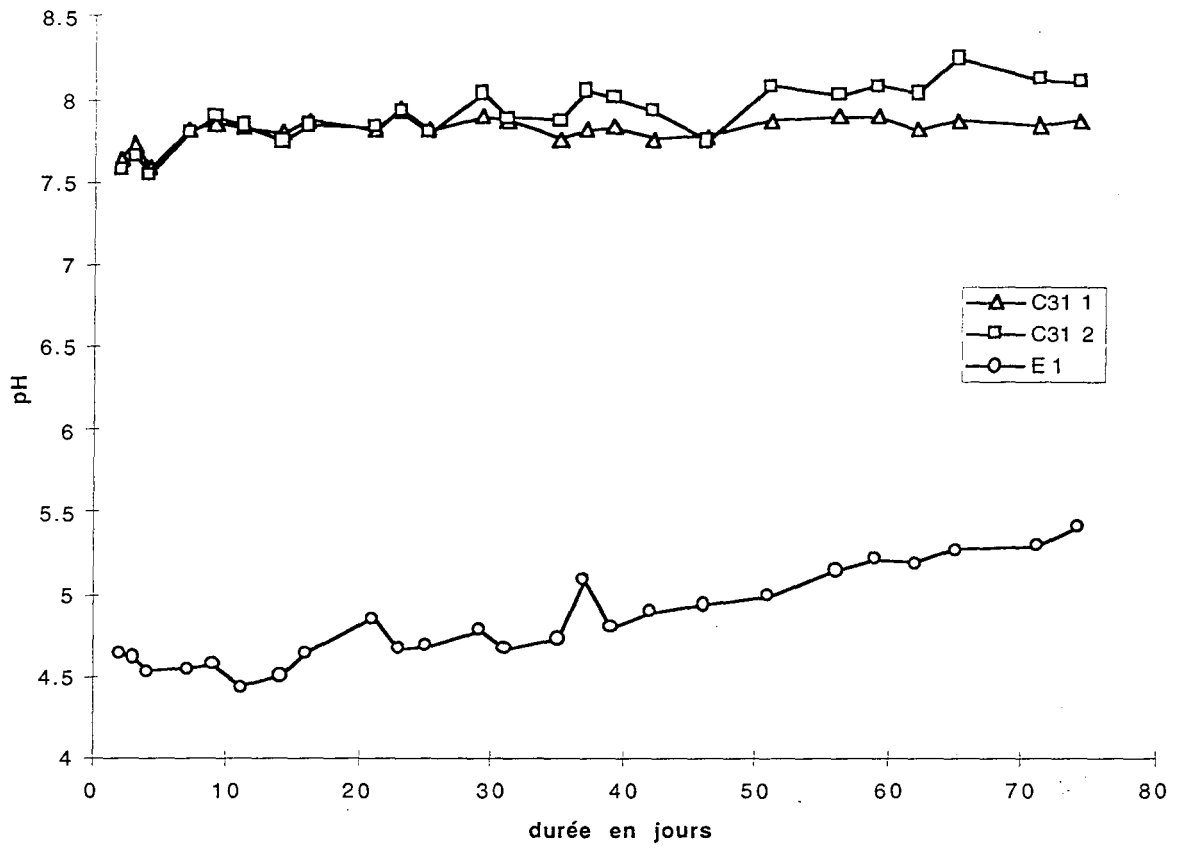
<i>FLACON</i>	<i>SITE MINIER</i>	<i>MASSE</i>	<i>GRANULOMETRIE</i>
C31-1	Lodève(31)	2*2g	0 à 0,991 mm
C31-2	Lodève(31)	2*2g	0,991 à 2 mm
E1	Ecarpière	2*2g	0 à 0,991 mm

**Tableau 18: Echantillons des stériles miniers utilisés pour les expériences de mise en solution des éléments chimiques dans les fluides des verses.**

## 2. Résultats expérimentaux

Le pH des solutions varie très peu au cours des expériences comme le montre la Figure 58. L'effet tampon des minéraux est très important et fixe le pH entre 4 et 5 pour une roche cristalline comme celle de l'Ecarpière et entre 7 et 8 pour des sédiments carbonatés comme ceux de Lodève.





**Figure 58: Variation du pH des fluides expérimentaux dans les réacteurs, en fonction du temps.**

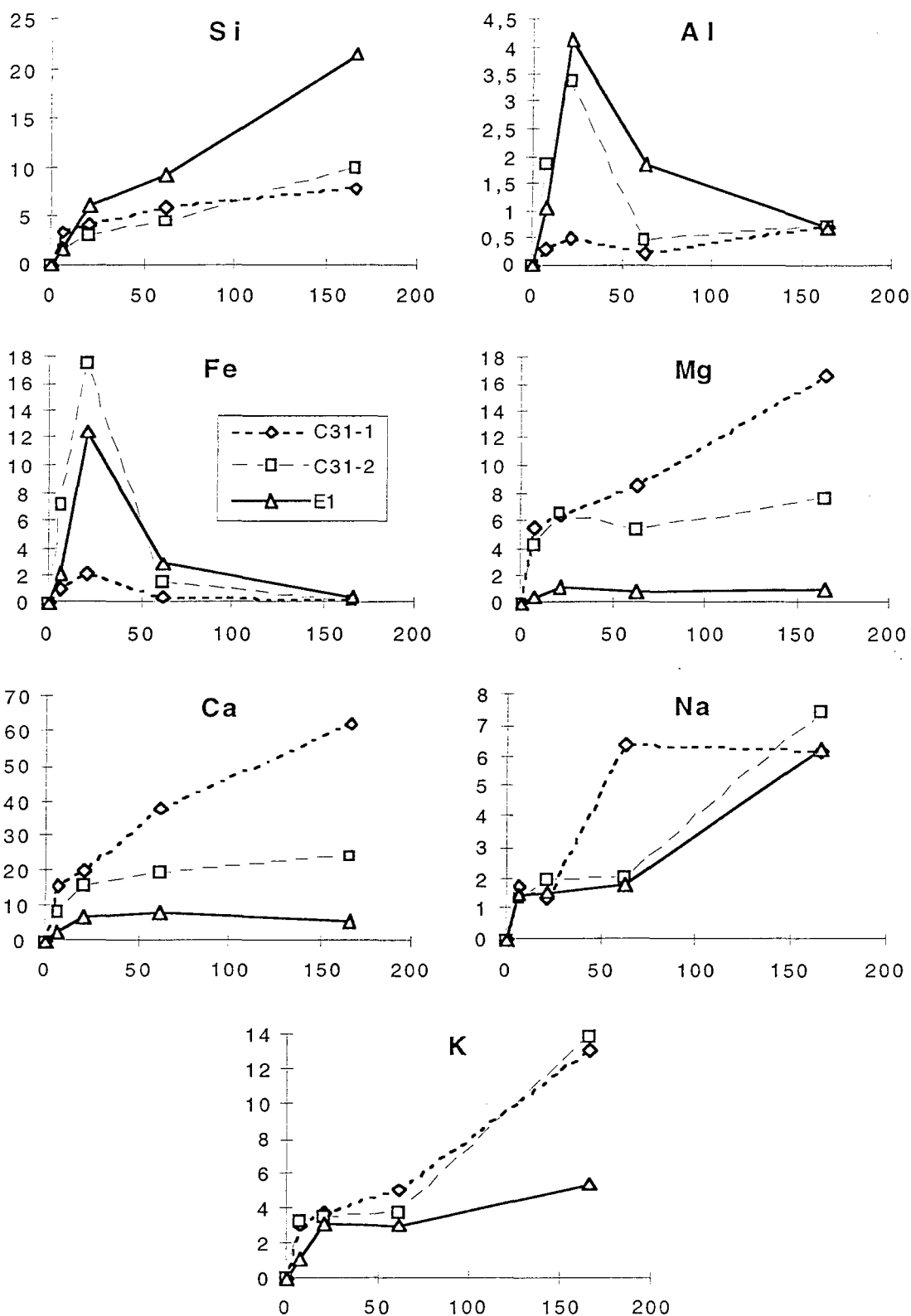
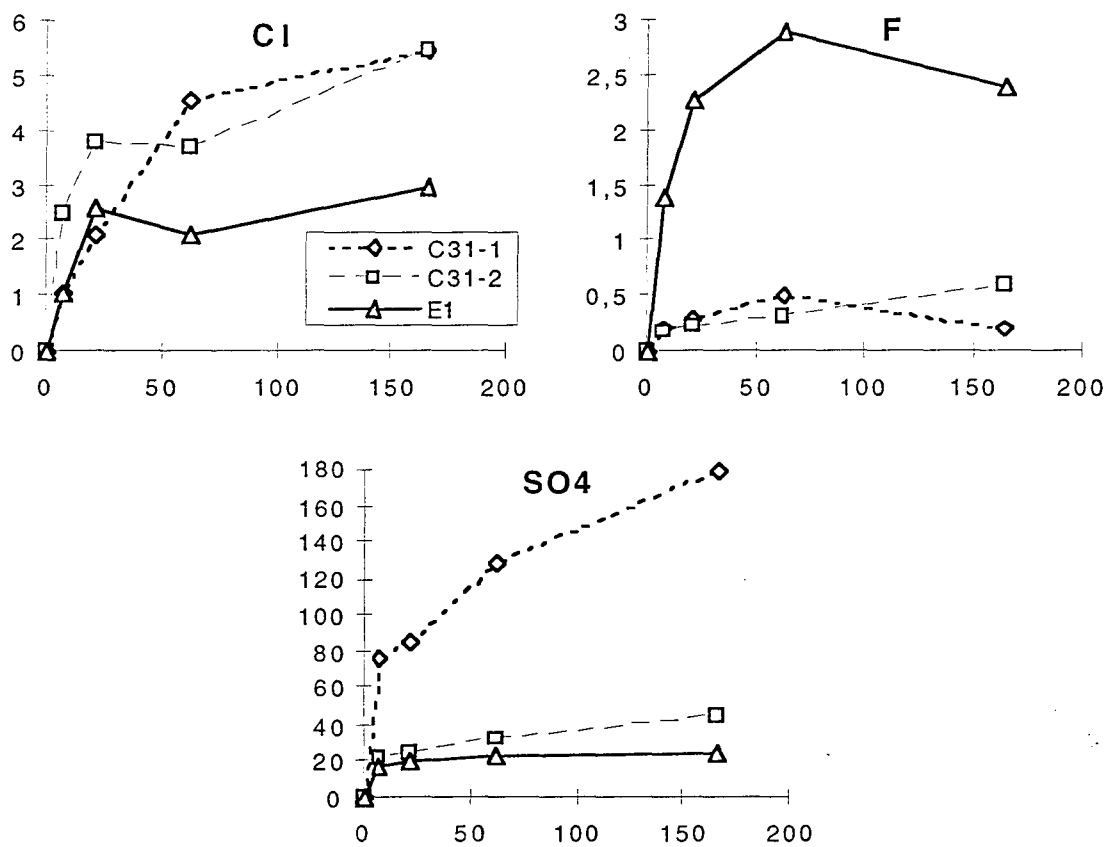


Figure 59: Evolutions des teneurs en éléments majeurs (en ppm) dans les solutions expérimentales des réacteurs contenant les échantillons de stériles de l'Ecarpière et de Lodève, en fonction du temps (en jours).



**Figure 60: Evolutions des teneurs anions (en ppm) dans les solutions expérimentales des réacteurs contenant les échantillons de stériles de l'Ecarpière et de Lodève, en fonction du temps (en jours).**

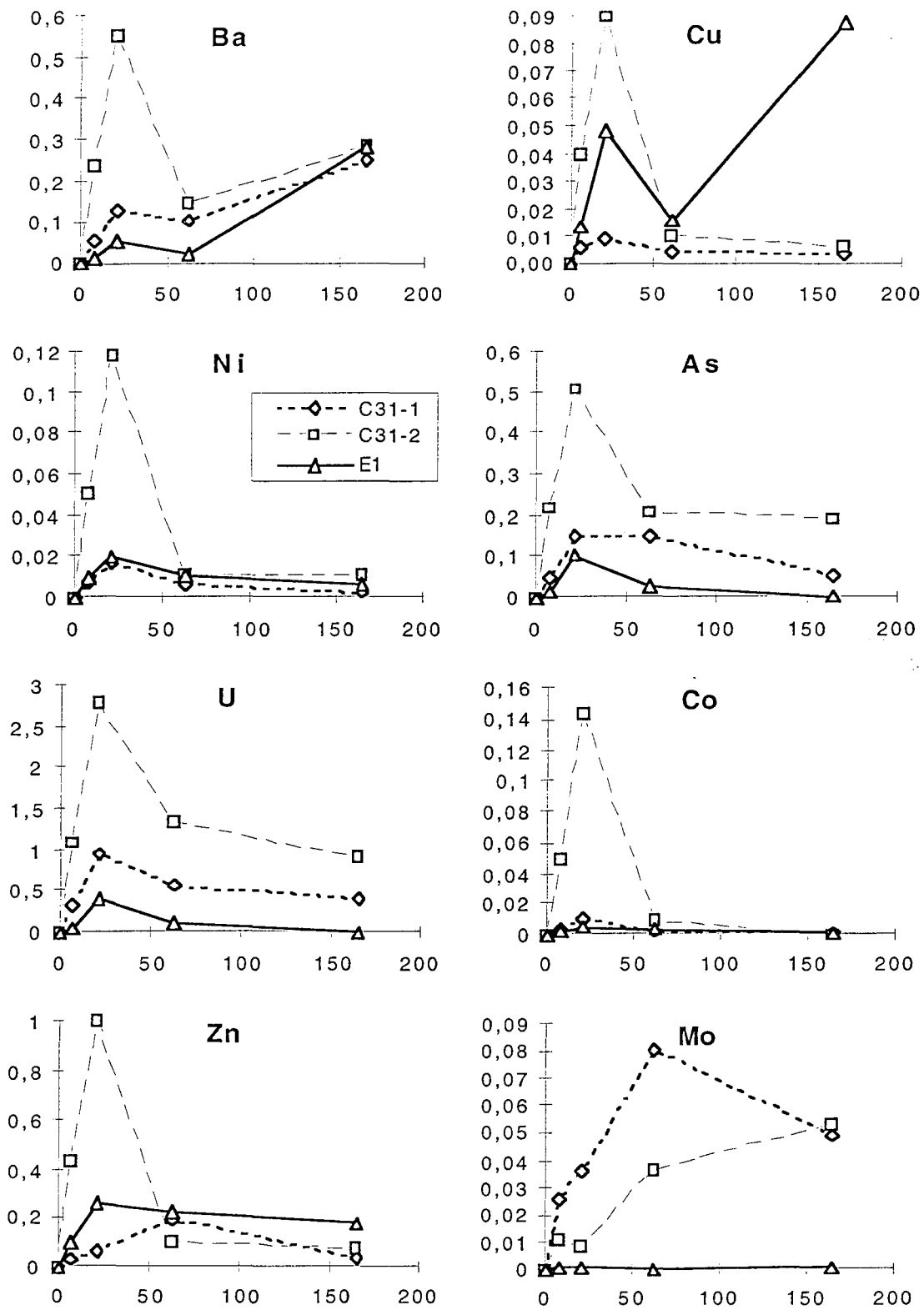


Figure 61: Evolutions des teneurs en éléments en traces (en ppm) dans les solutions expérimentales des réacteurs contenant les échantillons de stériles de l'Ecarpière et de Lodève, en fonction du temps (en jours).

## Ecarpière

L'ensemble des expériences permet de distinguer deux cas principaux de variations des quantités élémentaires libérées lors de l'interaction des stériles avec l'eau.

- des courbes typiques de cinétique d'ordre 1, avec augmentation rapide de la concentration lors des premières semaines, puis ralentissement progressif tendant vers une stabilisation de la concentration en solution, typique de l'équilibre avec les phases solides et réglées par les différents produits de solubilité des minéraux. Si les minéraux ont une cinétique de dissolution rapide, les expériences sur 162 jours ont permis quasiment d'atteindre ce palier de solubilité (cas du gypse contrôlant Ca et  $\text{SO}_4$ ). Si les minéraux ont des cinétiques de dissolution très lentes (silicates par exemple), seule l'augmentation régulière des concentrations est observée. C'est le cas de Si, Na ou K par exemple (Figure 59).
- des mises en solution rapides, suivies d'une décroissance importante vers un palier. Ceci s'explique par une mise en solution rapide de minéraux très solubles (sulfates, carbonates), puis par une précipitation de phases nouvelles, ou une adsorption des éléments libérés sur les phases de grande surface spécifique (smectites, hydroxydes de fer).

Ce phénomène est bien visible ici, à l'Ecarpière, car l'échantillon est très riche en smectite. Cette adsorption ne concerne que les éléments métalliques (U, Ni, Fe,...), et As (Figure 61 et Figure 59).

## Lodève

Comme pour L'Ecarpière, les deux expériences sur les stériles de Lodève montrent principalement:

- des courbes typiques de cinétique d'ordre 1, avec augmentation rapide de la concentration lors des premières semaines, puis ralentissement progressif tendant vers une stabilisation de la concentration en solution, typique de l'équilibre avec les phases solides et réglées par les différents produits de solubilité des minéraux (Ca,  $\text{SO}_4$ ,...-Figure 59 et Figure 60-).
- des mises en solutions rapides, suivies d'une décroissance importante vers un palier. Ceci s'explique par une mise en solution rapide de minéraux très solubles (sulfates, carbonates),

puis par une précipitation de phases néoformées, ou une adsorption des éléments libérés sur les phases de grande surface spécifique (probablement les hydroxydes de fer). Cette adsorption ne concerne que certains éléments surtout métalliques (U, Fe...), et As (Figure 59 et Figure 61).

Les corrélations binaires entre éléments seront examinées ultérieurement avec celles obtenues par simulations numériques (p. 229).

#### ***D. Simulations et interprétations thermodynamiques des interactions fluides-minéraux dans les verses à stérile***

##### **1. Calculs de spéciation-saturation**

Les analyses chimiques (tableau sur les fluides du site et les fluides expérimentaux en annexe 2 p.273) ont été traitées grâce au code de calcul EQ3/6. A partir de l'analyse complète (pH, Eh, Température, teneur en éléments dissous, concentration en anions), EQ3 calcule la spéciation du fluide (spéciation globale et par élément) ainsi que l'état de saturation du fluide vis à vis des phases minérales.

##### ***a) Résultats***

###### **(1) Ecarpière**

###### ***(a) Saturation des fluides des verses***

Les résultats des calculs de spéciation-saturation fournissent de longues listes de minéraux saturés et surtout sursaturés vis à vis des fluides concernés. Seules les phases les plus caractéristiques du système étudié ont été représentées dans les diagrammes (Figure 62). Les phases principales constituant les verses (quartz, feldspath-K, muscovite...) ne sont pas représentées dans les diagrammes et sont pour la plupart à saturation. La

contribution de ces phases à la chimie des fluides percolants est moins importante que celle des phases minérales néoformées dans les verses qui ont un taux de dissolution plus élevé à température ambiante. Par exemple, les teneurs en silice des fluides révèlent systématiquement une sursaturation importante vis à vis du quartz et des autres espèces cristallisées de la silice. Les fluides sont en général saturés ou proches de la saturation vis à vis de la silice amorphe, minéral qui semble le mieux rendre compte des teneurs en silice mesurées dans les fluides à 25°C.

La composition des fluides semble surtout contrôlée par la nature des phases néoformées dans les verses (Figure 62), les rapports entre ions semblent en effet contrôlés par la dissolution des phases néoformées dont les cinétiques de dissolution-précipitation sont rapides à température ambiante (chlorures, sulfates, carbonates), par rapport à celles des silicates de la matrice principale.

La goethite et l'hématite sont saturées vis à vis des fluides prélevés, ainsi que les argiles (forte sursaturation vis à vis des smectites représentées dans le diagramme (Figure 62), en particulier un des pôles argileux (nontronite), et une sursaturation plus modérée vis à vis de l'illite.

Les sulfates sont bien représentés parmi les minéraux à saturation comme par exemple la jarosite dont la présence est probablement liée à la forte teneur en fer des fluides. Cependant la jarosite est rarement observée parmi les paragenèses des verses du site de l'Ecarpière. Tous les fluides sont à l'équilibre avec le gypse qui semble être la phase qui contrôle les teneurs en  $\text{SO}_4$  et Ca des fluides.

La phase uranifère qui a le taux de saturation le plus élevé est la soddyite ( $\log Q/K \approx 5$ ), puis vient ensuite le sulfate d'uranyle hydraté qui est sous-saturé ( $\log Q/K \approx -4$ ). La soddyite est un silicate d'uranium qui n'est pas observé parmi les paragenèses des verses. Les minéraux d'uranium secondaires sont cependant très difficiles à identifier, du fait de leur faible abondance et taille. Les teneurs en uranium mesurées dans les fluides ne sont par ailleurs pas nécessairement contrôlées par des équilibres avec des phases minérales d'uranium, mais par les processus d'adsorption sur des phases minérales à grande surface spécifique.

Les fluides de l'Ecarpière sont dans tous les cas sous-saturés vis à vis de la calcite, ce qui semble logique pour des fluides légèrement acides en contact avec des stériles granitique pauvre en carbonates.

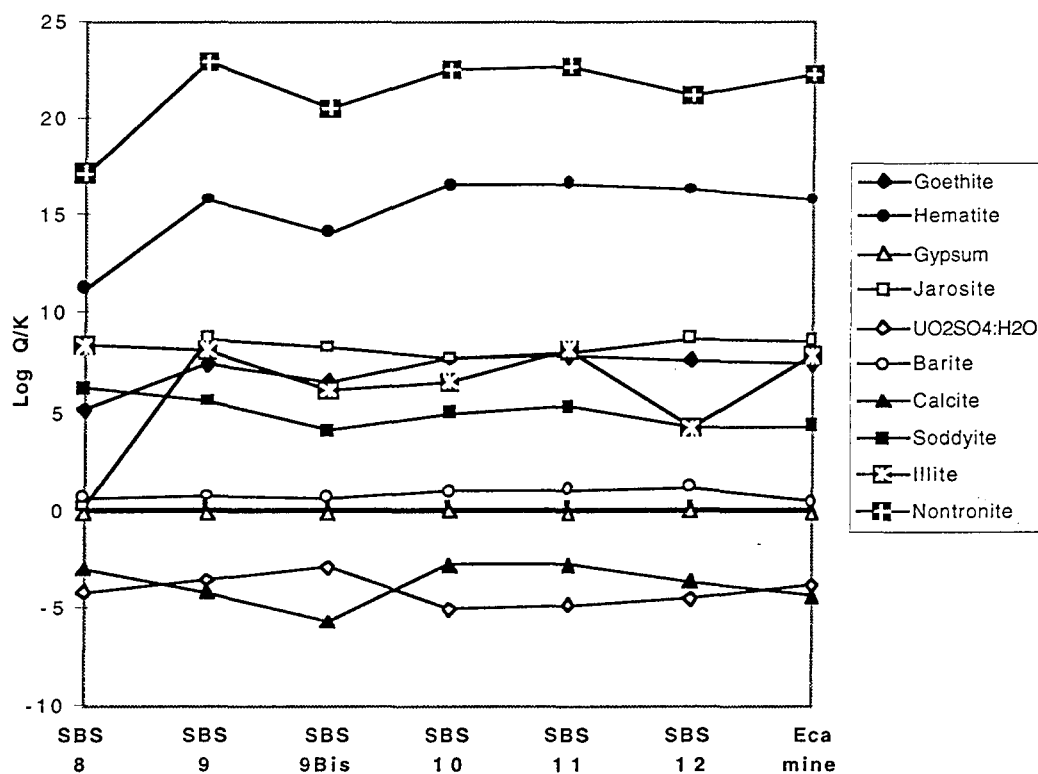


Figure 62: Taux de saturation (log Q/K calculé avec EQ3NR) des fluides échantillonnés sur le site de l'Ecarpière vis à vis d'un groupe de phases minérales sélectionnées.



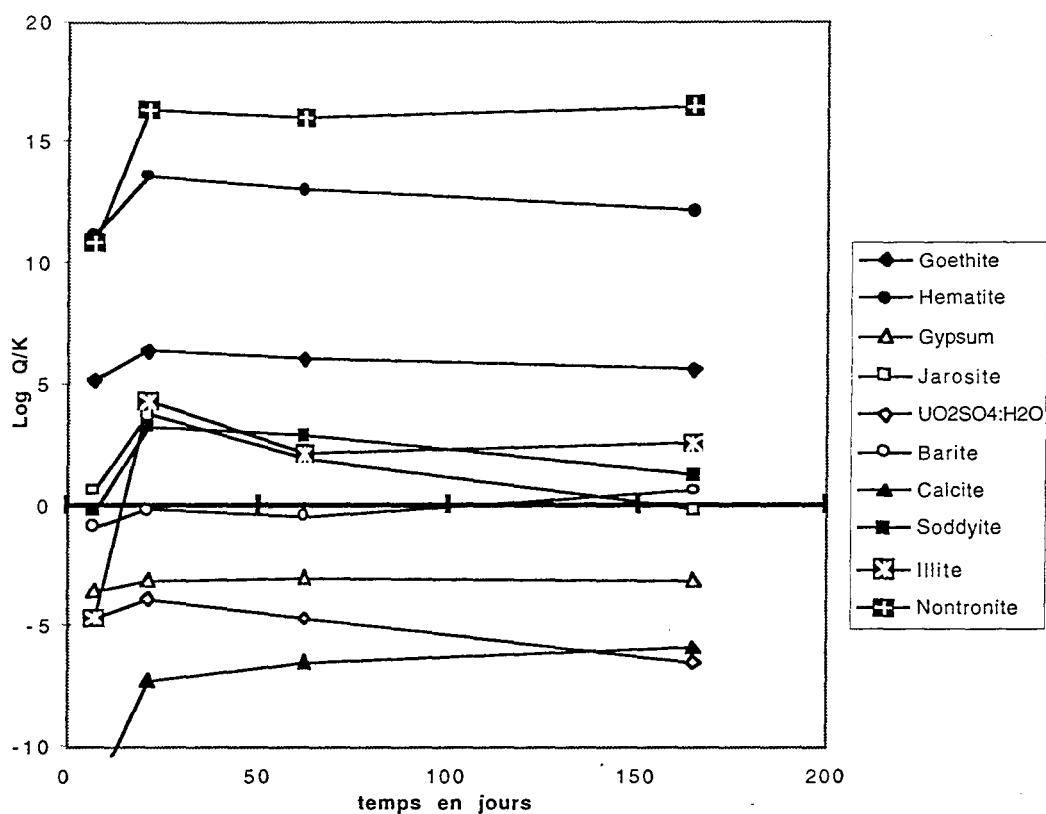


Figure 63: Evolution des Taux de saturation ( $\log Q/K$  calculé avec EQ3NR) du fluide expérimental E1, vis à vis d'un groupe de phases minérales sélectionnées, en fonction du temps.

(b) Saturation du fluide expérimental E1

Il s'agit d'observer la cinétique de saturation du fluide expérimental vis à vis des espèces minérales. Sont représentées dans le diagramme (Figure 63) les mêmes espèces minérales utilisées pour rendre compte de la saturation des fluides prélevés sur le site de l'Ecarpière.

La tendance générale est à une croissance très rapide du rapport  $Q/K$  entre 0 et 21 jours, puis à une diminution pour les phases qui contiennent des éléments dont la mise en solution passe par un pic à 21 jours (comme l'U, Fe, Al... Figure 59 et Figure 61). Les taux de saturation restent plutôt stables entre 21 et 165 jours.

Le taux de saturation du gypse et de la calcite progresse lentement, mais n'atteint toujours pas la saturation au bout de 165 jours. Par contre, la barytine est à saturation ( $\log Q/K=0$ ) à 105 jours d'expérience.

Les valeurs du  $\log Q/K$  calculées par EQ3NR pour le fluide expérimental sont inférieures à celles calculées pour les fluides des verses. Ceci s'explique en partie par le fait que les concentrations obtenues expérimentalement sont toujours inférieures à celles des fluides des verses.

L'allure des courbes de saturation des espèces minérales déterminantes des stériles utilisées dans l'expérience est comparable à celle obtenues pour les éléments en solution, libérés par les phases les plus solubles (Figure 59, Figure 60 et Figure 61). La différence significative entre les saturations du fluide expérimental et celles des fluides des verses réside dans la non saturation du gypse pour le fluide expérimental.

(c) *Spéciation calculée de l'uranium des fluides des verses*

L'uranium est un élément dont le contrôle est particulièrement important pour l'environnement du site. Sa présence résulte de la dissolution de phases minérales d'altération des minerais pauvres lors de l'interaction eau / stériles. Un premier type d'histogramme à barres cumulées montre les proportions relatives d'espèces de l'élément en solution, un second type, à barres adjacentes, les quantités en solution ( molalité de ces espèces pour chaque échantillon) pour les sept eaux échantillonnées à l'Ecarpière en 1995 (Figure 64).

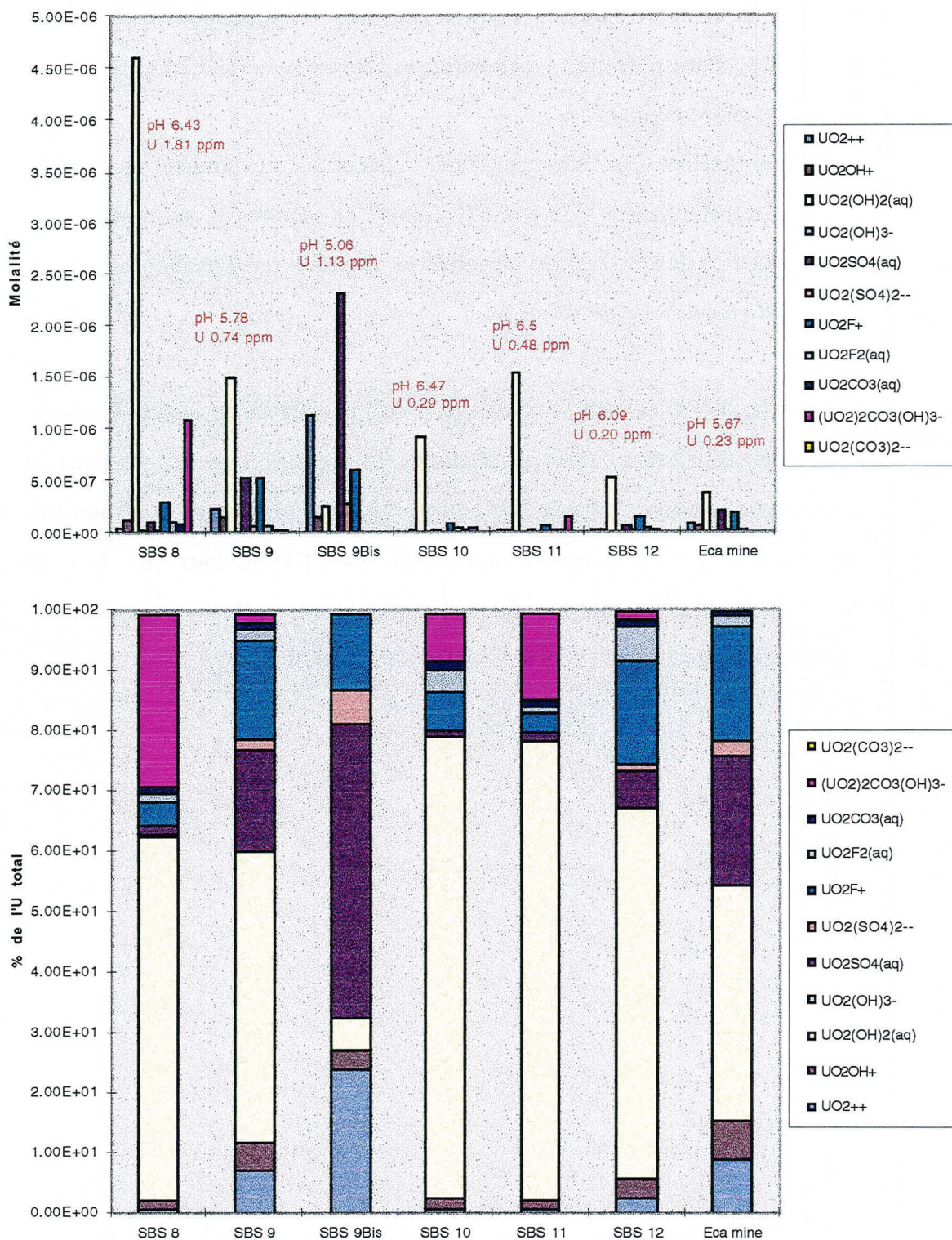
L'espèce prédominante dans la majorité des fluides est  $UO_2(OH)_2(aq)$  sauf pour SBS 9Bis (pH bas le plus bas à 5.06) où l'espèce majoritaire est  $UO_2SO_4(aq)$ .  $UO_2^{++}$  est également présent en proportion non négligeable dans les fluides SBS 9Bis, SBS 9 et Eca mine (pH au dessous de 6).

Tous les fluides comportent entre 3 et 15% de  $UO_2F^+$ , plus une petite proportion de  $UO_2F_2(aq)$  associée.

La présence de complexes d'uranium carbonatés dans les spéciations calculées est contrôlée par la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique. Les complexes formés sont  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  pour les pH supérieurs à 6.

SBS9 et Eca mine ont deux "signatures" très voisines qui s'expliquent par des pH presque identiques (respectivement 5.78 et 5.67). La  $f\text{O}_2$  ne semble pas avoir un impact important sur la spéciation de l'U dans les domaines de variation caractéristiques entre les conditions des galeries de mines et de verses.

La spéciation de l'U dépend principalement de l'abondance de ligands (sulfates, carbonates...) et du pH dans le cas de ce type de fluide. La spéciation est surtout fonction du pH et des ligands en solution. Le fluide SBS 9Bis (pH le plus bas) a une spéciation très différente des autres fluides (l'espèce majoritaire est  $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  au lieu de  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ ). SBS 9 et Eca mine (pH voisins) montrent une spéciation intermédiaire vers le groupe des pH supérieurs à 6 (SBS 8, SBS 10, SBS 11 et SBS 12).

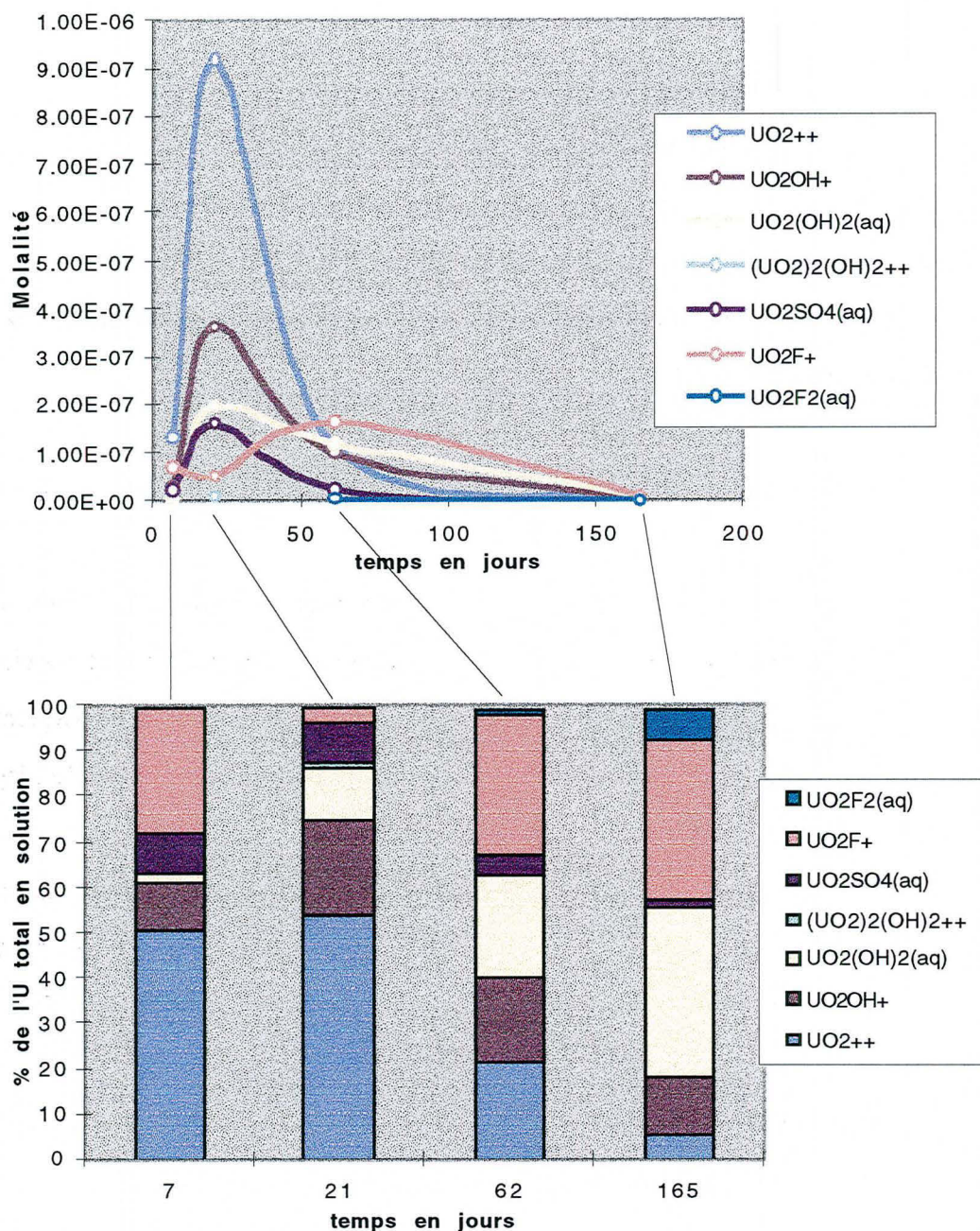


**Figure 64: Spéciations calculées (avec EQ3NR) de l'uranium des fluides échantillonnés sur le site de l'Ecarpière. Représentées en molalité des espèces en solution et en % de l'uranium total en solution.**

(d) *Spéciation calculée de l'uranium du fluide expérimental E1*

Les calculs de spéciation sur le fluide expérimental montrent (Figure 65) que l'espèce majoritaire en début d'expérience (jusqu'à 50 jours) est  $\text{UO}_2^{++}$ , puis la proportion d'hydroxyde d'uranyle augmente progressivement dans le fluide à mesure que la proportion de  $\text{UO}_2^{++}$  décroît. Cette évolution suit l'évolution du pH du fluide (Figure 58) qui a tendance à augmenter lentement (de 4.5 à 7 jours jusqu'à 5.4 à 74 jours), et non l'évolution de la teneur en uranium du fluide (pic à 21 jours).





**Figure 65: Evolution de la spéciation calculée (avec EQ3NR) de l'uranium du fluide expérimental E1 en fonction du temps. Représentées en molalité des espèces en solution et en % de l'uranium total en solution.**

(e) Conclusion

La spéciation de l'uranium en solution est essentiellement fonction du pH quand les ligands sont présents en quantité suffisante. Par exemple,  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$  ne participe pas à

la spéciation de l'uranium pour le fluide expérimental E1 alors que tous les calculs sont exécutés avec la même  $p\text{CO}_2$  atmosphérique (seule source de carbonates dans le système). Ceci est dû au fait que le pH de 6 n'est pas dépassé pour le fluide expérimental.

## (2) Lodève

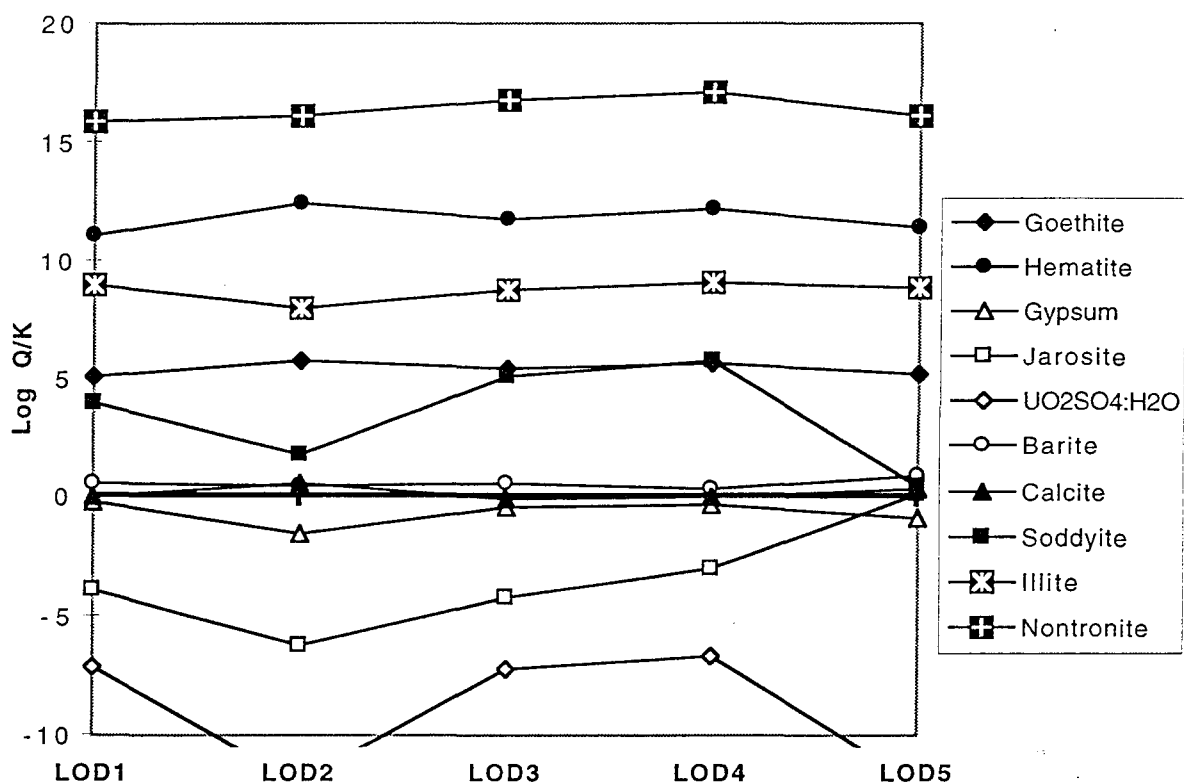
Le traitement de calcul appliqué aux fluides de Lodève est le même que celui appliqué à ceux de l'Ecarpière.

### (a) *Saturation des fluides prélevés sur le site*

Les résultats pour les fluides prélevés sur le site sont représentés en Figure 66. Afin de simplifier la comparaison, les mêmes phases minérales que pour l'Ecarpière sont représentées. Il ne faut pas oublier que les espèces minérales primaires (quartz, feldspath-K, plagioclases...) qui sont en général sursaturés vis à vis du fluide ne sont pas représentées dans le diagramme car leur cinétique de réaction influence peu le système.

Les fluides de Lodève sont à l'équilibre avec la calcite ce qui est satisfaisant pour un milieu carbonaté. Il est par contre plus surprenant de constater que les fluides sont sous-saturés vis à vis de la jarosite qui est observée dans les dépôts néoformés. Les fluides sont également légèrement sous-saturés vis à vis d'un autre sulfate, le gypse. Cette sous-saturation vis à vis des sulfates est la différence principale avec les fluides de l'Ecarpière (sauf la barytine qui reste légèrement saturée dans les fluides de Lodève).

Les indices de saturation des autres phases minérales représentées dans le diagramme restent proches de ceux calculés pour les fluides de l'Ecarpière.



**Figure 66: Taux de saturation (log Q/K calculé avec EQ3NR) des fluides échantillonnés sur le site de Lodève vis à vis d'un groupe de phases minérales sélectionnées.**

(b) *Saturation des Fluides expérimentaux C31-1 et C31-2*

Les solutions expérimentales présentent le même profil de saturation (Figure 67) que les solutions du site, malgré la différence de concentration en éléments (fluides expérimentaux moins concentrés). Les espèces minérales qui contiennent du fer (nontronite, hématite, goethite, jarosite) montrent un pic de saturation à 21 jours qui correspond au pic de teneur en fer à 21 jours dans les fluides expérimentaux. Les solutions expérimentales sont légèrement sous-saturées vis à vis de la calcite, mais la comparaison avec les fluides prélevés sur le site est délicate car les carbonates n'ont pas été dosés dans les fluides expérimentaux (calculs réalisés avec une  $p\text{CO}_2$  atmosphérique). La saturation des solutions expérimentales vis à vis du gypse augmente très lentement mais n'atteint pas la légère sous-saturation des fluides du site vis à vis du gypse. L'équilibre est atteint pour la jarosite uniquement à 21 jours (pic du fer). Les fluides



expérimentaux sont largement sous-saturés vis à vis de  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\log Q/K < -10$ ) alors que LOD1, LOD3 et LOD4 ont un  $\log Q/K$  d'environ -7.

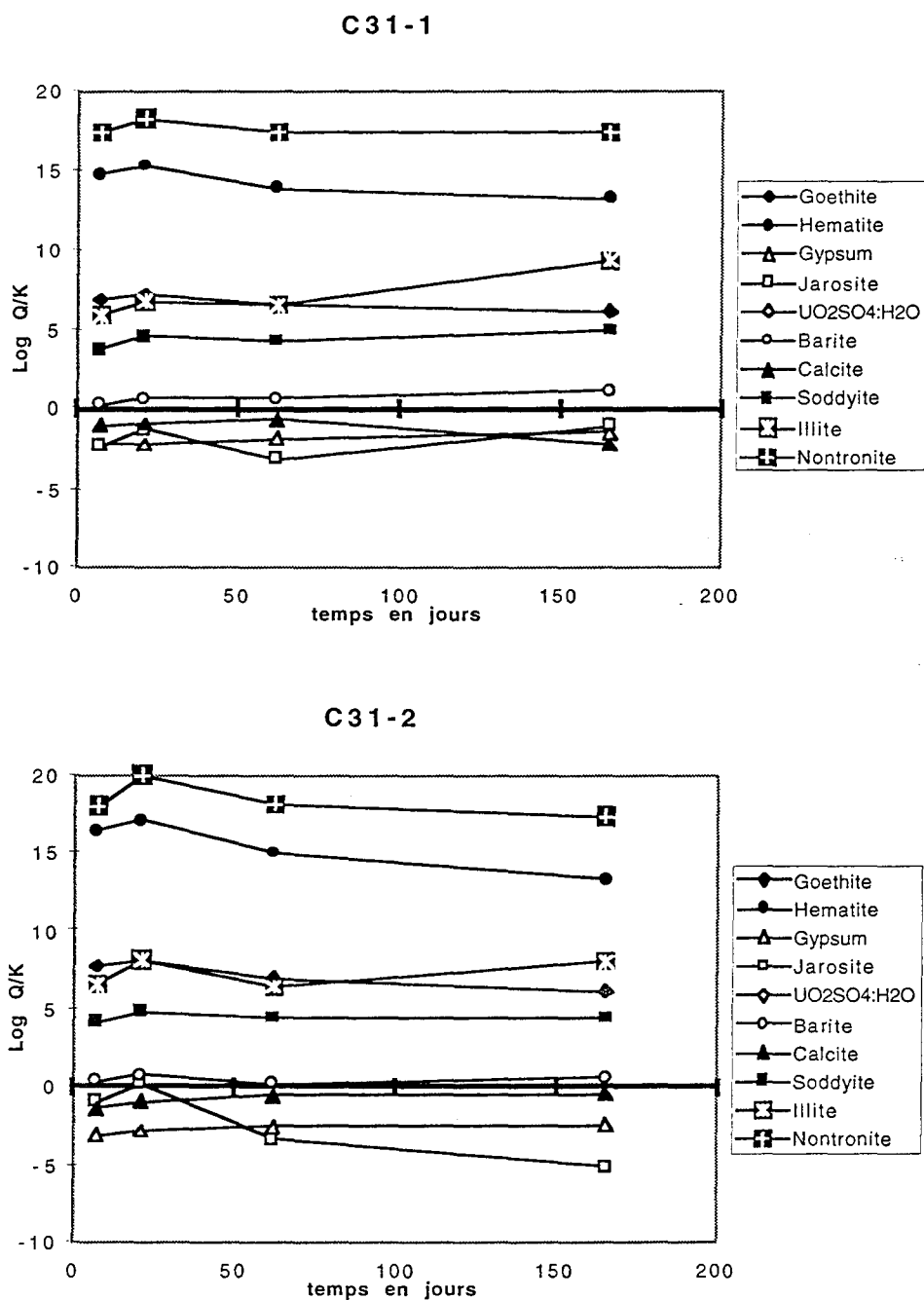


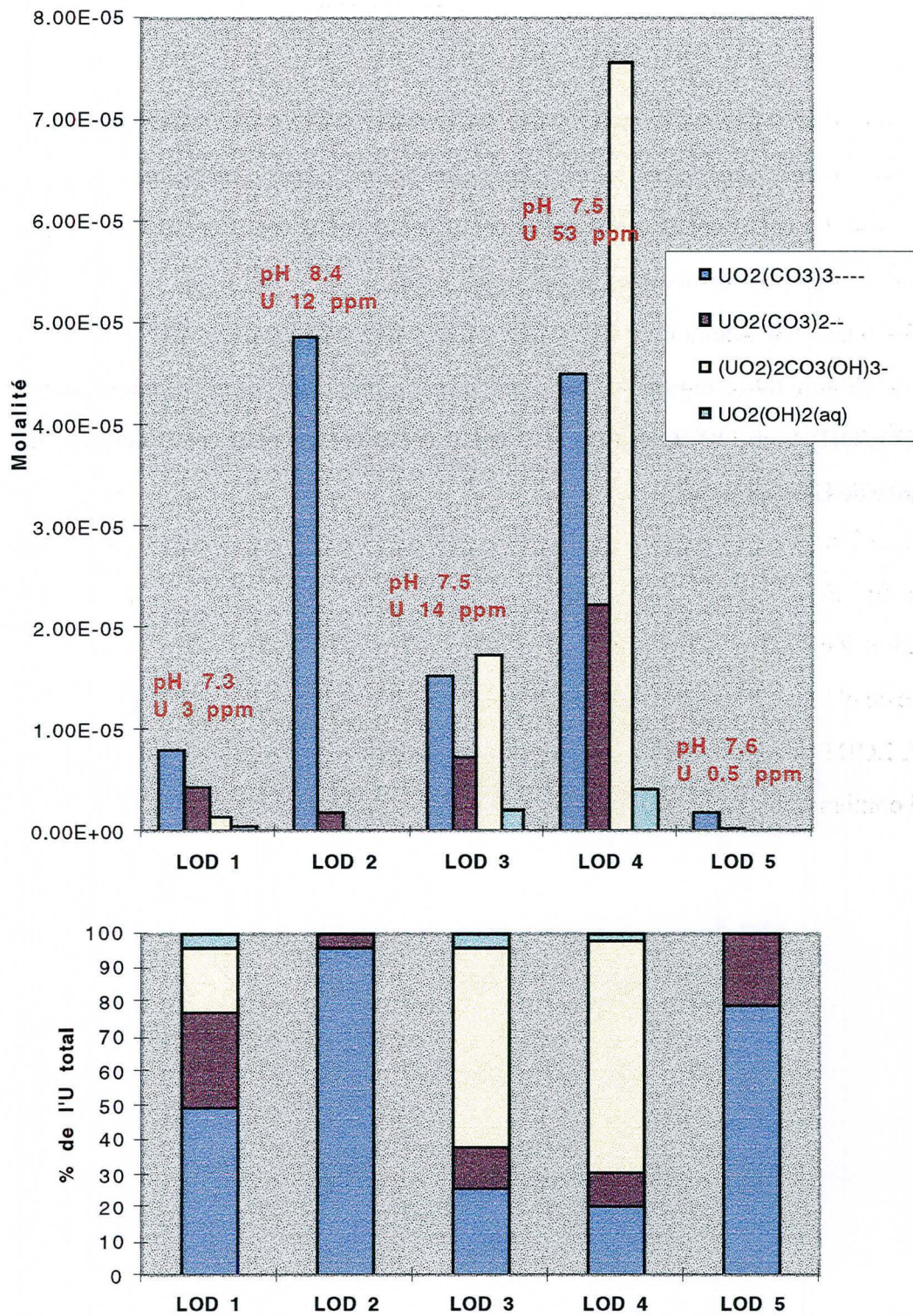
Figure 67: Evolution des Taux de saturation ( $\log Q/K$  calculé avec EQ3NR) des fluides expérimentaux C31-1 et C31-2, vis à vis d'un groupe de phases minérales sélectionnées, en fonction du temps.

(c) *Spéciation calculée de l'uranium des fluides prélevés sur le site*

La Figure 68 montre les résultats de la spéciation de l'uranium pour les échantillons d'eaux de ravinement des stériles.

L'uranium est essentiellement complexé sous forme de carbonates d'uranyle (95% à 100% de l'uranium en solution). LOD1, LOD3 et LOD4 contiennent quelques % d'hydroxyde d'uranium ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ ).

Il peut paraître surprenant que l'uranium de LOD3 et LOD4 se trouve en grande proportion (au moins 60%) sous la forme  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  alors que cette espèce aqueuse n'est pas présente parmi les spéciations calculées pour LOD2 et LOD5. Ces différences dans les spéciations ne s'expliquent pas par des différences de pH comme c'est le cas pour les fluides de l'Ecarpière car LOD3, LOD4 et LOD5 ont presque le même pH (respectivement 7.5, 7.5 et 7.6). Cependant la prédominance de  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  dans le fluide dans cette gamme de pH s'explique par une teneur en carbonates plus faible (Figure 21, p.79). En effet, LOD1, LOD3 et LOD4 contiennent entre 100 et 130 ppm de carbonates alors que LOD2 et LOD5 contiennent 270 et 310 ppm de carbonates.



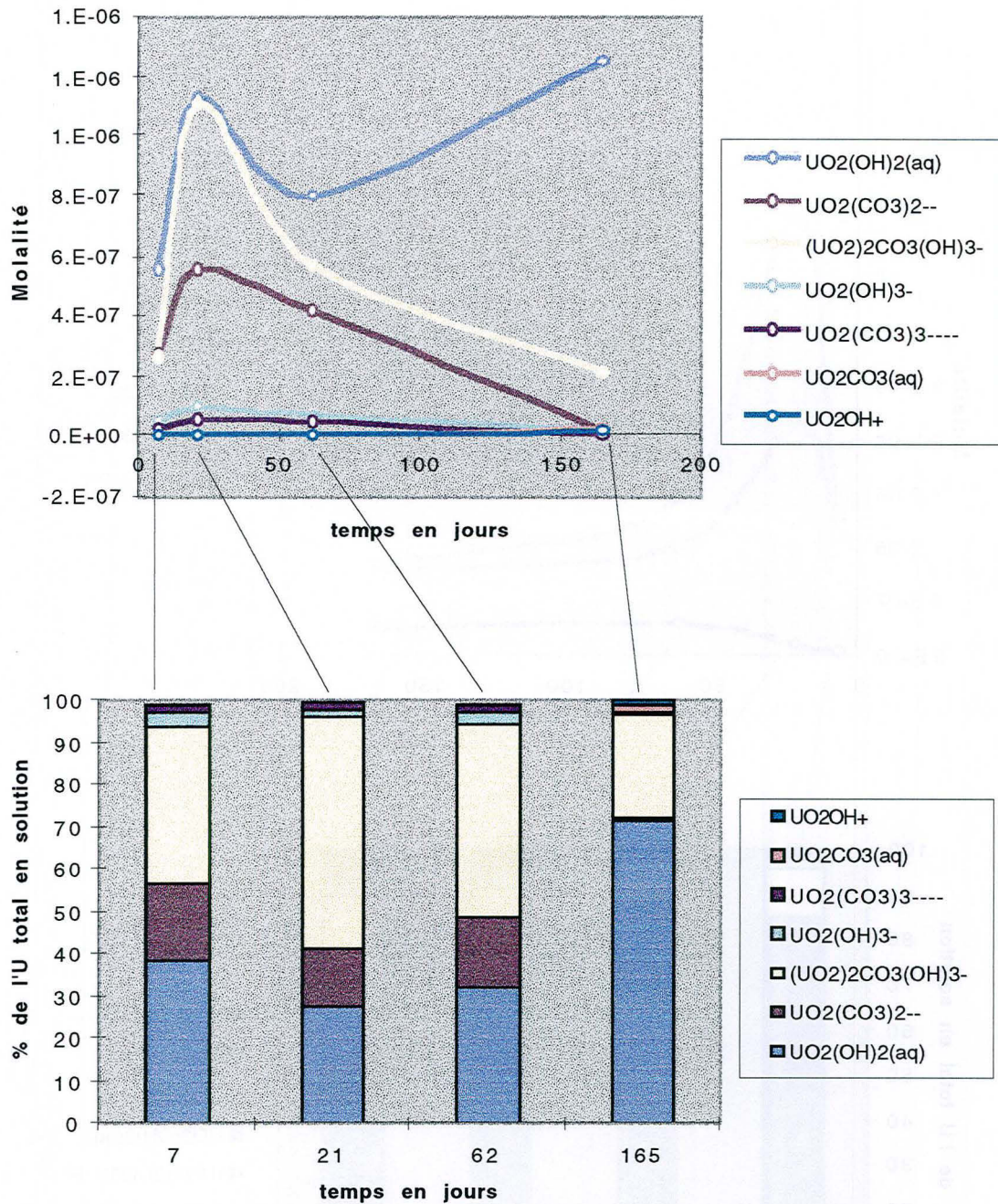
**Figure 68: Spéciations calculées (avec EQ3NR) de l'uranium des fluides échantillonnés sur le site de Lodève. Représentées en molalité des espèces en solution et en % de l'uranium total en solution.**

(d) *Spéciation calculée de l'uranium des fluides expérimentaux C31-1 et C31-2*

Pour la même raison de non dosage des carbonates dans les fluides expérimentaux, la comparaison avec la spéciation des fluides prélevés est délicate (carbonates potentiellement sous-estimés dans les fluides expérimentaux); d'autant plus que les complexes carbonatés d'uranyle sont prépondérants dans le système considéré.

La teneur en uranium de C31-1 est plus élevée que celle de C31-2. Les calculs de spéciation (Figure 69 et Figure 70) montrent que l'uranium est essentiellement sous la forme  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$  en début d'expérience pour terminer par une forte dominance de  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ .





**Figure 69: Evolution de la spéciation calculée (avec EQ3NR) de l'uranium du fluide expérimental C31-1 en fonction du temps. Représentées en molalité des espèces en solution et en % de l'uranium total en solution.**

C31-2 est plutôt dominé en début d'expérience par  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  (Figure 70), puis l'uranium se répartit progressivement entre  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$  et  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .



L'augmentation progressive de la concentration en  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  dans la spéciation calculée s'explique par l'augmentation du pH du fluide (de 7.80 à 8.04).

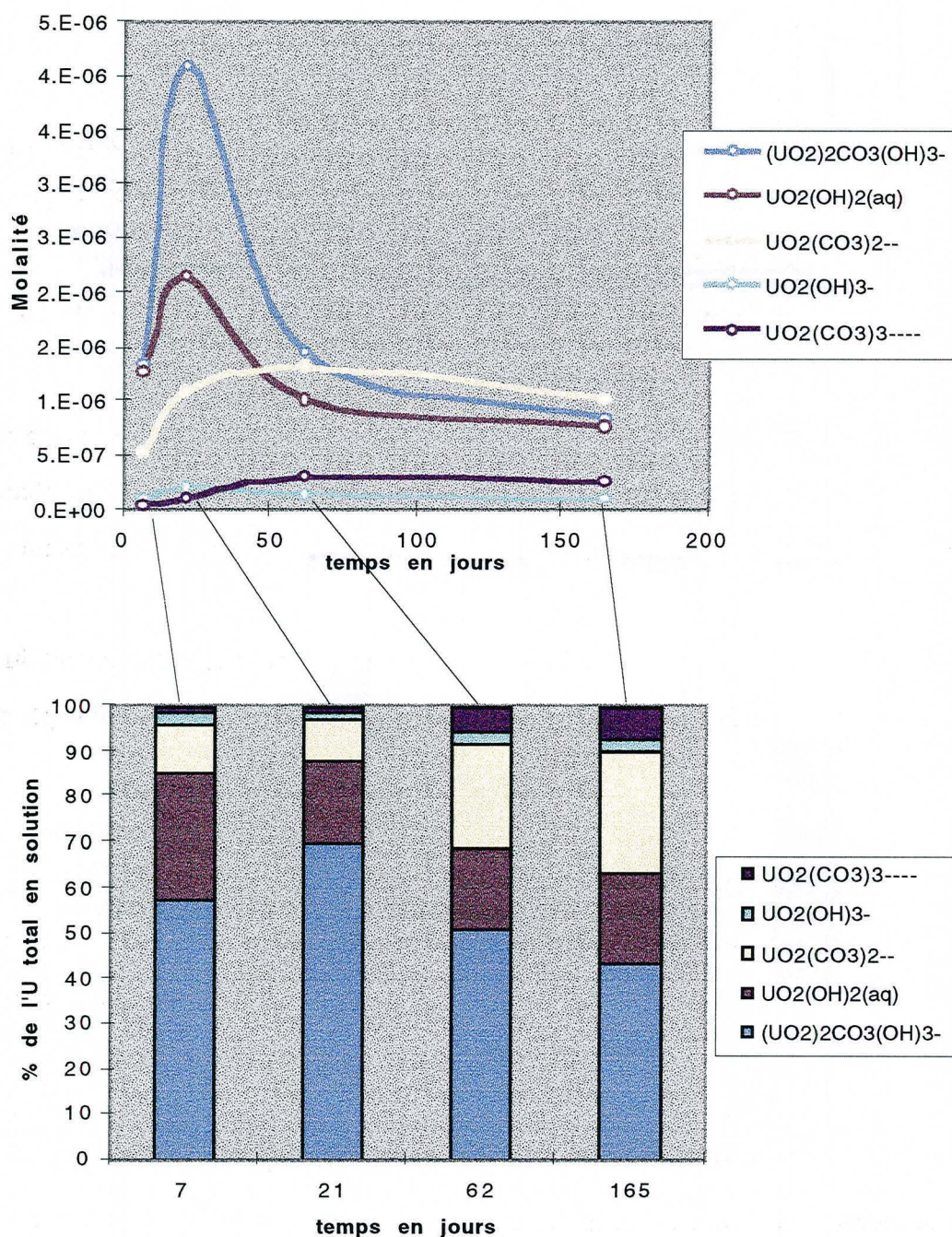


Figure 70: Evolution de la spéciation calculée (avec EQ3NR) de l'uranium du fluide expérimental C31-2 en fonction du temps. Représentées en molarité des espèces en solution et en % de l'uranium total en solution.

## *b) Interprétation*

Le traitement des données chimiques sur les solutions du site de l'Ecarpière montre que les équilibres fluides-minéraux et la composition des fluides sont surtout contrôlés par la nature des phases néoformées depuis l'entreposage des stériles dans les verses, et peu par les phases principales constitutives des granites:

- les rapports entre ions sont contrôlés par la dissolution des phases néoformées (acquisition progressive de teneurs en éléments dont les rapports sont typiques de la phase en cours de dissolution, si la dissolution est congruente, ce qui est généralement le cas). Les sulfates (gypse, sulfates de fer et d'U), les argiles (smectite, illite), la goethite contrôlent l'essentiel de Ca, SO<sub>4</sub>, Fe, Al, Si, U en solution.
- les teneurs maximales sont atteintes lorsque le fluide est sursaturé vis à vis de la phase minérale. Très souvent les teneurs des eaux percolantes sont inférieures à ces valeurs (sous saturation permettant une dissolution potentielle des phases minérales concernées).

La spéciation de l'uranium des fluides de l'Ecarpière dépend essentiellement du pH et de l'abondance des ligands (sulfates, carbonates, fluorures...), mais c'est surtout le pH qui détermine la spéciation .

Pour le site de Lodève, les équilibres fluides-minéraux et la composition des fluides sont contrôlés par la grande abondance des sulfates de fer (Jarosite) dans les stériles résultant probablement de cycles d'hydratation , bio-oxydation, et reprécipitation lors de cycles de déshydratation (climat méditerranéen), à partir d'un stock de sulfures important.

Les fluides prélevés sont presque tous en légère sous-saturation vis à vis de la jarosite (Figure 66) et possèdent donc un potentiel de dissolution de celle-ci.

La spéciation de l'uranium des fluides de Lodève est surtout imposée par le teneur en carbonates (présents en grande quantité dans les pélites) qui en se dissolvant permettent la complexation d'une grande partie de l'uranium des fluides.

## 2. Calculs de chemins réactionnels

La seconde étape de modélisation est la simulation dynamique avec EQ6 où l'on peut simuler l'évolution d'un système (fluide + assemblage minéral, fluide + fluide et fluide seul) sous l'influence de plusieurs paramètres (température, conditions redox, lois de dissolution et précipitation...). De façon pratique, pour l'étude du comportement des verses à stérile, on peut simuler comment se charge un fluide donné qui circule au contact des phases minérales présentes dans la verse et si le fluide peut former de nouvelles phases minérales avec les éléments solubilisés. Lorsque ce type de calcul reproduit correctement les phénomènes actuels, on peut alors envisager de tester l'influence de différents paramètres pouvant éventuellement varier sur les sites étudiés. Il est donc possible de simuler l'évolution des caractères chimiques d'une eau de pluie lors de sa percolation à travers une verse à stérile et simuler ensuite comment le fluide obtenu peut être influencé par la modification des paramètres du système.

### a) *Description des simulations réalisées*

Les simulations réalisées tentent de reproduire l'évolution d'une eau déminéralisée (de pH 5.65, à une température de 11°C) qui interagit avec les phases minérales constitutives des verses à stérile:

- Pour l'Ecarpière: Minéralogie initiale + produits néoformés liés au stockage (gypse, hématite, goethite) + résidus de traitement (composition voisine de la minéralogie initiale) + chlorures (simulant la source additionnelle de chlore liée aux produits de traitement comme le chlorate de soude) + sulfates + hydroxydes de fer.
- Pour Lodève: Minéralogie initiale (stériles francs) + produits néoformés liés au stockage (gypses, jarosite, goethite).

Les systèmes modélisés sont soumis à la  $fO_2$  et la  $pCO_2$  atmosphériques.



Le but des simulations est de reproduire la géochimie des fluides naturels et les paragenèses d'altération observées. Les caractéristiques des simulations présentées dans cette partie sont résumées dans le Tableau 19 (l'Ecarpière) et le Tableau 20 (Lodève).

<i>Phases dissoutes en moles</i>	<i>Eca sim</i> <i>(615.9 gr / 1kg d'eau)</i>	<i>Eca sim 2</i> <i>(623.9 gr / 1kg d'eau)</i>	<i>Eca sim nacl3</i> <i>(617.8 gr / 1kg d'eau)</i>
Quartz	0.2	0.2	0.2
Feldspath-K	0.7	0.7	0.7
Muscovite	0.31	0.31	0.2
Phlogopite	0.2	0.2	0.2
Pyrite	0.05	0.05	0.1
Goethite	0.05	0.05	0.05
Hématite	0.05	0.05	0.05
Gypse	0.15	0.15	0.15
Albite	0.05	0.05	0.15
Halite	----	----	0.2
H2SO4	1.8	1.8	1.8
Contraintes de non formation (la non-précipitation des phases décrites est imposée au système modélisé)	Phases silice cristallisées Feldspath-K Microcline Biotite	Phases silice cristallisées Feldspath-K Microcline Biotite Nontronites Jarosite Hématite Goethite	Phases silice cristallisées Feldspath-K Microcline Biotite Nontronites Jarosite Hématite Goethite Pyrophyllite Clinoptilolite Sanidine

**Tableau 19: Caractéristiques des simulations d'interaction d'une eau déminéralisée avec les stériles miniers de l'Ecarpière. Phases minérales dissoutes et contraintes de non formation imposées au système.**

<i>Phases dissoutes en moles</i>	<i>Lod sim</i> (737.3 gr / 1kg d'eau)	<i>Lod sim2</i> (688.2 gr / 1kg d'eau)	<i>Lod sim nacl</i> (688.2 gr / 1kg d'eau)
Quartz	0.01	0.01	0.01
Feldspath-K	0.7	0.7	0.7
Illite	0.31	0.31	0.31
Kaolinite	0.12	0.12	0.12
Calcite	1.2	1.2	1.2
Pyrite	0.5	0.5	0.5
Goethite	0.1	0.1	0.1
Jarosite	0.1	0.1	0.1
Gypse	0.1	0.1	0.1
Albite	0.7	0.7	0.7
Halite	----	----	0.0005
Contraintes de non formation (la non-précipitation des phases décrites est imposée au système modélisé)	Quartz Trydimite F-K Microcline Nontronite Smectite-di	Quartz Trydimite F-K Microcline Nontronite Smectite-di Hematite Goethite	Quartz Trydimite F-K Microcline Nontronite Smectite-di Hematite Goethite

**Tableau 20: Caractéristiques des simulations d'interaction d'une eau déminéralisée avec les stériles miniers de Lodève. Phases minérales dissoutes et contraintes de non formation imposées au système.**

## *b) Résultats*

### (1) Environnement granitique (Ecarpière)

#### **Eca sim (Figure 71):**

Pour reproduire les pH mesuré in situ (expérimentaux et naturels), il est nécessaire de faire appel à un apport de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> afin de simuler l'apport d'acide produit par l'oxydation bactérienne (pH de 4 en fin de simulation) ou résultant de l'acidité liée à la présence de stériles lixiviés.

Les contraintes de non formation des phases cristallisées de la silice permettent d'obtenir une teneur d'environ 30 ppm en fin de simulation (valeur proche des teneurs mesurées dans les fluides du site (moyenne de 20 ppm)). Cette simulation, dont la teneur en

Ca dans le fluide simulé est contrainte par la saturation du fluide vis à vis du gypse atteinte en fin de simulation, reproduit également assez bien les teneurs en Ca des fluides du site

Par contre, la teneur en Fer dans le système est très faible par rapport aux teneurs mesurées dans les fluides prélevés. C'est la saturation du fluide vis à vis de l'hématite qui impose cette teneur en fluide dans le système modélisé. L'hématite doit être retirée du système pour obtenir une augmentation significative des teneurs, ce qui est plausible car les phases néoformées de fer sont essentiellement des hydroxydes.

La simulation reproduit assez bien les paragenèses observées avec notamment la formation de smectites, de kaolinite, de gypse et d'hématite. Cependant, les teneurs en fer mesurées dans les fluides du site semblent plutôt être à l'origine de la formation de phases minérales moins bien cristallisées que l'hématite (hydroxyde plus ou moins amorphes, goethite). En effet l'hématite observée dans le système est héritée dans les stériles mais ne se forme probablement pas actuellement.

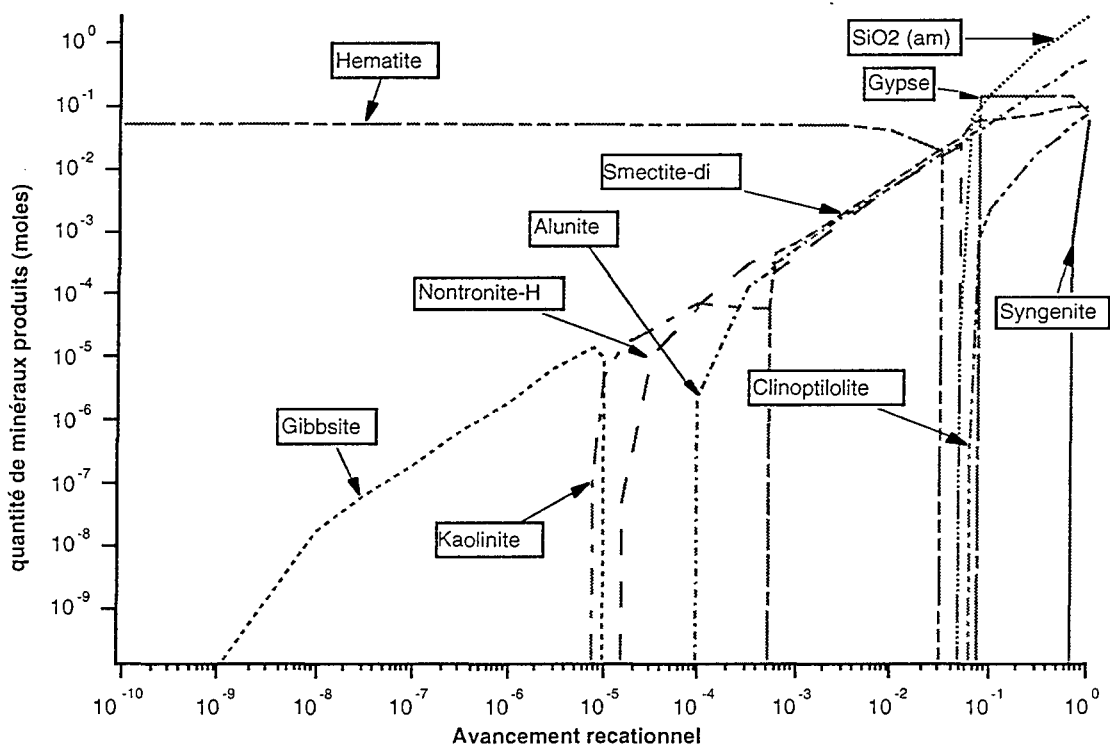
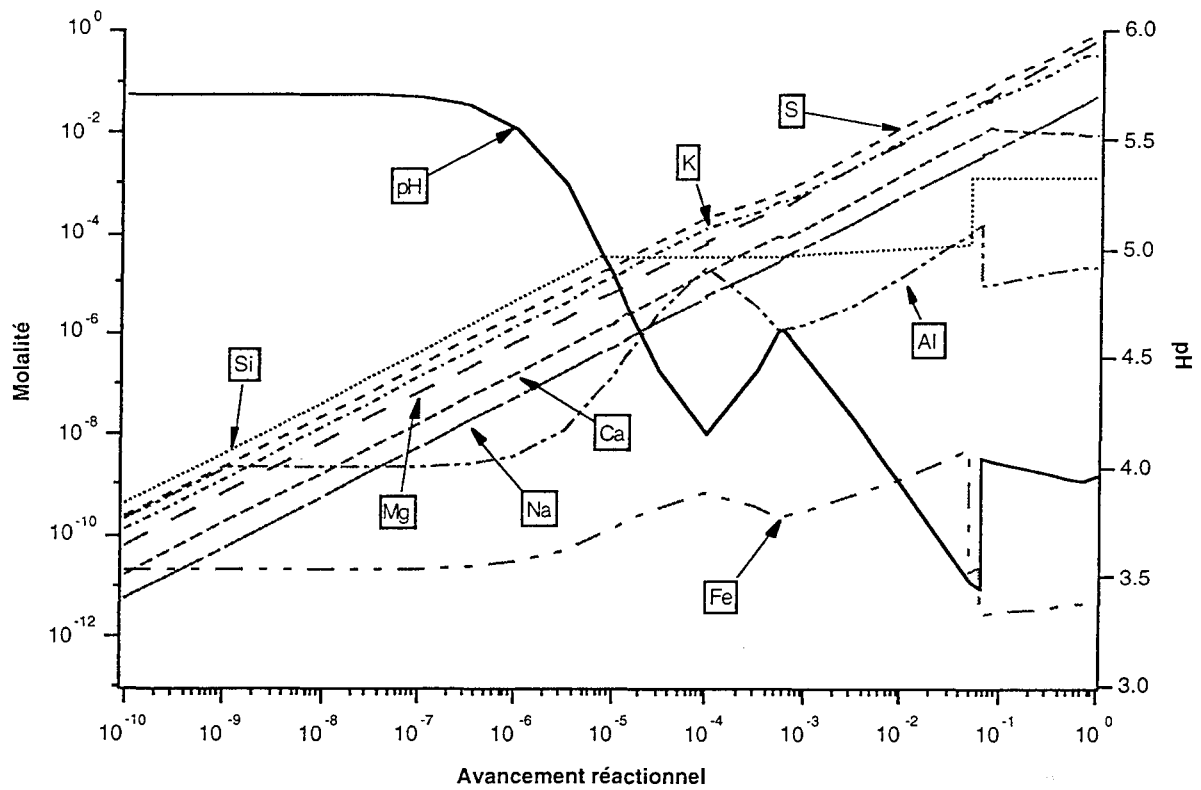


Figure 71: Résultats de la simulation Eca sim. Evolution de la phase fluide et formation-disparition des phases minérales en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la dissolution des phases minérales constitutives du système de départ).

### **Eca sim nacl3 (Figure 72):**

Cette simulation permet d'améliorer l'estimation du pH final de la simulation plus proche des pH des fluides du site et du pH du fluide expérimental.

Par contre, comme pour la simulation Eca sim, la teneur en silice (proche des teneurs mesurées dans les fluides du site) dans le fluide simulé est tamponné par la formation de  $\text{SiO}_2(\text{am})$  dans le système et la teneur en Ca est fixée par la saturation du gypse dans le système.

La différence essentielle entre ces deux simulations est la teneur en fer du fluide ainsi que la teneur en chlorure (non présent dans Eca sim). La teneur en fer calculée dans le fluide en fin de simulation (formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  plutôt que hématite dans Eca sim) reflète mieux celles mesurées dans les fluides du site. Par contre, la teneur en chlorure surestimée en fin de simulation est liée à une dissolution d'une trop grande quantité de NaCl.

En ce qui concerne les phases minérales formées, elles sont identiques dans les deux simulations à l'exception de l'hématite au profit de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui semble contraindre la teneur en fer à une valeur plus réaliste. La silice amorphe se forme plus tôt au cours de la simulation par rapport à Eca sim.

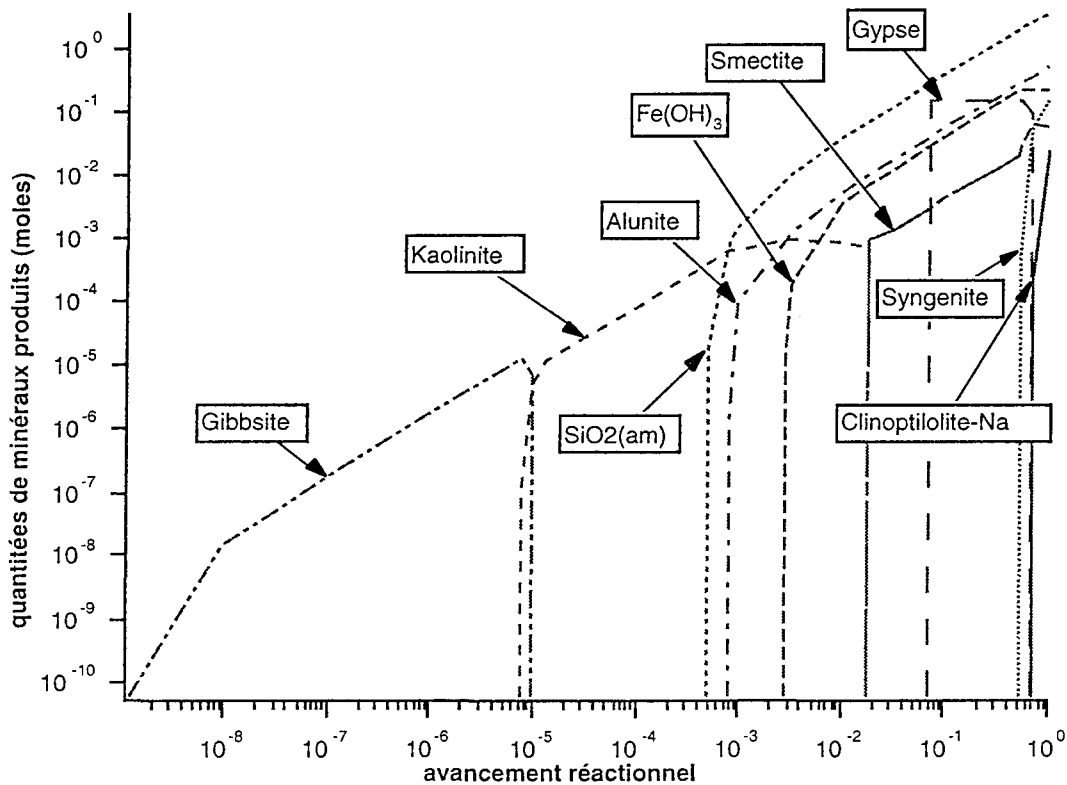
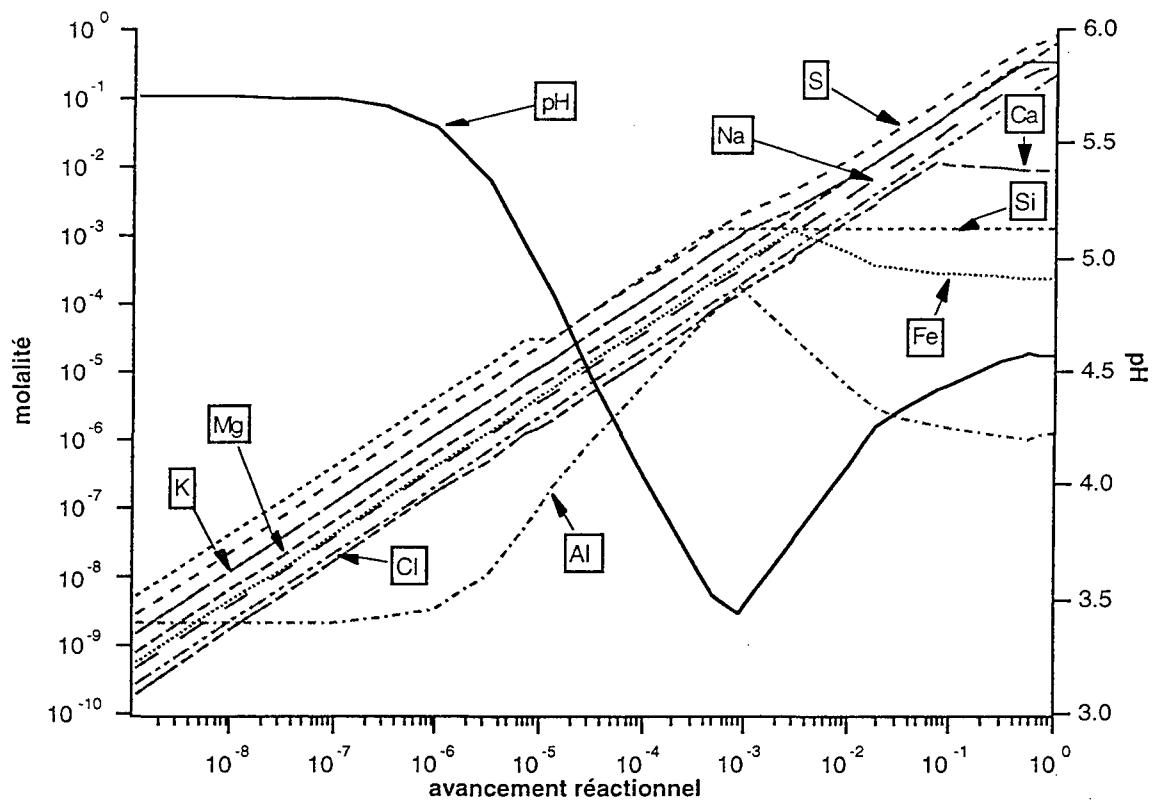


Figure 72: Résultats de la simulation Eca sim nacl3. Evolution de la phase fluide et formation-disparition des phases minérales en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la dissolution des phases minérales constitutives du système de départ).

## (2) Environnement carbonaté (Lodève).

### **Lod sim (Figure 73).**

Le pH calculé dans le système varie entre 6 et 8, et correspond globalement aux pH mesurés in situ (fluides expérimentaux et fluides du site). L'effet tampon des carbonates est assez bien reproduit par les simulations.

La teneur en Si simulée en fin de simulation est voisine de celles mesurées dans les fluides prélevés. Cette teneur est contrainte par la solubilité des phases siliceuses qui se forment au cours de la simulation (Calcédoine).

Le Ca a le même type de comportement simulé en solution que lors de la simulation Eca sim (teneur contrainte par la saturation du gypse dans le système).

La teneur en fer, imposée par la stabilité de l'hématite dans le système, est largement sous-estimée par rapport aux teneurs en fer mesurées dans les fluides du site.

Le Na provient uniquement de la dissolution des plagioclases.

Les phases minérales formées au cours des simulations sont conformes à la paragenèse observée. Le système est saturé vis à vis de la kaolinite, du gypse (malgré la présence de sulfates en quantité), de la dolomite et de la calcite. Il est par contre impossible dans ce cas de former de la jarosite car la teneur en fer imposée par la saturation avec l'hématite est beaucoup trop faible et ne correspond pas aux teneurs mesurées dans les fluides prélevés. Il est probable par ailleurs que la formation de la jarosite dans le système naturel corresponde à des périodes particulières dans les interactions fluide-minéraux dans les verses (déshydratation dans les mois d'été).

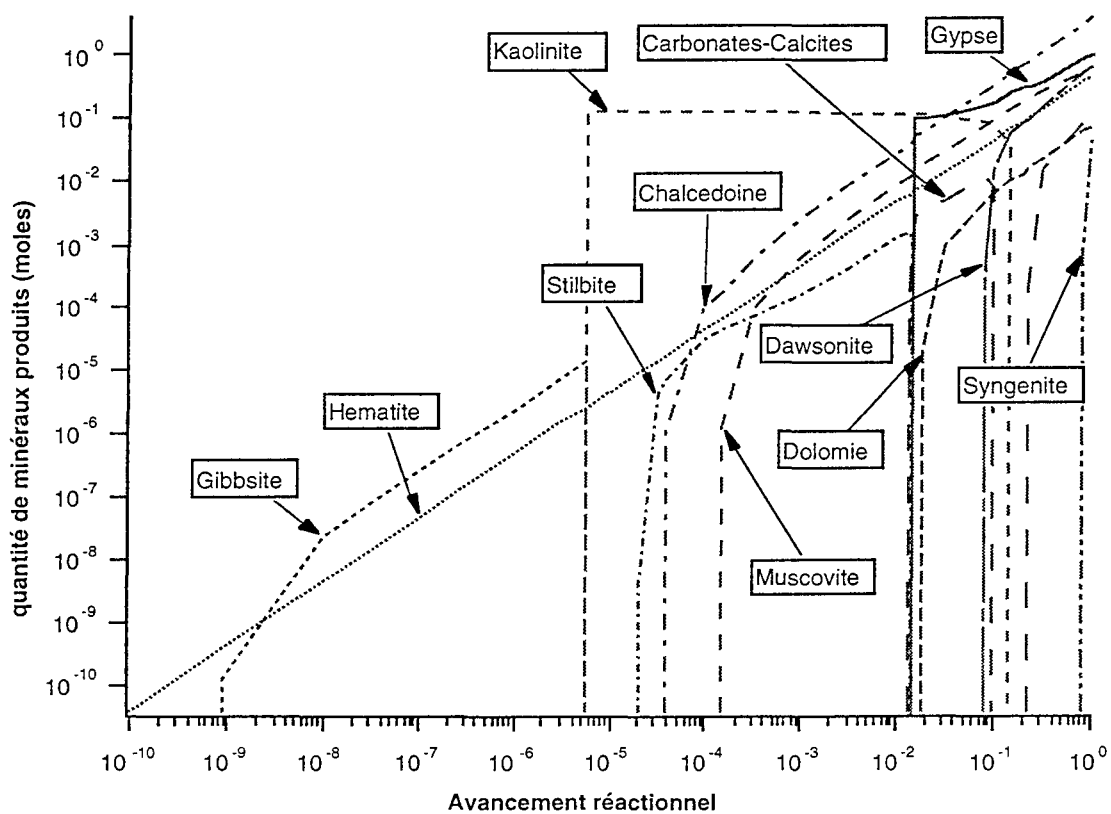
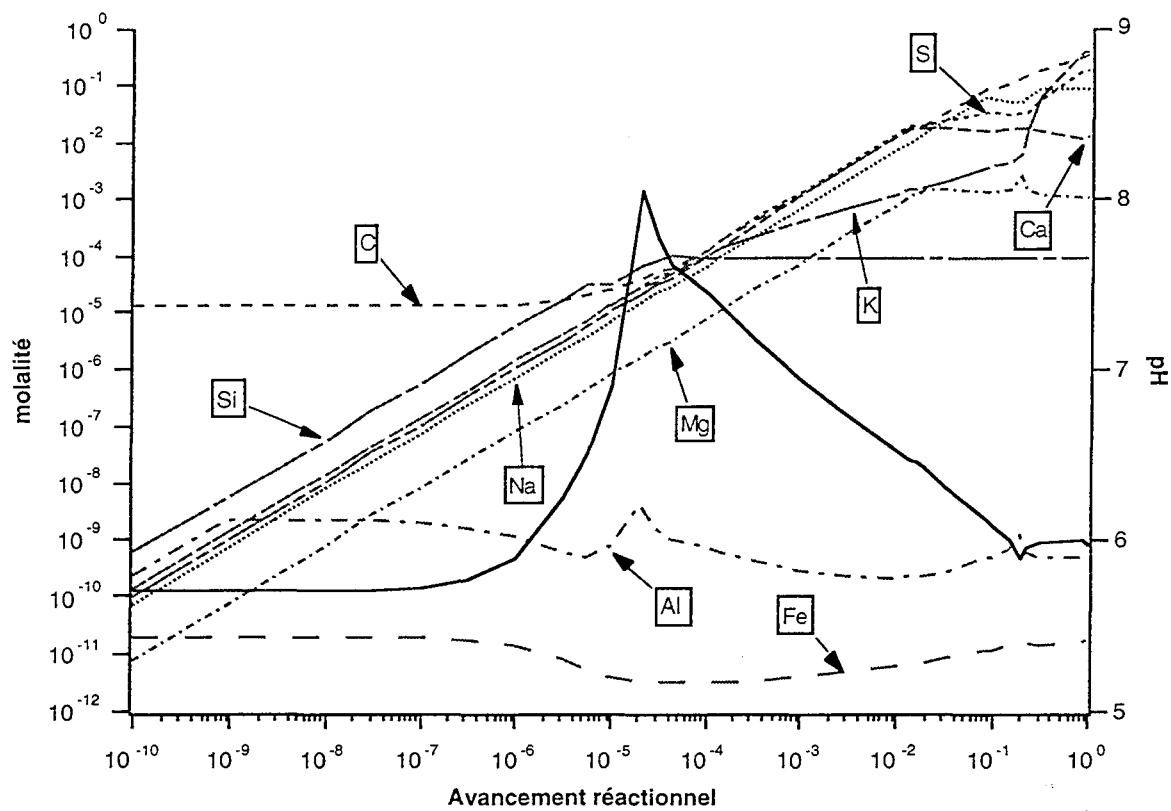


Figure 73: Résultats de la simulation Lod sim. Evolution de la phase fluide et formation-disparition des phases minérales en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la dissolution des phases minérales constitutives du système de départ).



**Lod sim nacl (Figure 73):**

Le pH obtenu en fin de simulation (environ 7) est plus satisfaisant que celui obtenu en fin de Lod sim (environ 6).

La teneur en Mg en fin de simulation est légèrement inférieure à celle de Lod sim et n'atteint pas celle des eaux du site, alors que la teneur en K est un peu mieux estimée mais reste plus élevée que celle des fluides du site.

L'amélioration la plus sensible pour cette simulation est une meilleure reproduction de la teneur en fer de la phase aqueuse, en supprimant au code de calcul la possibilité de former de l'hématite et de la goethite dans le système modélisé.

La teneur en chlorure calculée est aussi relativement satisfaisante en utilisant du NaCl comme seule source.

Les phases néoformées dans le système sont sensiblement identiques à celles de Lod sim, hormis la disparition imposée de l'hématite qui se fait au profit de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et de la jarosite. Ceci est plutôt satisfaisant vis à vis des paragenèses observées sur le site.

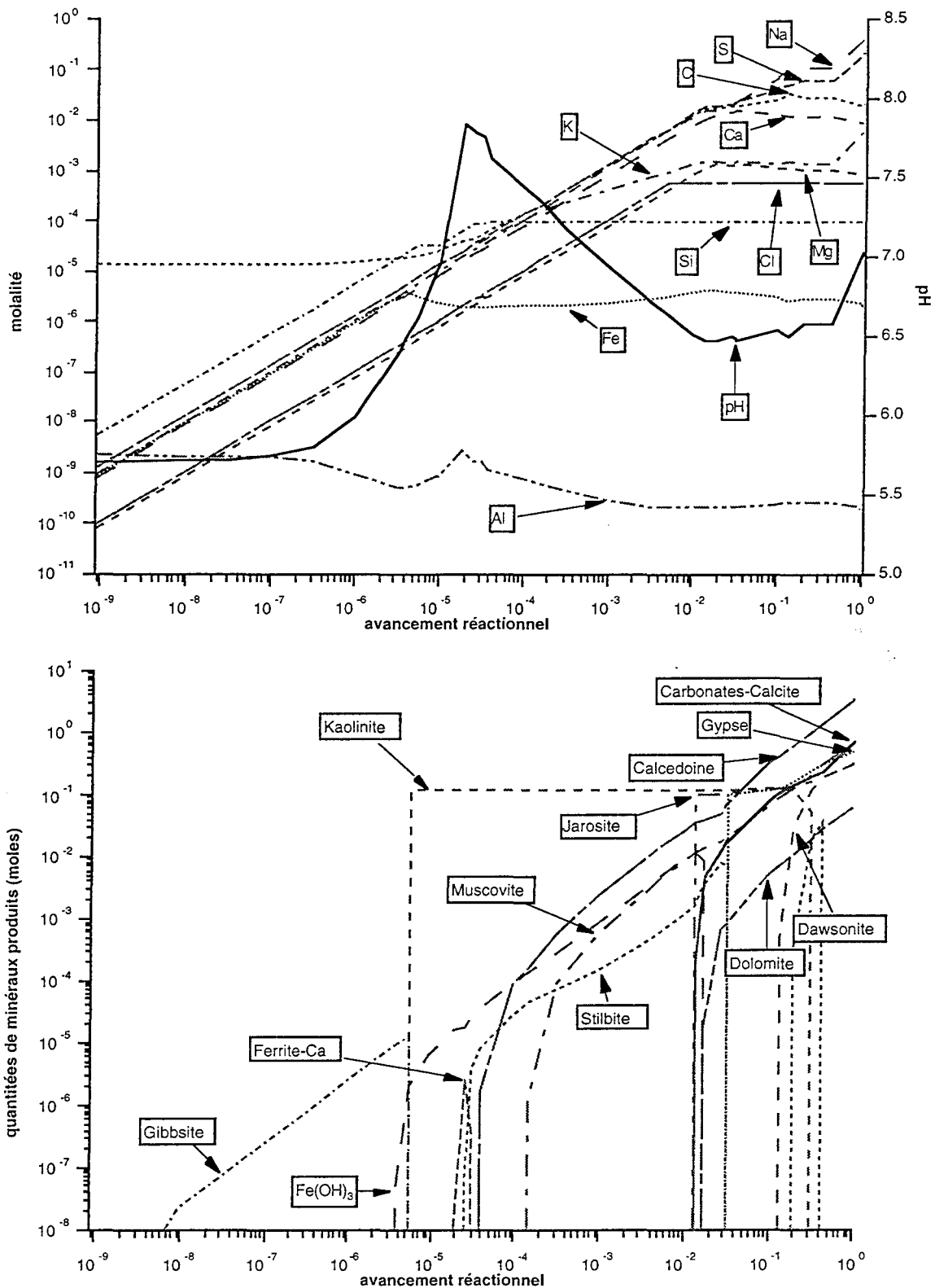


Figure 74: Résultats de la simulation Lod sim nacl. Evolution de la phase fluide et formation-disparition des phases minérales en fonction de l'avancement réactionnel (relatif à la dissolution des phases minérales constitutives du système de départ).

## ***E. Analyses combinées des fluides des sites, des fluides expérimentaux et des fluides simulés***

Les analyses de fluides naturels sont comparées à celles des fluides expérimentaux (en particulier le stade final des expériences), et permettent d'évaluer quelles sont les phases minérales et les processus contrôlant la libération des éléments dans les verses. A cette comparaison s'ajoute celle avec les évolutions de fluides simulés à l'aide d'EQ3/6 afin d'estimer la capacité du code à modéliser la géochimie des fluides naturels et expérimentaux .

La confrontation des résultats pour les teneurs en éléments dissous n'est faite que pour les majeurs car les éléments traces non pas été introduits dans les systèmes modélisés (leur comportement est sensible aux phénomènes de surface qui ne sont pas pris en compte dans le modèle).

### **1. Le pH**

Les pH simulés sont conformes aux pH mesurés. Un ajout de  $H_2SO_4$  est nécessaire pour reproduire l'acidification liée à l'oxydation bactérienne. Par contre, le pouvoir tampon des carbonates du site de Lodève est bien reproduit par les simulations.

### **2. Diagrammes binaires avec les teneurs en éléments majeurs des fluides**

#### ***a) Ecarpière***

La Figure 75 et la Figure 76 présentent deux types de diagrammes en fonction des teneurs en sulfates et en chlorures.

Il apparaît une bonne corrélation entre les simulations (Eca sim, Eca sim2 et Eca sim nacl3), l'expérience et les fluides du site dans le diagramme représentant Ca en fonction de

SO<sub>4</sub>. Les chemins modélisés passe par les deux pôles (expérimental et naturel). Un palier pour la teneur en calcium est atteint; il correspond à la saturation du système vis à vis du gypse (ce phénomène de pallier a été observé dans l'étude des résidus du site- SOMOT 1997). La teneur en Ca est voisine de celle mesurée dans les fluides du site et le chemin des teneurs simulées passe près du groupe des teneurs expérimentales (E1).

Un très bon accord est observé entre les teneurs simulées et les teneurs mesurées sur le diagramme Mg-SO<sub>4</sub>. Mg et SO<sub>4</sub> sont surestimés en fin de simulation mais l'évolution des teneurs du fluide simulé passe parfaitement par les teneurs des fluides expérimentaux (E1) et des fluides du site (à un "zi plus avancé").

Le diagramme Fe-SO<sub>4</sub> révèle que le fer est largement sous-estimé si sa teneur est imposée par l'équilibre avec l'hématite qui est stable dans le système tout au long de la simulation.

La simulation Eca sim2 diffère de Eca sim uniquement par des contraintes de non formation de l'hématite et de la goethite dans le système modélisé. Le chemin modélisé par EQ6 en résultant montre une meilleure estimation de la teneur en fer (teneur imposée par la stabilité de Fe(OH)<sub>3</sub> dans le système modélisé). Cependant, une estimation de la teneur en fer encore plus satisfaisante est obtenue par la simulation Eca sim nacl3 (le chemin modélisé pour le diagramme Fe-SO<sub>4</sub> passe par les deux groupes de points correspondant aux fluides expérimentaux et aux fluides du site). Cette simulation diffère de Eca sim 2 par l'ajout de NaCl dans le système et par une augmentation des quantités de pyrite et d'albite dissoutes et une diminution de la quantité de muscovite dissoute). Ceci permet d'obtenir une bonne corrélation Na-Cl (Figure 76), le chemin modélisé passant par les deux groupes de points (expérimentaux et solutions du site). Mais K reste encore surestimé dans le fluide simulé, ce qui est dû probablement à un taux de dissolution trop élevé des silicates primaires (muscovite, feldspath-K).

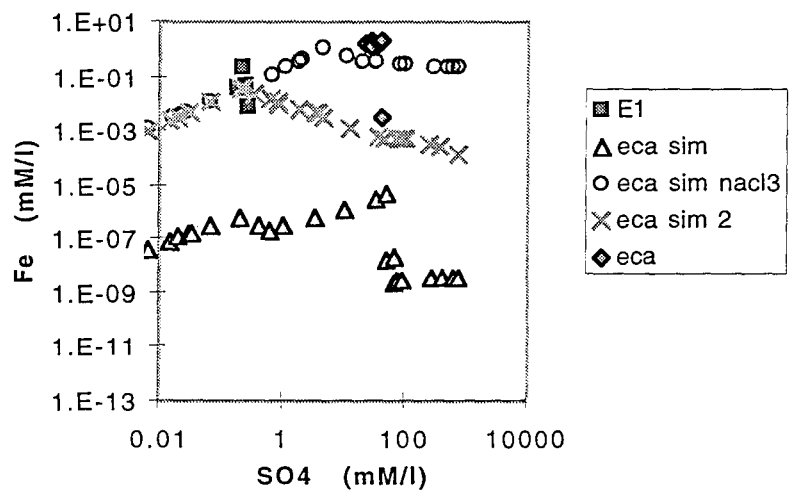
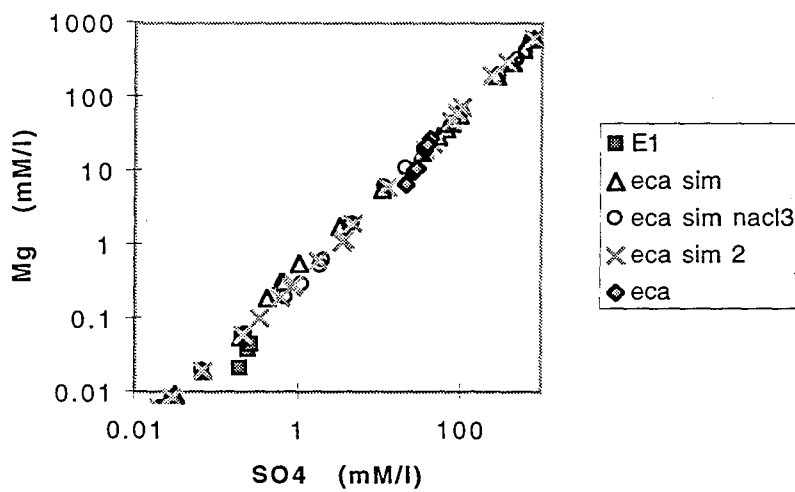
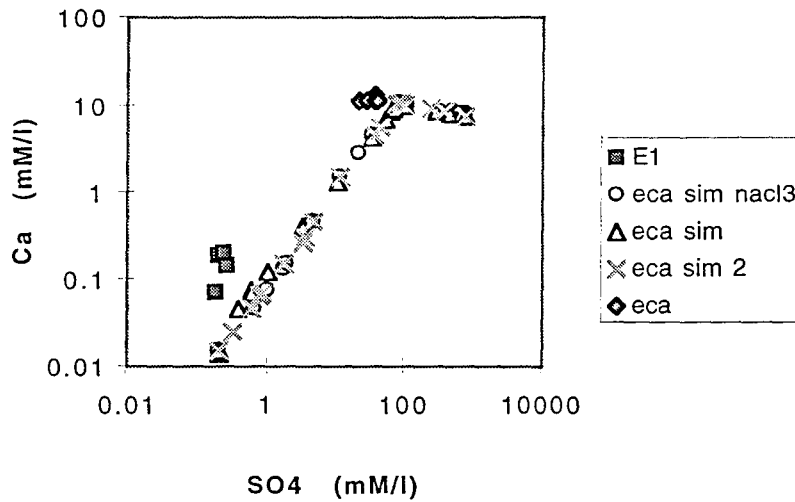
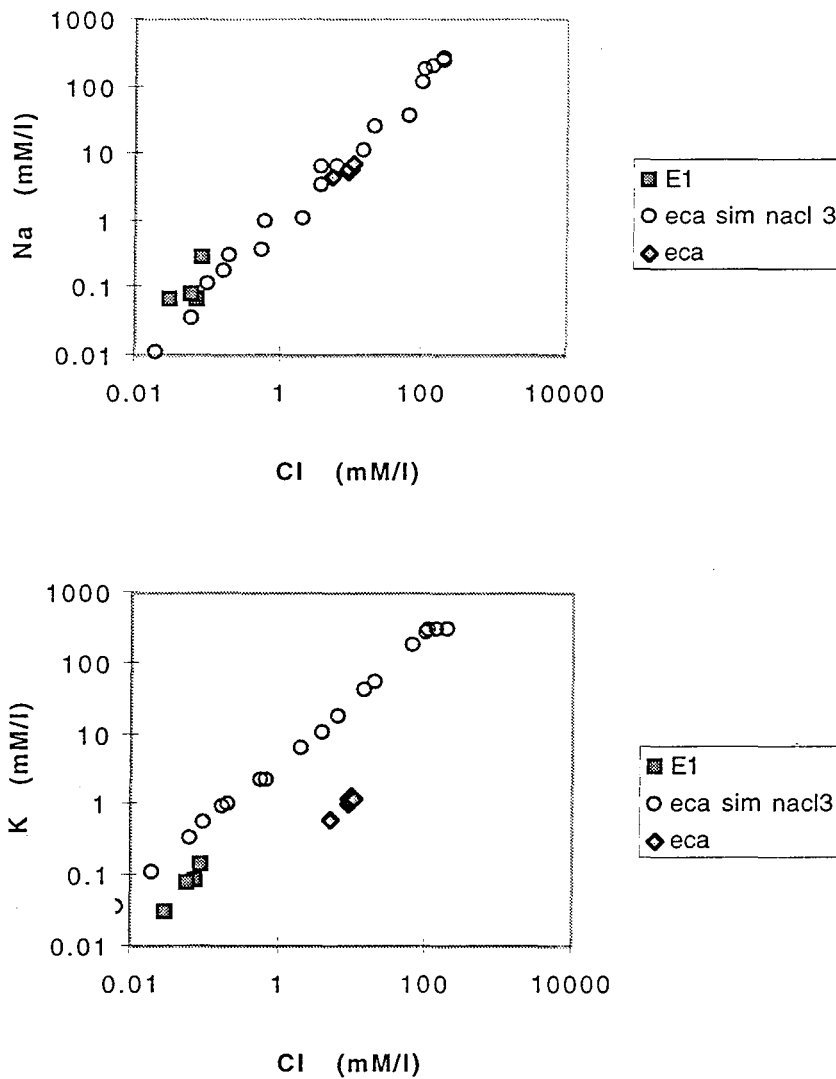


Figure 75: Diagrammes binaires des teneurs en éléments Ca, Mg et Fe en fonction de la teneur en sulfate dans les fluides de l'Ecarpière. eca: fluides prélevés sur le site (SBS9, SBS11,...) - eca sim, eca sim 2, eca sim nacl3: fluides simulés avec EQ6 - E1: fluide expérimental.



**Figure 76: Diagrammes binaires des teneurs en éléments Na et K en fonction de la teneur en chlorure dans les fluides de l'Ecarpière. eca: fluides prélevés sur le site (SBS9, SBS11,...) - eca sim nacl3: fluides simulés avec EQ6 - E1: fluide expérimental.**

*b) Lodève*

Les Figures 77, 78 et 79 représentent trois types de diagrammes binaires en fonction, respectivement, des carbonates, des sulfates et des chlorures.

Le diagramme binaire Mg-CO<sub>3</sub> montre que le Mg est légèrement sous estimé dans le fluide calculé par rapport aux fluides du site. Par contre, les carbonates sont surestimés en fin de simulation. Seule la simulation Lod sim nacl qui diffère de Lod sim2 et Lod sim par l'ajout d'une petite quantité de NaCl dans le système, montre une meilleure reproduction des teneurs en CO<sub>3</sub> des fluides du site en fin de simulation. En ce qui concerne le diagramme Ca-CO<sub>3</sub>, les points du diagramme qui constituent le chemin d'évolution chimique calculé par EQ6, se superposent au nuage de points correspondant aux fluides naturels avant d'atteindre un palier pour la teneur en calcium (solubilité du Gypse atteinte pour une quantité importante de minéraux dissous).

Les chemins d'évolution des fluides calculés du diagramme Ca-SO<sub>4</sub> passent par les points expérimentaux (à un avancement réactionnel correspondant à de faibles quantités de minéraux dissous) et par les points des fluides prélevés sur le site (correspondant à une dissolution simulée plus avancée). Le palier de teneur en Ca (solubilité du gypse) est atteint pour un taux de dissolution important. La teneur en SO<sub>4</sub> est surestimée en fin de simulation par rapport aux teneurs dans les fluides du site. Le diagramme Mg-SO<sub>4</sub> confirme le problème de sous-estimation du Mg dans les fluides calculés déjà révélé par les courbes du diagramme Mg-CO<sub>3</sub>. Cette sous-estimation se vérifie aussi par la comparaison avec les fluides expérimentaux. Comme pour l'Ecarpière, le diagramme Fe-SO<sub>4</sub> montre une sous-estimation importante de la teneur en fer qui est imposée par le produit de solubilité de l'hématite stable dans le système modélisé. La simulation Lod sim2 corrige ce problème en appliquant des contraintes de non formation de l'hématite et de la goethite, ce qui permet une très bonne estimation du fer (teneur dépendante de la formation de Fe(OH)<sub>3</sub> et de jarosite dans le système modélisé).

Lod sim nacl diffère de Lod sim2 par l'ajout d'une petite quantité de NaCl dans le système. Le diagramme Na-Cl montre une bonne corrélation avec les points correspondants aux fluides expérimentaux et aux fluides du site, pour cette simulation, mais le Na est surestimé en fin de simulation. Par contre, la teneur en chlorure est bien estimée, mais K est toujours

surestimé dans le fluide calculé ce qui est dû à une trop grande dissolution des porteurs de K comme le feldspath-K et la muscovite).

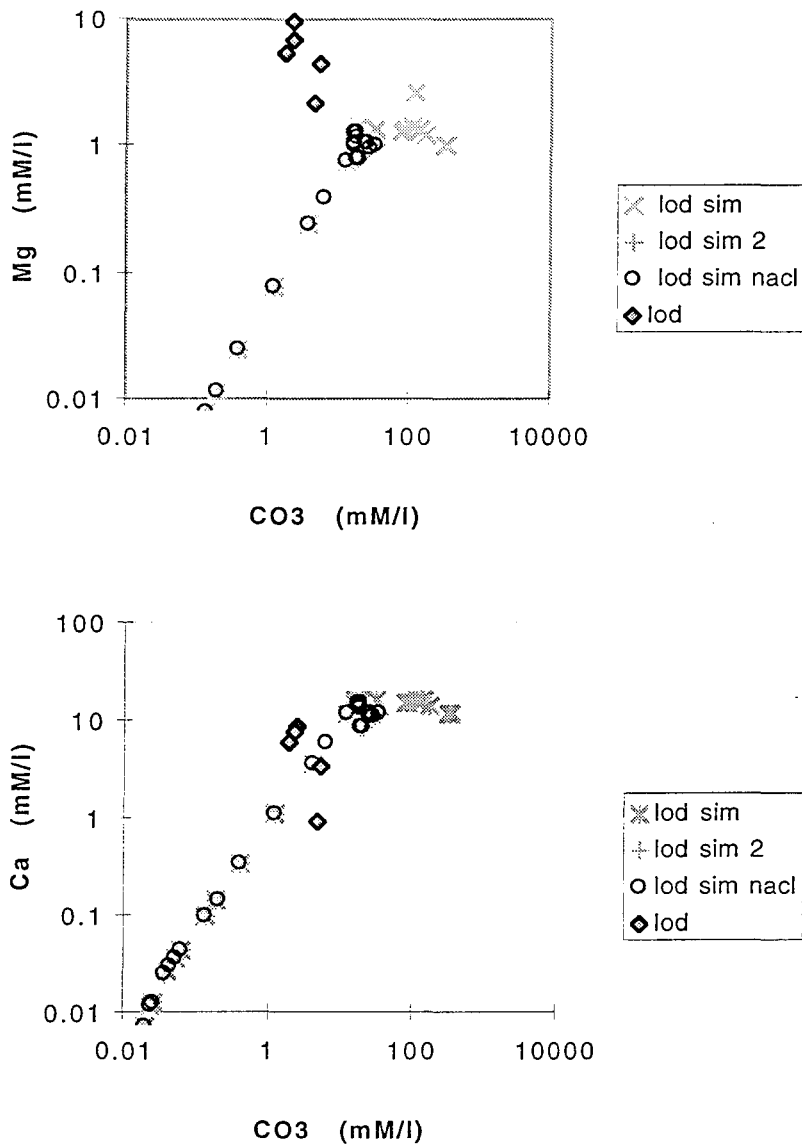


Figure 77: Diagrammes binaires des teneurs en éléments Ca et Mg en fonction de la teneur en carbonate dans les fluides de Lodève. lod: fluides prélevés sur le site (LOD1, LOD2,...) - lod sim, lod sim 2, lod sim nacl: fluides simulés avec EQ6.



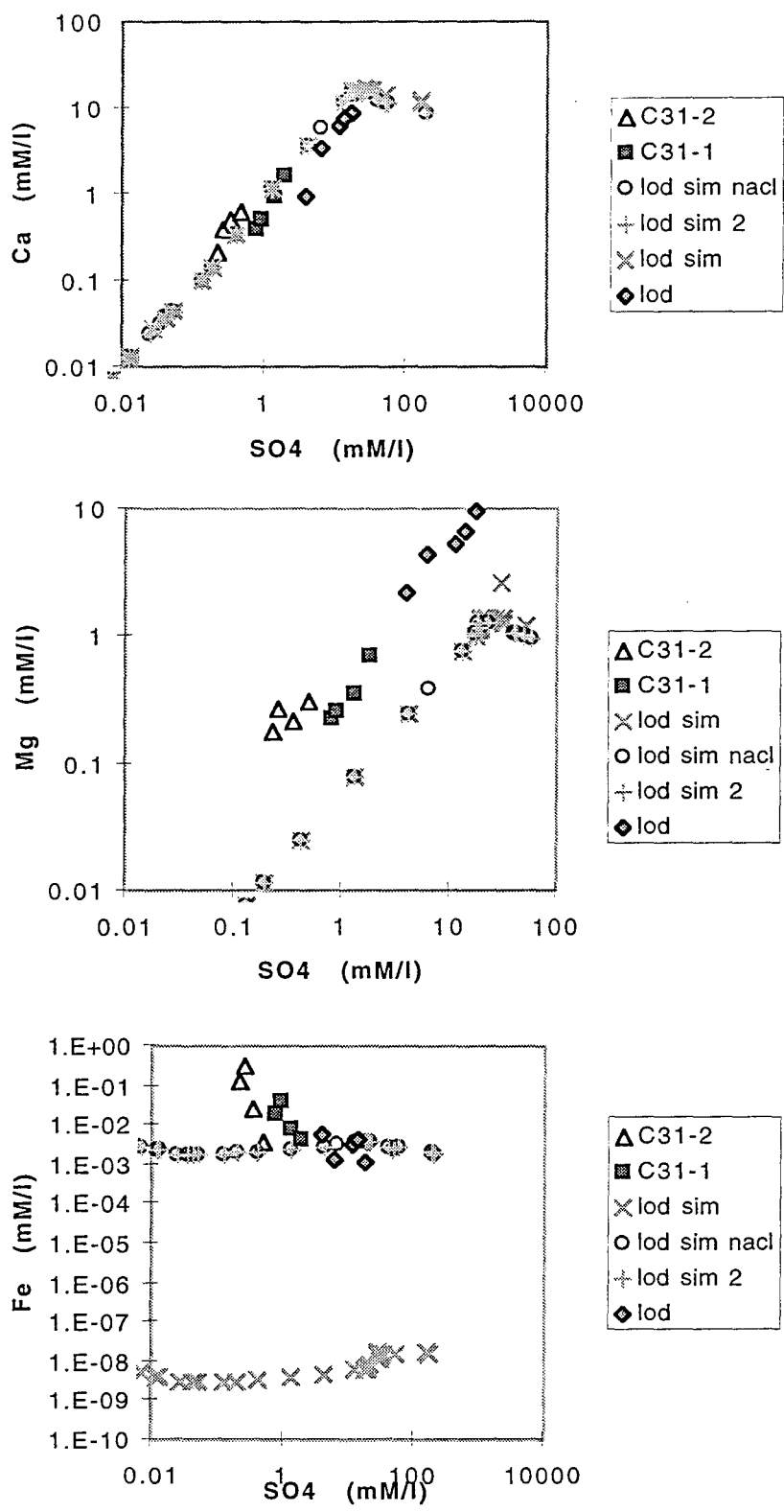


Figure 78: Diagrammes binaires des teneurs en éléments Ca, Mg et Fe en fonction de la teneur en sulfate dans les fluides de Lodève. lod: fluides prélevés sur le site (LOD1, LOD2,...) - lod sim, lod sim 2, lod sim nacl: fluides simulés avec EQ6 - C31-1 et C31-2: fluides expérimentaux.

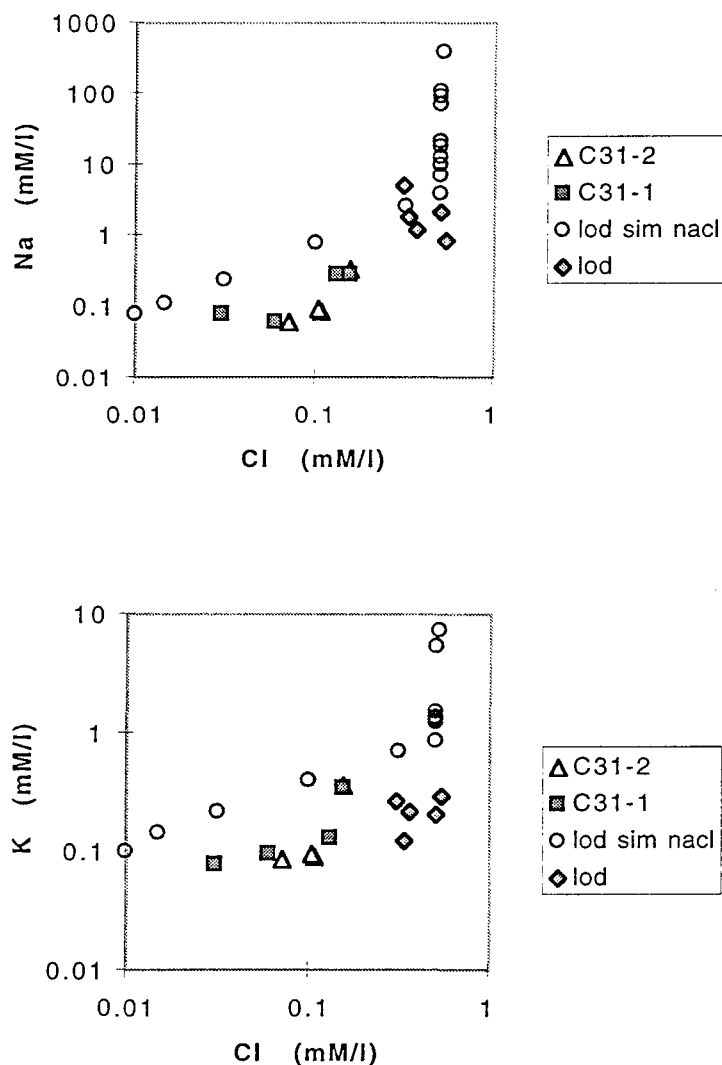


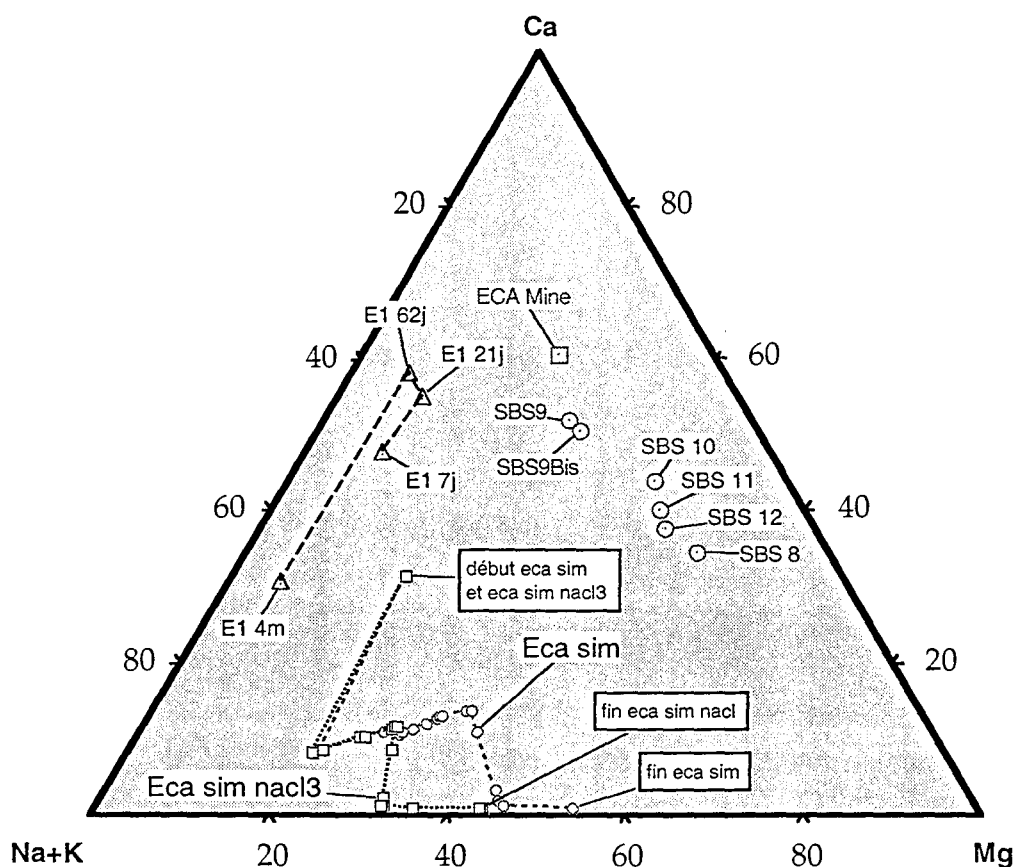
Figure 79: Diagrammes binaires des teneurs en éléments Na et K en fonction de la teneur en chlore dans les fluides de Lodève. lod: fluides prélevés sur le site (LOD1, LOD2,...) - lod sim nacl: fluides simulés avec EQ6 - C31-1 et C31-2: fluides expérimentaux.

### 3. Diagrammes triangulaires avec les éléments majeurs des fluides

#### a) *Ecarpière*

La comparaison entre le fluide modélisé et les points mesurés (expérimentaux et naturels) est très mauvaise (Figure 80). Ceci est essentiellement dû au problème de surestimation des

teneurs en Na et K observé pour les diagrammes binaires. Ceci confirme la nécessité de revoir les taux de dissolutions des silicates primaires sources de potassium (muscovite et feldspath) et source de sodium (albite).

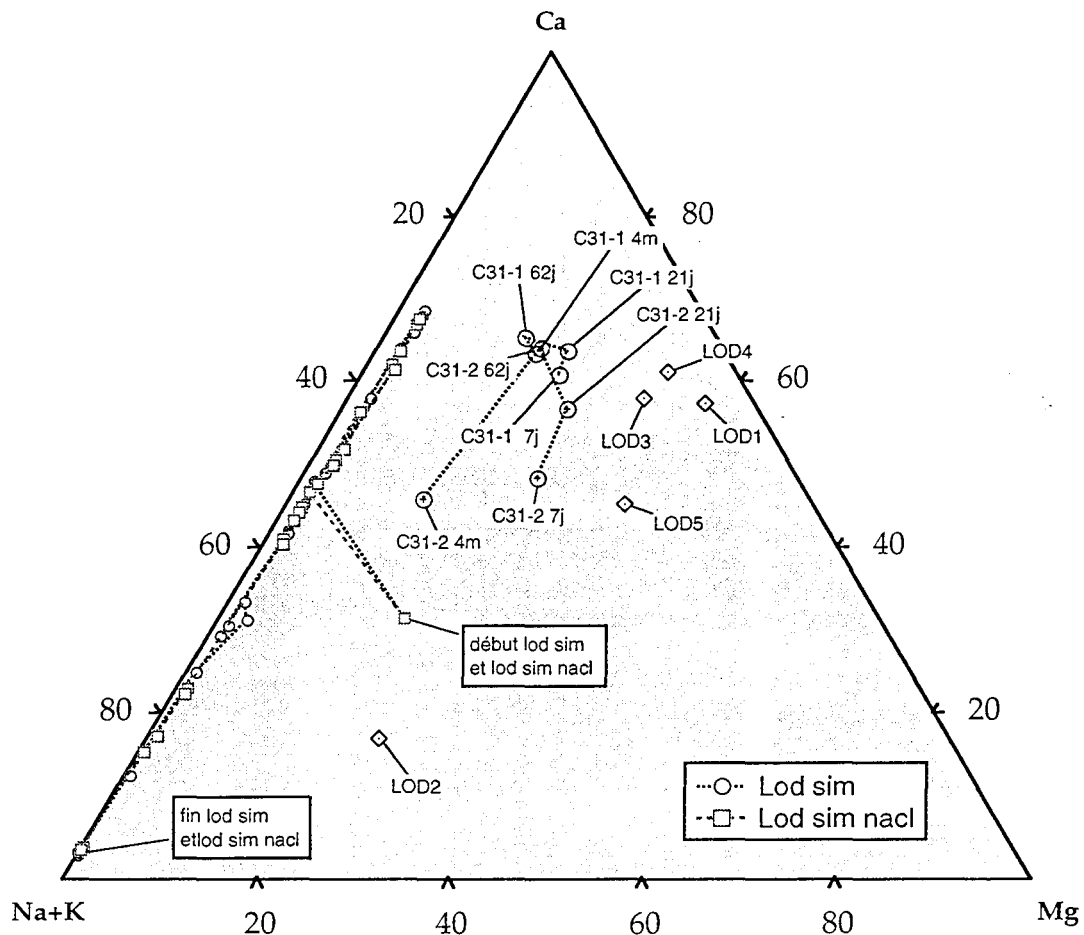


**Figure 80: Diagramme triangulaire Ca-Mg-Na+K où sont représentés les fluides de l'Ecarpière. Fluides prélevés sur le site (SBS9, SBS11,...) - eca sim et eca sim nacl3: fluides simulés avec EQ6 - E1: fluide expérimental.**

*b) Lodève*

Le diagramme Ca-Mg-Na+K (Figure 81) révèle une corrélation assez satisfaisante pour le début de la simulation (peu de dissolution), puis une divergence significative du chemin modélisé à mesure que la dissolution devient importante. Cependant, le problème de sous-

estimation du Mg déjà observé pour les diagrammes binaires apparaît une nouvelle fois tout au long du chemin modélisé. Par contre, la corrélation est plus satisfaisante pour le diagramme  $\text{SO}_4\text{-Cl-HCO}_3$  (Figure 82), où le chemin modélisé tend vers le chimisme des fluides prélevés sur le site.



**Figure 81: Diagramme triangulaire Ca-Mg-Na+K où sont représentés les fluides de Lodève. Fluides prélevés sur le site (LOD1, LOD2,...) - lod sim et lod sim nacl: fluides simulés avec EQ6 - C31-1 et C31-2: fluides expérimentaux.**

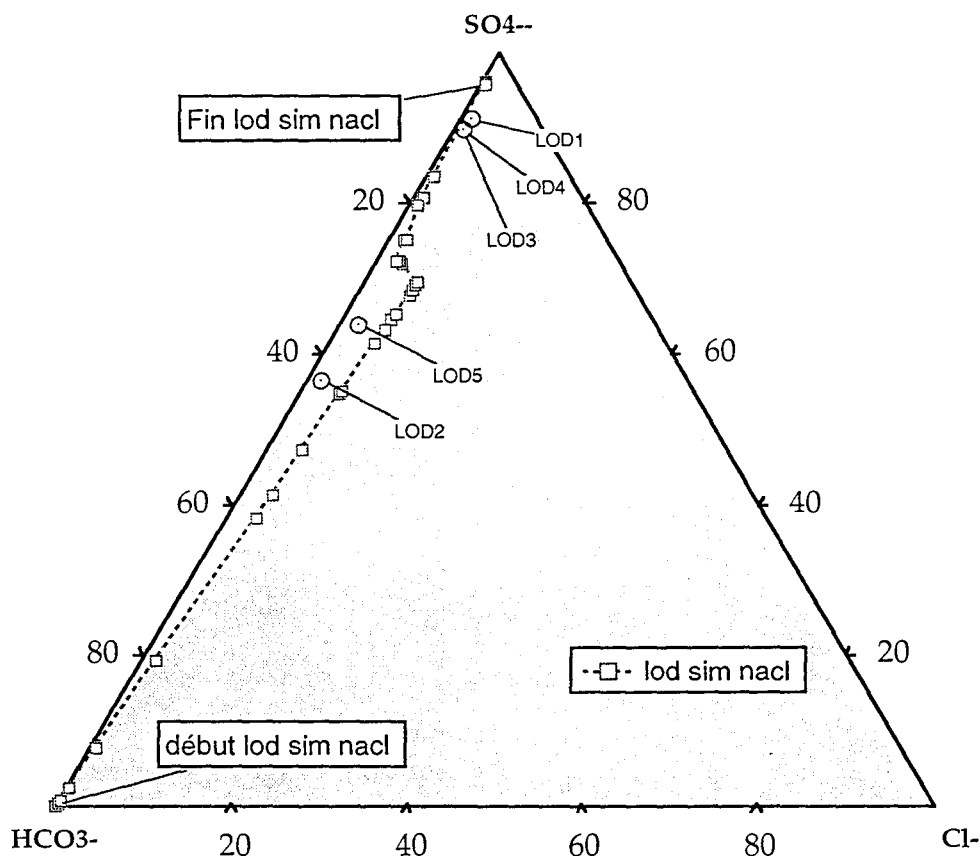


Figure 82: Diagramme triangulaire des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{HCO}_3^-$  où sont représentés les fluides de Lodève. Fluides prélevés sur le site (LOD1, LOD2,...) - lod sim nacl: fluides simulés avec EQ6.

## F. Conclusions

Les caractéristiques minéralogiques des stériles, et des fluides des verses sont liées au couplage de plusieurs processus distincts:

1. la biooxydation (non simulable) des sulfures (pyrites (bravoites)) qui est responsable de la formation de  $\text{Fe}_3^+$  et de sulfates à l'origine de l'acidité,
2. l'interaction entre les eaux acides ainsi formées et les minéraux constituant les stériles, qui provoque des dissolutions et des libérations d'éléments. A Lodève, les eaux acides sont rapidement neutralisées par l'effet tampon puissant des carbonates, ce qui provoque, en

association avec l'évaporation (climat sec et chaud), des réprécipitations en surface de bloc.

Il y a donc une rétention locale, surtout en films et croûtes d'hydroxydes, et de sulfates,

3. des rétentions locales, surtout en pied de verse,
4. la dissolution des minéraux d'altération (jarosite, goethite, gypse, sulfate de Fe, K,...) néoformés,
5. la précipitation d'hydroxydes de fer avec adsorption de métaux, surtout en sortie de verse.

Les deux premiers phénomènes sont stimulés par la température (mois d'été). La dissolution des produits formés est surtout liée aux pluies (automne), période principale de dissolution et lessivage des verses.

Les eaux de Lodève, par la nature des stériles (quantités importante de carbonates) sont tamponnées à des pH élevés et sont dominées par Ca, Mg et  $\text{SO}_4$ . Les eaux de l'Ecarpière présentent des caractéristiques similaires, et montrent notamment des tendances de dilution entre un pôle neutre, peu chargé, qui correspond aux eaux de pluies, et un pôle acide, plus chargé, qui correspond à des eaux interagissant fortement avec les minéraux primaires ou secondaires des stériles. On peut remarquer aussi que l'eau de mine de l'Ecarpière ne présente pas des caractéristiques très différentes de celles des eaux de percolation des stériles. Ceci indique que les processus d'acidification des eaux par interaction avec les sulfures ou leur produits de dégradation est similaire dans une galerie de mine en cours d'envoyage et dans une verse à stériles. La déstabilisation par la perturbation oxydante des minéraux sulfurés entraîne corrélativement un enrichissement général en métaux de transition et en uranium dans les solutions. Leur concentration est fonction en partie de leur disponibilité dans les stériles.

Les expériences en réacteur ont permis de distinguer deux cas principaux de variations des quantités élémentaires libérées lors de l'interaction des stériles avec l'eau:

1. des courbes typiques de cinétiques d'ordre 1, avec augmentation rapide de la concentration lors des premières semaines, puis ralentissement progressif tendant vers une stabilisation de la concentration en solution, typique de l'équilibre avec les phases solides, et réglées par les différents produits de solubilité des minéraux.

2. des mises en solution rapides, suivies d'une décroissance importante vers un palier. Ceci s'explique par une mise en solution rapide de minéraux très solubles (sulfates, carbonates), puis par une précipitation de phases nouvelles, ou une adsorption des éléments libérés sur les phases de grande surface spécifique (argiles, hydroxydes). Ce phénomène a surtout été rencontré pour l'échantillon de l'Ecarpière très riche en smectite (cette adsorption ne concerne que certains éléments).

Le traitement des données chimiques sur les solutions (calculs de spéciation-saturation) des sites montre que la composition des fluides est essentiellement contrôlée par la nature des phases néoformées dans les verses, et non par les phases principales constituant les verses:

- les rapports entre ions sont contrôlés par la dissolution des phases néoformées de type sulfate ou hydroxyde.
- les teneurs maximales sont atteintes lorsque le fluide est saturé vis à vis de la phase minérale. Très souvent les teneurs des eaux percolantes sont inférieures à ces valeurs.

Le même traitement appliqué aux fluides expérimentaux montrent que:

- les graphes taux de saturation/temps permettent de suivre la mise à l'équilibre plus ou moins rapide de la solution vis à vis des espèces minérales présentes.
- les minéraux vis à vis desquels la solution est saturée en fin d'expérience sont remarquablement similaires aux minéraux observés dans les verses, ou ceux vis à vis desquels les solutions sont saturées. La concentration des espèces en solution peut varier assez largement (dilution ou faible dissolution) alors que l'assemblage minéral qui, en se dissolvant, contrôle les rapports entre ions, reste le même. C'est la raison pour laquelle les rapports entre concentrations élémentaires sont du même ordre (corrélation Ca/SO<sub>4</sub>, ...) alors que les concentrations en solution peuvent varier d'un ordre de grandeur ou plus entre solutions expérimentales et naturelles.

Une reproduction assez fidèle de la géochimie des fluides expérimentaux et naturels a été obtenue grâce aux simulations en ce qui concerne les éléments majeurs. Pour cela des allers-

retours successifs entre les résultats d'analyse et les contraintes de simulation sont nécessaires afin d'ajuster au mieux tous les paramètres du calcul.

Cette méthode permet d'identifier les phases responsables des teneurs dans les fluides et d'estimer leur taux de dissolution (nécessaire à la reproduction de la chimie des fluides) dans le système géochimique modélisé. Les résultats obtenus confirment le rôle des minéraux secondaires (gypse, hydroxyde de fer, ...) comme principale source d'éléments chimiques pour les fluides percolants. Ce type de modélisation est délicate à mettre en place car l'ajustement est multiparamétré. De plus, il est nécessaire d'introduire certaines phases afin de pouvoir prendre en compte dans le système des processus que le programme ne sait pas gérer, comme par exemple l'ajout d'acide sulfurique pour rendre compte de la biooxydation bactérienne.

Pour les deux systèmes modélisés, il semble que la contribution des silicates primaires ait été surestimée, par rapport aux minéraux néoformés dans les verses, pour expliquer la chimie des fluides résultants de l'interaction avec la minéralogie des verses; ce qui conforte encore le rôle des minéraux secondaires. Des facteurs correctifs prenant en compte la cinétique lente de dissolution des silicates seraient à appliquer. L'évaluation de tels facteurs reste cependant empirique dans de tels systèmes.



## VI. Conclusion générale

Les travaux présentés ici permettent de rendre compte de l'utilité et du potentiel de la modélisation numérique appliquée à la géochimie. Cette étude a permis de faire le point sur les capacités d'un outil de modélisation parmi les plus utilisés actuellement: le code de calcul EQ3/6. Les versions du code utilisées ici avec les bases de données actualisées ont servi à mieux comprendre les systèmes géochimiques étudiés (très complexes par la simultanéité des réactions chimiques d'interaction et le nombre important d'éléments chimiques mis en jeu) malgré les limitations que comportent encore les codes de calcul existant dont EQ3/6 fait partie.

### Limitations et possibilités des codes de calcul

Les limitations du programme utilisé sont de deux types:

#### 1. des limitations intrinsèques au programme:

- liées aux paramètres gérés par le code comme la température limitée de 0 à 300°C pour la version standard et la pression fixée à la pression de vapeur saturante. Dans la version à haute pression, la pression est celle utilisée pour calculer les produits de solubilité introduits dans la base de données, mais il est impossible de la faire varier librement au cours d'un calcul de l'évolution d'un système. Les formalismes utilisés pour le calcul des coefficients d'activité sont applicables pour des forces ioniques peu élevées. Il est possible d'utiliser le formalisme de Pitzer mais les bases de données thermodynamiques qui peuvent en tirer partie sont peu fournies avec notamment l'absence de silice.
- liées à des processus physico-chimiques qui ne sont pas pris en compte par le programme comme les phénomènes de surface, d'adsorption, d'échanges pour les phases minérales à grande surface spécifique (smectite, hydroxyde de fer, ...). L'état colloïdal à la limite entre la phase solide et l'espèce aqueuse n'est pas quantifié dans les simulations. Les phénomènes de transport (diffusion, convection, transport mécanique) ne sont pas pris en compte dans EQ3/6 ainsi que l'évolution de la porosité et de l'accès du fluide aux minéraux présents dans le système modélisés. Un nouveau programme comme KIRMAT, développé à l'ULP de

Strasbourg, tente de pallier à ce manque par la prise en charge des phénomènes de transport dans les modélisations géochimiques. Les systèmes modélisés sont actuellement soit des systèmes clos, soit des systèmes ouverts mais sans renouvellement de la solution altérante.

2. des limitations provenant des incertitudes sur les données introduites dans le code:

- comme les produits de solubilité des espèces qui constituent les bases de données thermodynamiques. Plus la base de données contient des espèces d'origines diverses, plus les risques d'incohérence des constantes thermodynamiques sont grands auxquels il faut ajouter l'incertitude issue de l'acquisition des données (valeurs réellement mesurées, valeurs calculées par extrapolation, valeurs estimées à partir de l'existence supposée des espèces en question). Ces incertitudes sont très difficiles à estimer lorsque l'on utilise les bases de données standard d'EQ3/6.
- comme le manque de connaissance de certains des paramètres nécessaire à la bonne description du système géochimique que l'on souhaite modéliser. Par exemple, la minéralogie qualitative des systèmes est souvent accessible et bien connue mais certaines phases transitoires ou en petites quantités peuvent être difficiles à déceler, alors qu'elles peuvent être prédites par les simulations. Les cinétiques des réactions de dissolution-précipitation des phases solides (ou leurs taux de réaction relatifs) ainsi que les surfaces spécifiques des minéraux réactifs, sont souvent des paramètres (quand ils sont connus) délicats à utiliser dans EQ3/6. L'agencement spatial des minéraux ainsi que la porosité de la matrice minérale sont des paramètres importants qui conditionnent grandement l'évolution du système modélisé mais qui ne sont pas pris en compte dans les simulations exécutées avec EQ3/6.
- La caractérisation de la chimie du fluide impliqué dans le système modélisé est également la source d'incertitudes qui peuvent avoir des répercussions sur les résultats des simulations. Par exemple, la mesure de l'état redox d'un système instable (rééquilibrage d'un fluide dans les conditions atmosphériques, phases minérales en cours de précipitation dans la solution) est très délicate et non représentative des potentiels redox des couples en présence. Les incertitudes des mesures d'analyse chimique des fluides participent aussi aux incertitudes

sur les résultats des simulations. La difficulté est encore accrue lorsqu'il s'agit de modéliser les paléosystèmes dont les paramètres descriptifs sont beaucoup plus difficile à acquérir.

En s'accommodant du mieux possible de ces limitations, il a été possible d'appliquer le code à des paléosystèmes (les fentes alpines et les gisements d'uranium dans les épisyénites) et à des systèmes actuels (les verses à stériles miniers issus de l'exploitation de ces gisements).

### **Evolution des paragenèses dans les fentes alpines intragranitiques**

Les simulations concernant les fentes alpines ont permis de tester les hypothèses les plus probables qui permettent, dans l'état actuel des connaissances, d'expliquer au mieux la formation des paragenèses d'altération observées. L'utilisation d'une version d'EQ3/6 prenant en compte des pressions élevées (1kb et 3kb) et des températures jusqu'à 450°C (conformes aux conditions P-T pour le Mont-Blanc, issues de la géothermométrie Na/K et des reconstructions d'isochores), a permis de modéliser la formation des paragenèses des fentes alpines avec une précision relativement satisfaisante. Les simulations confirment que la pression est le facteur déterminant de la formation du quartz dans les fentes. Elles révèlent que le quartz peut être lessivé à 3kb et 370°C (solubilité élevée) et se redéposer dans des proportions importantes par une simple chute de pression jusqu'à 1kb à température constante. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en utilisant les caractéristiques chimiques (obtenues par écrasement de micropopulation d'inclusions fluides) d'un fluide typique des plus hautes températures et d'origine interne au granite, comme solution altérante pour simuler le dépôt de la paragenèse précoce (quartz-chlorite-albite-adulaire). Cette altération est reproduite assez fidèlement en simulant une baisse de pression à température constante. Cependant, l'épidote précoce est difficile à obtenir, ce qui peut s'expliquer par une mauvaise estimation de la chimie du fluide et/ou des conditions de dépôt ou par données thermodynamiques de l'épidote de qualité moyenne. Les simulations ont permis de montrer que le fluide résultant de la première phase de dépôt peut être à l'origine de la paragenèse tardive (quartz-muscovite-ankérite) seulement s'il subit un enrichissement en CO<sub>2</sub> gazeux et

un refroidissement au moins jusqu'à 280°C, ce qui est conforme aux contraintes obtenues par l'étude des inclusions fluides.

### **Paléo-altérations liées à la formation des concentrations primaires d'uranium dans les gites intragranitiques hercyniens**

Les simulations de la formations des gisements d'uranium associés à des pièges épisyénitiques ont permis de mieux contraindre les conditions les plus propices à la mise en place des paragenèses successives constituant le gisement:

- Le fluide de bassin de type GPK1 (fluide de type bassin ; site géothermique de Soultz) à 150°C permet de reproduire la première étape de minéralisation à pechblende associée à de l'hématite et de la pyrite ce qui est plutôt satisfaisant. Cette simulation conforte l'idée que les fluides oxydants qui altèrent une source d'uranium précipitent naturellement une paragenèse à K-mica-pechblende, très souvent rencontrée dans les gisements.
- La reproduction de l'étape suivante d'altération en smectite-coffinite (avec barytine et fluorine associée) n'a pu être simulée qu'avec des conditions spécifiques. Le dépôt de coffinite se fait à des températures comprises entre 70 et 120°C, mais elle est toujours déstabilisée au profit de l'uraninite. La  $fO_2$  n'est pas un paramètre influant la formation de coffinite dans ce type de système géochimique dont l'état redox est proche du tampon hématite-magnétite. Par contre, une teneur en silice élevée correspondant à la solubilité de la silice amorphe est nécessaire à la formation de coffinite. La formation de smectite dans le système calculé n'est pas synchrone avec celle de la coffinite, mais les deux phases peuvent se former au cours de la même étape d'altération. Par contre, l'utilisation du fluide GPK1 ne permet pas de reproduire cette altération. Ceci favorise donc l'hypothèse qu'un remaniement par un fluide de bassin différent (plus salé) du fluide à l'origine de la première étape d'altération en mica-pechblende, serait à l'origine de l'altération en smectite-coffinite. La reproduction de fluorine et barytine lors de la deuxième étape d'altération n'a lieu qu'avec un fluide oxydant. Ce fluide permet donc de reproduire au mieux cette deuxième étape d'altération.

La modélisation des paléosystèmes est grandement contrainte par le manque d'information sur la composition chimique des fluides. La technique d'écrasement de micropopulations d'inclusions fluides permet d'obtenir des informations précieuses à ce sujet. Cependant l'analyse ponctuelle des paléofluides contenus dans les inclusions fluides, comme par exemple grâce à la spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser (en cours de calibration au CREGU) fournira des données très précieuses pour la modélisation de ces systèmes géochimiques.

La mise au point de nouvelles techniques d'analyse des inclusions fluides (analyse soit ponctuelle (spectrométrie d'émission laser (Boiron et al., 1995-1997, ICP-MS laser (Moissette et al., 1996, Gunther, 1997), soit après écrasement de micro-populations d'inclusions (Yardley et al., 1993), devrait en effet permettre de disposer dans un avenir proche de certaines contraintes sur le contenu ionique des paléofluides (analyse sur inclusion fluide naturelle après calibrage sur inclusion synthétique de certains rapports cationiques). Dans certains cas (systèmes géothermiques actuels), ces données peuvent être comparées aux données obtenues sur les fluides actuels prélevés soit en surface soit en profondeur. Mais dans la plupart des cas d'interactions fluides-roches anciennes, seules les contraintes chimiques issues de l'étude des inclusions fluides, et les contraintes « minéralogiques » issues de l'observation des minéraux d'altération et de leur chronologie relative sont disponibles.

Ceci encourage la définition d'une procédure d'exploitation des données variées pouvant être issues de l'analyse multi-technique des inclusions (microthermométrie, écrasement sur populations, spectroscopie Raman pour la chlorinité et les gaz, ablation laser EOS pour les rapports cationiques en inclusion individuelle,...) pour leur utilisation dans les codes de calcul.

### **Phénomènes de Dissolution-Précipitation dans les verses à stériles miniers**

La modélisation des processus d'interaction fluides-minéraux au sein des verses à stériles miniers issus de l'exploitation de ces gisements d'uranium, n'est pas limité par la mauvaise connaissance du chimisme des fluides car les processus sont actuels et les fluides peuvent être échantillonnés. La difficulté réside plutôt dans la compréhension des phénomènes

d'interaction qui ont lieu dans les verses. Trois approches méthodologiques ont été mises en œuvre pour mener cette étude, la description et l'analyse des éléments du système (minéralogie du solide et chimie des fluides), l'expérimentation (cinétique de mise en solution des éléments dans les solutions), et l'interprétation thermodynamique des équilibres fluides-minéraux dans les verses.

La biooxydation bactérienne des sulfures est à l'origine du processus d'acidification (acide sulfurique) qui a lieu au sein des verses (fluctuant suivant la saison). Les eaux acides ainsi formées interagissent avec les minéraux des stériles. Il peut y avoir alors dissolution et mise en solution d'éléments chimiques. L'acidité est neutralisée en environnement carbonaté comme à Lodève. Des minéraux reprécipitent (surtout du gypse, des sulfates et hydroxydes de fer) dans les verses à partir des éléments mis en solution ultérieurement. Ces minéraux néoformés peuvent se redissoudre pendant les périodes pluvieuses (lessivage important). Le rôle de ces minéraux secondaires comme principale source d'éléments chimiques pour les fluides percolants a été confirmé par les simulations thermodynamiques d'interaction entre de l'eau distillée et les minéraux des verses. Cependant, ce type de simulation ne permet pas de reproduire la chimie des éléments traces dans les fluides percolants, car les expériences de mise en solution de ces éléments ont montré que les teneurs de certains éléments (U, Co, Ni,...) sont plus réglées par des processus d'adsorption sur des phases néoformées ou héritées à forte capacité d'échange et d'adsorption (argiles, hydroxydes) que par des processus de dissolution-précipitation d'espèces minérales. Or le programme EQ3/6 ne modélise pas ce type de phénomène.

Un calage du modèle est encore nécessaire afin de mieux reproduire la contribution des silicates primaires qui semble avoir été surestimée dans les simulations. Cette étape réalisée, il sera alors possible de tenter de simuler une évolution à plus long terme des verses à stériles, de simuler l'efficacité d'un traitement si le cas est envisagé ou par exemple de simuler l'impact d'une couverture. Dans ce domaine, la modélisation thermodynamique des systèmes géochimiques peut s'avérer être un outil utile et peu onéreux d'aide à la décision.

## Références bibliographiques

AYT OUGOUGDAL M., CATHELINÉAU M., BANKS D., BOIRON M.C. POTY B., (1997) - Fluid and mass transfer around alpine fissures : A comparison between the Mont Blanc granite and the Aar granodiorite. Proc. ECROFI XIV, Nancy, Boiron and Pironon Eds, p. 19-20.

AYT OUGOUGDAL M. (1994).- Contrôles magmatiques, structuraux et hydrothermaux de la formation des épi-syérites de la Marche Occidentale. Thèse de doctorat de L'I.N.P.L Nancy, 219 p.

AZAROUAL M. et FOUILLAC C. (1997) - Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bars. *Applied Geochemistry*, 12, p. 55-73.

BERMAN R.G. (1988) - Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . *J. Petrol.*, 29, p. 445-522.

BERMAN R.G. (1990) - Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *Amer. Mineral.*, 75, p. 328-334.

BOIRON M.C., ESSARRAJ S., SELLIÉRE E., CATHELINÉAU M., LESPINASSE M., POTY B., (1992) - Geometric and genetic relationships between cathodoluminescent microstructural domains in quartz and fluid inclusions : Application to the reconstruction of Au-ore fluid chronology. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56, p. 175-185.

BOIRON M.C., DUBESSY J., MOISSETTE A., GEERTSEN C., BANKS D. PRIETO A.C., LACOUR J.L., MAUCHIEN P. (1995) - Elemental analysis of individual aqueous inclusions. Part I : New developments using microlaser ablation optical emission spectroscopy (MLA-OES). ECROFI XIII, Bol. Soc. Esp. Min., 18-1, p. 28-29.

BOIRON M.C., MOISSETTE A., FABRE C., DUBESSY J., BANKS D. et YARDLEY B. (1997) - Ion analysis in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy : Application to natural fluid inclusions. Proc. ECROFI XIV, Nancy, Boiron et Pironon Ed., p. 44-45.

BROOKINS D.G. (1984) - Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal. Springer.

CATHELINÉAU M., MUSTIN C., GUERCI A., PEIFFERT C., CUNÉY M., RUHLMAN F. (1996) - Natural retardation of element release in mine wastes affected by bio-oxidation and acid drainage : An analytical experimental and numerical approach. Proc. « Waste solidification - stabilization processes », Nancy, p. 14.

CATHELINÉAU M., AYT OUGOUGDAL M., BANKS D.A., BOIRON M.C., B. POTY (1996) - Fluid penetration and faulting in alpine granites (Mont Blanc and Aar massifs): A

multidisciplinary study of the fluid inclusions and their chemistry. Proc of the PACROFI VI, Brown and Hageman Ed., p. 26-28.

CATHELINÉAU M., AYT OUGOUGDAL M., BANKS D., LESPINASSE M., BOIRON M.C., POTY B., (1995) - Fluids inputs and mass transfer during alpine brittle deformation of the Mont-Blanc. ECROFI XIII, Bol. Soc. Esp. Min., 18-1, p. 34-35.

CATHELINÉAU M. (1987) - Les interactions entre fluides et roches: thermométrie et modélisation. Exemple d'un système géothermique actif (Los Azufres, Mexique) et d'altérations fossiles dans la chaîne Varisque. Thèse Doct. INPL Nancy, 520 p.

CERNOSKY J.V., BERMAN R.G. et BRYNDZIA L.T. (1988) - Stability, phase relations, and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. In *Hydrous Phyllosilicates* (ed. S.W. Bailey); *Rev. Mineral.*, 19, p. 295-346.

DAVELER S.A. et WOLERY T.J. (1992) - EQPT, A Data File Preprocessor for the EQ3/6 Software Package: User's Guide and Related Documentation (version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-II, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. 89 p.

DAVIES C.W. (1962) - Ion Association. Butterworths, London.

EL JARRAY A. (1993) - Circulations fluides et altérations hydrothermales associées aux minéralisations à U (As, F) dans le Massif de St-Sylvestre (NW du Massif Central français). Thèse de doctorat de l'I.N.P.L. Nancy, 399 p.

FEIN J.B., HEMLEY J.J., D'ANGELO W.M., KOMNINOU A. et SVERJENSKY D.A. (1992) - Experimental study of iron chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, p. 3179-3190.

FELMY A.R. et WEARE J.H. (1986) - The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 2771-2783.

FRITZ B. (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci. Géol.*, Mém., 65, 197p.

GARRELS R.M. et THOMPSON M.E. (1962) - A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.*, 260, p. 57-66.

GARRELS R.M. et CHRIST C.L. (1965) - Solutions, Minerals and Equilibria. Harper et Row (ed.), New York, 450 p.

GERARD F. (1997) - Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturé. Thèse Doct. Université Louis Pasteur de Strasbourg.



GRENTHE I., FUGER J., KONINGS R.J.M., LEMIRE R.J., MULLER A.B., NGUYEN-TRUNG C. AND WANNER H. (1992) - Chemical Thermodynamics, Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium (nea). North-Holland, Amsterdam 1, 714p.

GUERCI A., CATHELINÉAU M., PEIFFERT C., CUNEY M. (1996) - Modélisation géochimique des processus de dissolution-précipitation au sein des veines à stériles miniers. RST 96 Orléan.

GUNTHER D., AUDETAT A., FRISCHKNECHT R., et HEINRICH C. (1997) - A 193 NM excimer laser ablation -inductively coupled plasma -mass spectrometer system for fluid inclusion analysis. Proc. ECROFI XIV, Nancy, Boiron et Pironon Ed., p. 144-145.

HARVIE C.E. et WEARE J.H. (1980) - The prediction of mineral solubilities in natural waters : The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, p. 981-997.

HARVIE C.E., MOLLER N. et WEARE J.H. (1984) - The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Ca-Mg-H-Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentrations at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 723-751.

HELGESON H.C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, p. 724-804.

HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A. et JONES T.A. (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, p. 569-592.

HELGESON H.C., DELANEY J.M., NESBITT H.W. et BIRD D.K. (1978) - Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278A, p. 1 - 229.

JOHNSON J. W., OELKERS E.H. et HELGESON H.C. (1992) - SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Computers and Geosciences*, 18, p. 899-947.

KAM M. (1986) - Simulation physicochimique de l'évolution hydrothermale des milieux poreux ou fissurés. Mem. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 234 p.

KARPOV I.K. et KAZ'MIN L.A. (1972) - Calculation of geochemical equilibria in heterogeneous multicomponent systems. *Geochem. Internat.*, 9, p. 252 - 262.

KARPOV I.K., KAZ'MIN L.A. et KASHIK S.A. (1973) - Optimal programming for computer calculation of irreversible evolution in geochemical systems. *Geochem. Internat.*, 10, p. 464 - 470.

KASZUBA J.P., HARRISON W.J. et WENDLANDT R.F. (1995) - Geochemical modeling of waste rock leachate generated in precious metal mines. Tailings and Mine Waste '95 © 1995 Balkema, Rotterdam, p. 23 - 34.

KOMNINO A. et SVERJENS D.A. (1996) - Geochemical modeling of the formation of an unconformity-type uranium deposit. *Economic Geology*, 91, p. 590 - 606.

KOMNINO A. et YARDLEY B.W.D. (1997) - Fluid-rock interactions in the Rhine Graben: a thermodynamic model of the hydrothermal alteration observed in deep drilling. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 61, p. 515 - 531.

LEROY J. (1978) - Métallogénèse des gisements d'uranium de la division de la Crouzille (COGEMA, Nord Limousin France). Mem. Sci. Terre. Nancy 36, 278 p.

LEROY J. (1982) - Le gisement du Bernardan, étude minéralogiques, chimiques et des inclusions fluides de l'épisyénitisation. Rapport CREGU n° 82-1, Janvier 1982, 93 p.

LEROY J., CATHELIN M., Fritz B. et NAHON D. (1985) - Les altérations phylliteuses comme marqueur à distance des minéralisations uranifères intragranitiques. Applications aux gisements aveugles. Rapport DGRST. "Valorisation des ressources du sous-sol", contrat n° 82-D-0298, 55 p.

LESPINASSE M. et CATHELIN M. (1990) - Fluid percolations in a fault zone: a study of fluid inclusion planes (F.I.P.) in the St-Sylvestre granite (NW French Massif Central), *Tectonophysics*, 184, p. 173-187.

MÄDER U.K. et BERMAN R.G. (1992) - Amphibole thermobarometry: a thermodynamic approach. *Current Research*, Part E, p. 393 - 400.

MADÉ B., CLÉMENT A. et FRITZ B. (1990) - Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 310, Série II, p. 31-36.

MICHARD G. (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Editions Publisud, Paris, 357 p.

MICHEL J.J. (1983) - Episyénites et concentrations uranifères associées dans le massif de St Sulpice Les Feuilles. Thèse d'Etat, INPL, Nancy, 461 p.

MOISSETTE A., DUBESSY J., BOIRON M.C., FABRE C., MAICHEN P. et LACOUR J.L. (1997) - Laser-ablation - optical emission spectroscopy (LA-OES) and its application to individual fluid inclusion analysis : state of the art. Proc. ECROFI XIV, Nancy, Boiron et Pironon Ed., p. 211-212.

MONNIN C. et SCHOTT J. (1984) - Determination of the solubility product of sodium carbonate minerals and application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 571 - 581.

- MULLIS J., DUBESSY J., POTY B., and O'NEIL J. (1994) - Fluid regimes during late stages of a continental collision : Physical, chemical and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 58, p. 2239-2267.
- PARNEIX J.C. (1992) - Effects of Hydrothermal alteration on radioelement migration from a hypothetical disposal site for high level radioactive waste: exemple from the Auriat granite, France. *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No. 1, p. 253-268.
- PAUWELS H., FOUILLAC C. et FOUILLAC A.M. (1993) - Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p 2737-2749.
- PITZER K.S. (1973) - Thermodynamics of electrolytes - I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77, p. 249-277.
- PITZER K.S. (1975) - Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. *Journal of Solution Chemistry*, 4, p. 268-265.
- PITZER K.S. (1979) - Theory: ion interaction approach. In Pytkowicz R.M., editor; *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 157-208.
- PITZER K.S. (1987) - Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In Carmichael I.S.E. and Eugster H.P., editors, *Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minéraux, Fluids and Melts*. Reviews in Mineralogy, 17, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p. 97-142.
- POTY B. (1969) - La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc. *Sciences de la Terre*, Nancy, Mem. 17, 162 p.
- POTY B. et STALDER H.A. (1970) - Kryometrische Bestimmungen des Salz- und Gas halte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zerrklüften des Schweizer Alpen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 50/1, p. 141-154.
- POTY B. et STALDER H.A. et WEISBROD A. (1974) - Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitteilungen*, 54, 2/3.
- REARDON E.J. et LANGMUIR D. (1976) - Activity coefficients of  $MgSO_4^\circ$  and  $CaSO_4^\circ$  ion pairs as fonction of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, p. 549-554.
- SACCOCIA P.J. et SEYFRIED W.E.J. (1993) - A resolution of discrepant thermodynamic properties for chamosite retrieved from experimental and empirical techniques. *Amer. Mineral.*, 78, p. 607-611.

SHOCK E.L. et HELGESON H.C. (1988) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p. 2009-2036.

SHOCK E.L. et HELGESON H.C. (1990) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures: standard partial molal properties of organic species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 915-945.

SHOCK E.L., HELGESON H.C. et SVERJENSKY D.A. (1989) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures: standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 2157-2184.

SOMOT S., (1997) - Radium, uranium et métaux dans les résidus de traitement dynamique, acide et alcalin, de minerais d'uranium. Thèse, Univ. Nancy I, 377p.

SVERJENSKY D.A., HEMLEY J.J. et D'ANGELO W.M. (1991) - Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 55, p.989-1004.

TANGER J.C. et HELGESON H.C. (1988) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolyte. *Amer. J. Sci.*, 288, p. 19-98.

TURPIN L. (1984) - Altérations hydrothermales et caractérisation isotopique (O. H. C) des minéraux et des fluides dans le massif uranifère de St-Sylvestre. Extension à d'autres gisements intragranitiques français. *Geol. Geochim. Uranium. Mem. Nancy*, 6, 290 p.

TURPIN L. et LEROY J. (1987) - Isotopic investigation of the Piégut uranium deposit (Marche, Northwest Massif Central France): U series disequilibrium and geochronology. *Economic Geology*, 82, p. 752-756.

WOLERY T.J. (1979) - Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : The EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory, Doc. UCRL-52658, Livermore, University of California, 41 p.

WOLERY T.J. (1992a) - EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 66 p.

WOLERY T.J. (1992b) - EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 244 p.

WOLERY T.J. et DAVELER S.A. (1992c) - EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. 337 p.

YARDLEY B.W.D., BANKS D.A., BOTTRELL S.H. ET DIAMOND L.W. (1993) - Post-metamorphic gold-quartz veins from N.W. Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Mineralogical Magazine*, 57, p. 407-422.

ZHU C. et SVERJENSKY D.A. (1991) - Partitioning of F, Cl, and OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, p. 1837 - 1858.

ZHU C. et SVERJENSKY D.A. (1992) - F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3435 - 3468.



## ANNEXE 1: Liste des espèces du fichier data0 de la version 7.2a d'EQ3/6.

Les espèces uranifères sont indiquées par \* (espèce présente dans la version 6) et par • (espèce nouvelle).

EQPT Species List File:

no. of elements on the data file = 78  
the dimensioned limit = 100  
no. of aqueous species in the master set = 178  
the dimensioned limit = 500

data0.ccm.F22a

YMP Configuration Item Identifier: DATA0-V7-CCM-R22a

a. Modifications by T. Wolery 12/10/93

1. Name of O2(g) changed from "Oxygen" to "O2(g)"

2. Name of H2(g) changed from "Helium" to "H2(g)"

THERMODYNAMIC DATABASE

generated by genbochs/INGRES 12-jul-93

+-----

element = O	, atwt = 15.99940
element = Ag	, atwt = 107.86820
element = Al	, atwt = 26.98154
element = Am	, atwt = 243.00000
element = Ar	, atwt = 39.94800
element = Au	, atwt = 196.96654
element = B	, atwt = 10.81100
element = Ba	, atwt = 137.32700
element = Be	, atwt = 9.01218
element = Br	, atwt = 79.90400
element = Ca	, atwt = 40.07800
element = Cd	, atwt = 112.41100
element = Ce	, atwt = 140.11500
element = Cl	, atwt = 35.45270
element = Co	, atwt = 58.93320
element = Cr	, atwt = 51.99610
element = Cs	, atwt = 132.90543
element = Cu	, atwt = 63.54600
element = Dy	, atwt = 162.50000
element = Er	, atwt = 167.26000
element = Eu	, atwt = 151.96500
element = F	, atwt = 18.99840
element = Fe	, atwt = 55.84700
element = Ga	, atwt = 69.72300
element = Gd	, atwt = 157.25000
element = H	, atwt = 1.00794
element = As	, atwt = 74.92159
element = C	, atwt = 12.01100
element = P	, atwt = 30.97362
element = He	, atwt = 4.00206
element = Hg	, atwt = 200.59000
element = Ho	, atwt = 164.93032
element = I	, atwt = 126.90447
element = In	, atwt = 114.82000
element = K	, atwt = 39.09830
element = Kr	, atwt = 83.80000
element = La	, atwt = 138.90550
element = Li	, atwt = 6.94100
element = Lu	, atwt = 174.96700
element = Mg	, atwt = 24.30500
element = Mn	, atwt = 54.93085
element = Mo	, atwt = 95.94000

element = N	, atwt = 14.00674
element = Na	, atwt = 22.98977
element = Nd	, atwt = 144.24000
element = Ne	, atwt = 20.17970
element = Ni	, atwt = 58.69000
element = Np	, atwt = 237.04800
element = Pb	, atwt = 207.20000
element = Pd	, atwt = 106.42000
element = Pr	, atwt = 140.90765
element = Pu	, atwt = 244.00000
element = Ra	, atwt = 226.02500
element = Rb	, atwt = 85.46780
element = Re	, atwt = 186.20700
element = Rn	, atwt = 222.00000
element = Ru	, atwt = 101.07000
element = S	, atwt = 32.06600
element = Sc	, atwt = 44.95591
element = Se	, atwt = 78.96000
element = Si	, atwt = 28.08550
element = Sn	, atwt = 150.36000
element = Sn	, atwt = 118.71000
element = Sr	, atwt = 87.62000
element = Tb	, atwt = 158.92534
element = Tc	, atwt = 98.00000
element = Th	, atwt = 232.03810
element = Ti	, atwt = 47.88000
element = Tl	, atwt = 204.38330
element = Tm	, atwt = 168.93421
element = U	, atwt = 238.02890
element = V	, atwt = 50.94150
element = W	, atwt = 183.85000
element = Xe	, atwt = 131.29000
element = Y	, atwt = 88.90585
element = Yb	, atwt = 173.04000
element = Zn	, atwt = 65.39000
element = Zr	, atwt = 91.22400

aqueous

1 H2O	Ag+
3 Al+++	Am+++
5 Ar(aq)	Au+
7 B(OH)3(aq)	Ba++
9 Be++	Br-
11 Ca++	Cd++
13 Ce+++	Cl-
15 Co++	CrO4--
17 Cs+	Cu++
19 Dy+++	Er+++
21 Eu+++	F-
23 Fe++	Ga+++
25 Gd+++	H+
27 H2AsO4-	HCO3-
29 HPO4--	He(aq)
31 Hg++	Ho+++
33 I-	In+++
35 K+	Kr(aq)
37 La+++	Li+
39 Lu+++	Mg++
41 Mn++	MoO4--
43 NO3-	Na+
45 Nd+++	Ne(aq)
47 Ni++	Np++++
49 Pb++	Pd++
51 Pr+++	Pu++++
53 Ra++	Rb+
55 ReO4-	Rn(aq)



57	RuO4--	SO4--
59	Sc+++	SeO3--
61	SiO2(aq)	Sm+++
63	Sn++	Sr++
65	Tb+++	TcO4-
67	Th++++	Ti(OH)4(aq)
69	Tl+	Tm+++
71*	UO2++	VO++
73	WO4--	Xe(aq)
75	Y+++	Yb+++
77	Zn++	Zr(OH)2++
79	O2(g)	HS-
81	NH4+	Acetic acid(aq)
83	S2--	S2O3--
85	Acetone(aq)	Ag++
87	Am++++	AmO2+
89	AmO2++	Au+++
91	BF4-	Benzene(aq)
93	Br3-	BrO-
95	BrO3-	BrO4-
97	Butanoic acid(aq)	CN-
99	ClO-	ClO2-
101	ClO3-	ClO4-
103	Co+++	Cr++
105	Cr+++	CrO4---
107	Cu+	Ethane(aq)
109	Eu++	Fe+++
111	Formic acid(aq)	Glycine(aq)
113	H2(aq)	H2AsO3-
115	H2PO4-	H2VO4-
117	H3P2O7-	HSO5-
119	HSe-	Hg2++
121	I3-	IO-
123	IO3-	IO4-
125	Methanamine(aq)	Methane(aq)
127	Methanol(aq)	Mn+++
129	MnO4--	N2(aq)
131	N3-	NO2-
133	Np+++	NpO2+
135	NpO2++	O2(aq)
137	PO4---	Pb++++
139	Propanoic acid(aq)	Pu+++
141	PuO2+	PuO2++
143	Ru(OH)2++	Ru++
145	Ru+++	RuO4(aq)
147	RuO4-	S2O4--
149	S2O5--	S2O6--
151	S2O8--	S3--
153	S3O6--	S4--
155	S4O6--	S5--
157	S5O6--	SCN-
159	SO3--	Se--
161	SeO4--	SiF6--
163	Sm++	Sn++++
165	Tc+++	TcO++
167	TcO4--	TcO4---
169	Tl+++	* U+++
171*	U++++	* UO2+
173	V+++	VO2+
175	VO4---	Yb++
177	Zr++++	o-Phthalate
179	(NpO2)2(OH)2++	(NpO2)3(OH)5+
181	(PuO2)2(OH)2++	(PuO2)3(OH)5+
183	(TcO(OH)2)2(aq)	• (UO2)11(CO3)6(OH)12--
185*	(UO2)2(OH)2++	* (UO2)2CO3(OH)3-
187•	(UO2)2OH+++	• (UO2)3(CO3)6(6-)
189*	(UO2)3(OH)4++	* (UO2)3(OH)5+
191•	(UO2)3(OH)5CO2+	* (UO2)3(OH)7-
193•	(UO2)3O(OH)2(HCO3)+	* (UO2)4(OH)7+
195	(VO)2(OH)2++	1-Butanamine(aq)

197	1-Butanol (aq)	1-Butene (aq)
199	1-Butyne (aq)	1-Heptanamine (aq)
201	1-Heptanol (aq)	1-Heptene (aq)
203	1-Heptyne (aq)	1-Hexanamine (aq)
205	1-Hexanol (aq)	1-Hexene (aq)
207	1-Hexyne (aq)	1-Octanamine (aq)
209	1-Octanol (aq)	1-Octene (aq)
211	1-Octyne (aq)	1-Pentanamine (aq)
213	1-Pentanol (aq)	1-Pentene (aq)
215	1-Pentyne (aq)	1-Propanamine (aq)
217	1-Propanol (aq)	1-Propene (aq)
219	1-Propyne (aq)	2-Butanone (aq)
221	2-Heptanone (aq)	2-Hexanone (aq)
223	2-Octanone (aq)	2-Pentanone (aq)
225	Acetate	Ag(CO <sub>3</sub> ) <sup>2--</sup>
227	AgCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AgCl (aq)
229	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AgCl <sub>3</sub> <sup>--</sup>
231	AgCl <sub>4</sub> <sup>---</sup>	AgF (aq)
233	AgNO <sub>3</sub> (aq)	Al(OH) <sup>2+</sup>
235	Al(OH) <sup>3</sup> (aq)	Al(OH) <sup>4-</sup>
237	Al(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sup>24</sup> (7+)
239	Al <sub>2</sub> (OH) <sup>2++++</sup>	Al <sub>3</sub> (OH) <sup>4</sup> (5+)
241	AlF <sup>++</sup>	AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
243	AlF <sub>3</sub> (aq)	AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
245	AlH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	AlHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
247	AlOH <sup>++</sup>	AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
249	Alanine (aq)	Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>
251	Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>3---</sup>	Am(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup>
253	Am(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>3</sup> (aq)	Am(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>
255	Am(NO <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup>	Am(OH) <sup>2+</sup>
257	Am(OH) <sup>3</sup> (aq)	Am(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
259	AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	AmCl <sup>++</sup>
261	AmCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AmF <sup>++</sup>
263	AmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AmF <sub>3</sub> (aq)
265	AmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	AmNO <sub>3</sub> <sup>++</sup>
267	AmO <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> (aq)	AmOH <sup>++</sup>
269	AmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	As(OH) <sup>3</sup> (aq)
271	AsH <sub>3</sub> (aq)	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
273	AsO <sub>2</sub> OH <sup>--</sup>	AsO <sub>3</sub> F <sup>--</sup>
275	AsO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	AsS <sub>2</sub> <sup>-</sup>
277	Asparagine (aq)	Aspartic acid (aq)
279	B <sub>2</sub> O(OH) <sup>5-</sup>	B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sup>4-</sup>
281	B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sup>4--</sup>	BF <sub>2</sub> (OH) <sup>2-</sup>
283	BF <sub>3</sub> OH <sup>-</sup>	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>
285	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ba(o-Phthalate) (aq)
287	BaB(OH) <sup>4+</sup>	BaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>
289	BaCO <sub>3</sub> (aq)	BaCl <sup>+</sup>
291	BaF <sup>+</sup>	BaNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
293	BaOH <sup>+</sup>	BeO <sub>2</sub> <sup>--</sup>
295	Butanoate	CO <sub>2</sub> (aq)
297	CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	Ca(H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> (aq)
299	Ca(o-Phthalate) (aq)	CaB(OH) <sup>4+</sup>
301	CaCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	CaCO <sub>3</sub> (aq)
303	CaCl <sup>+</sup>	CaCl <sub>2</sub> (aq)
305	CaF <sup>+</sup>	CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
307	CaH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (aq)	CaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
309	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CaHPO <sub>4</sub> (aq)
311	CaNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CaOH <sup>+</sup>
313	CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>--</sup>	CaPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
315	CaSO <sub>4</sub> (aq)	CdSeO <sub>4</sub> (aq)
317	Co(HS) <sup>2</sup> (aq)	Co(OH) <sup>2</sup> (aq)
319	Co(OH) <sup>4--</sup>	Co <sub>2</sub> (OH) <sup>3+</sup>
321	Co <sub>4</sub> (OH) <sup>4++++</sup>	CoBr <sub>2</sub> (aq)
323	CoCl <sup>+</sup>	CoHS <sup>+</sup>
325	CoI <sub>2</sub> (aq)	CoNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
327	CoS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq)	CoSO <sub>4</sub> (aq)
329	CoSeO <sub>4</sub> (aq)	Cr(OH) <sup>2+</sup>
331	Cr(OH) <sup>3</sup> (aq)	Cr(OH) <sup>4-</sup>
333	Cr <sub>2</sub> (OH) <sup>2++++</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>--</sup>
335	Cr <sub>3</sub> (OH) <sup>4</sup> (5+)	CrEr <sup>++</sup>

337	CrCl <sup>2+</sup>	CrCl <sup>2+</sup>
339	CrO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	CrOH <sup>++</sup>
341	CsBr (aq)	CsCl (aq)
343	CsI (aq)	Cu (CO <sub>3</sub> ) <sup>2--</sup>
345	Cu (NH <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup>	Cu (NH <sub>3</sub> ) <sup>2++</sup>
347	Cu (NH <sub>3</sub> ) <sup>3++</sup>	Cu (NO <sub>2</sub> ) <sup>2 (aq)</sup>
349	CuCO <sub>3</sub> (OH) <sup>2--</sup>	CuCO <sub>3</sub> (aq)
351	CuCl <sup>+</sup>	CuCl <sub>2</sub> (aq)
353	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CuCl <sub>3</sub> <sup>--</sup>
355	CuCl <sub>4</sub> <sup>--</sup>	CuF <sup>+</sup>
357	CuH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CuHPO <sub>4</sub> (aq)
359	CuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CuNH <sub>3</sub> <sup>++</sup>
361	CuNO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CuO <sub>2</sub> <sup>--</sup>
363	CuOH <sup>+</sup>	CuPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
365	Ethanamine (aq)	Ethanol (aq)
367	Ethylbenzene (aq)	Ethylene (aq)
369	Ethyne (aq)	Eu (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>
371	Eu (CO <sub>3</sub> ) <sup>3---</sup>	Eu (HCO <sub>3</sub> ) <sup>++</sup>
373	Eu (OH) <sup>2+</sup>	Eu (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
375	Eu (OH) <sup>3 (aq)</sup>	Eu (OH) <sup>4-</sup>
377	Eu (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Eu <sub>2</sub> (OH) <sup>2++++</sup>
379	EuBr <sup>++</sup>	EuBr <sub>2</sub> <sup>+</sup>
381	EuBrO <sub>3</sub> <sup>++</sup>	EuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
383	EuCl <sup>++</sup>	EuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
385	EuF <sup>++</sup>	EuF <sub>2</sub> <sup>+</sup>
387	EuIO <sub>3</sub> <sup>++</sup>	EuNO <sub>3</sub> <sup>++</sup>
389	EuOH (CO <sub>3</sub> ) <sup>2--</sup>	EuOH <sup>++</sup>
391	EuHCO <sub>3</sub> (aq)	EuSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
393	Fe (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (aq)	Fe (OH) <sub>2</sub> (aq)
395	Fe (OH) <sup>2+</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub> (aq)
397	Fe (OH) <sup>3-</sup>	Fe (OH) <sup>4-</sup>
399	Fe (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Fe <sub>2</sub> (OH) <sup>2++++</sup>
401	Fe <sub>3</sub> (OH) <sup>4 (5+)</sup>	FeCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>
403	FeCO <sub>3</sub> (aq)	FeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
405	FeCl <sup>+</sup>	FeCl <sup>++</sup>
407	FeCl <sub>2</sub> (aq)	FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
409	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FeCl <sub>4</sub> <sup>--</sup>
411	FeF <sup>+</sup>	FeF <sup>++</sup>
413	FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
415	FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
417	FeHPO <sub>4</sub> (aq)	FeHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
419	FeNO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	FeNO <sub>3</sub> <sup>++</sup>
421	FeOH <sup>++</sup>	FePO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
423	FeSO <sub>4</sub> (aq)	FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
425	Formate	Glutamic acid(aq)
427	Glutamine (aq)	H (o-Phthalate)-
429	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (aq)	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (aq)
431	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>--</sup>	H <sub>2</sub> FO <sub>3</sub> F (aq)
433	H <sub>2</sub> S (aq)	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq)
435	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	H <sub>2</sub> Se (aq)
437	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (aq)	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>--</sup>
439	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (aq)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (aq)
441	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq)	H <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sup>4----</sup>
443	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (aq)	H <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sup>4--</sup>
445	HAsO <sub>2</sub> (aq)	HAsO <sub>3</sub> F <sup>-</sup>
447	HAsO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	H <sub>2</sub> As <sub>2</sub> (aq)
449	HBrO (aq)	HCl (aq)
451	HClO (aq)	HClO <sub>2</sub> (aq)
453	HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
455	HF (aq)	HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>
457	HIO <sub>3</sub> (aq)	HN <sub>3</sub> (aq)
459	HNO <sub>2</sub> (aq)	HNO <sub>3</sub> (aq)
461	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>---</sup>
463	HPO <sub>3</sub> F <sup>-</sup>	HRuO <sub>5</sub> <sup>-</sup>
465	HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
467	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
469	HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
471	HVO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	Heptanoate
473	Heptanoic acid(aq)	Hexanoate
475	Hexanoic acid(aq)	Isoleucine (aq)

477	KBr (aq)	KCl (aq)
479	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -	KHSO <sub>4</sub> (aq)
481	KI (aq)	KOH (aq)
483	KP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ---	KSO <sub>4</sub> -
485	Leucine (aq)	LiCl (aq)
487	LiOH (aq)	LiSO <sub>4</sub> -
489	Methionine (aq)	Mg (H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)
491	Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ++++	MgB (OH) <sub>4</sub> +
493	MgCH <sub>3</sub> COO+	MgCO <sub>3</sub> (aq)
495	MgCl+	MgF+
497	MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +	MgH <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (aq)
499	MgH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> +	MgHCO <sub>3</sub> +
501	MgHPO <sub>4</sub> (aq)	MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> --
503	MgPO <sub>4</sub> -	MgSO <sub>4</sub> (aq)
505	Mn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	Mn (OH) <sub>2</sub> (aq)
507	Mn (OH) <sub>3</sub> -	Mn (OH) <sub>4</sub> --
509	Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> +	Mn <sub>2</sub> OH+++
511	MnCO <sub>3</sub> (aq)	MnCl+
513	MnCl <sub>3</sub> -	MnF+
515	MnH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +	MnHCO <sub>3</sub> +
517	MnHPO <sub>4</sub> (aq)	MnNO <sub>3</sub> +
519	MnO <sub>4</sub> -	MnOH+
521	MnPO <sub>4</sub> -	MnSO <sub>4</sub> (aq)
523	MnSeO <sub>4</sub> (aq)	NH <sub>3</sub> (aq)
525	NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> -	Na (o-Phthalate)-
527	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> --	NaB (OH) <sub>4</sub> (aq)
529	NaBr (aq)	NaCH <sub>3</sub> COO (aq)
531	NaCO <sub>3</sub> -	NaCl (aq)
533	NaF (aq)	NaHCO <sub>3</sub> (aq)
535	NaHP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> --	NaHPO <sub>4</sub> -
537	NaHSiO <sub>3</sub> (aq)	NaI (aq)
539	NaOH (aq)	NaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ---
541	NaSO <sub>4</sub> -	Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ++
543	Ni (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ++	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)
545	Ni (OH) <sub>2</sub> (aq)	Ni (OH) <sub>3</sub> -
547	Ni <sub>2</sub> OH+++	Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ++++
549	NiBr+	NiCl+
551	NiHP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -	NiNO <sub>3</sub> +
553	NiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> --	NiSO <sub>4</sub> (aq)
555	NiSeO <sub>4</sub> (aq)	Np (CO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (6-)
557	Np (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +	Np (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (aq)
559	Np (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	Np (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> --
561	Np (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ----	Np (HPO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (6-)
563	Np (OH) <sub>2</sub> ++	Np (OH) <sub>3</sub> +
565	Np (OH) <sub>4</sub> (aq)	Np (OH) <sub>5</sub> -
567	Np (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	NpCl++++
569	NpCl <sub>2</sub> ++	NpF+++
571	NpF <sub>2</sub> ++	NpH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ++
573	NpHPO <sub>4</sub> ++	NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --
575	NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ----	NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5-)
577	NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ----	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -
579	NpO <sub>2</sub> Cl (aq)	NpO <sub>2</sub> Cl+
581	NpO <sub>2</sub> F (aq)	NpO <sub>2</sub> F+
583	NpO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (aq)	NpO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (aq)
585	NpO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +	NpO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (aq)
587	NpO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -	NpO <sub>2</sub> OH (aq)
589	NpO <sub>2</sub> OH+	NpO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)
591	NpO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -	NpOH++
593	NpOH+++	NpSO <sub>4</sub> ++
595	OH-	Octanoate
597	Octanoic acid (aq)	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ----
599	PH <sub>4</sub> +	PO <sub>3</sub> F--
601	Pb (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (aq)	PbCH <sub>3</sub> COO+
603	PbCl+	PbCl <sub>2</sub> (aq)
605	PbCl <sub>3</sub> -	PbCl <sub>4</sub> --
607	PbF+	PbF <sub>2</sub> (aq)
609	PbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +	PbHPO <sub>4</sub> (aq)
611	Pentanoate	Pentanoic acid (aq)
613	Phenol (aq)	Phenylalanine (aq)
615	Propane (aq)	Propanoate

617	Pu(HPO4)2(aq)	Pu(HPO4)3--
619	Pu(HPO4)4----	Pu(OH)2++
621	Pu(OH)3+	Pu(OH)4(aq)
623	Pu(OH)5-	Pu(SO4)2(aq)
625	Pu(SO4)2-	PuCl++
627	PuCl+++	PuF+++
629	PuF2++	PuF3+
631	PuF4(aq)	PuH2PO4++
633	PuHPO4++	PuO2(CO3)2--
635	PuO2Cl+	PuO2F+
637	PuO2F2(aq)	PuO2F3-
639	PuO2F4--	PuO2H2PO4+
641	PuO2OH(aq)	PuO2OH+
643	PuO2SO4(aq)	PuOH++
645	PuOH+++	PuSO4+
647	PuSO4++	RbBr(aq)
649	RbCl(aq)	RbF(aq)
651	RbI(aq)	Ru(Cl)2+
653	Ru(Cl)3(aq)	Ru(OH)2+
655	Ru(OH)2Cl+	Ru(OH)2Cl2(aq)
657	Ru(OH)2Cl3-	Ru(OH)2Cl4--
659	Ru(OH)2SO4(aq)	Ru(OH)4(aq)
661	Ru(SO4)2-	Ru4(OH)12++++
663	RuCl+	RuCl++
665	RuCl4-	RuCl5--
667	RuCl6---	RuOH++
669	RuSO4(aq)	RuSO4+
671	S--	SO2(aq)
673	Serine(aq)	Si4O8(OH)4----
675	Sn(OH)2(aq)	Sn(OH)2++
677	Sn(OH)3+	Sn(OH)3-
679	Sn(OH)4(aq)	Sn(SO4)2(aq)
681	SnCl+	SnCl2(aq)
683	SnCl3-	SnF+
685	SnF2(aq)	SnF3-
687	SnOH+	SnOH+++
689	SnSO4++	SrCH3COO+
691	SrCO3(aq)	SrCl+
693	SrF+	SrH2PO4+
695	SrHPO4(aq)	SrNO3+
697	SrOH+	SrP2O7--
699	SrPO4-	SrSO4(aq)
701	Tc++	TcO(OH)2(aq)
703	TcOOH+	Th(H2PO4)2++
705	Th(HPO4)2(aq)	Th(HPO4)3--
707	Th(OH)2++	Th(OH)4(aq)
709	Th(SO4)2(aq)	Th(SO4)3--
711	Th(SO4)4----	Th2(OH)2(6+)
713	Th4(OH)8(8+)	Th6(OH)15(9+)
715	ThCl+++	ThCl2++
717	ThCl3+	ThCl4(aq)
719	ThF+++	ThF2++
721	ThF3+	ThF4(aq)
723	ThH2PO4+++	ThH3PO4++++
725	ThOH+++	ThSO4++
727	Threonine(aq)	Toluene(aq)
729	Tryptophan(aq)	Tyrosine(aq)
731•	U(CO3)4----	U(CO3)5(6-)
733•	U(NO3)2++	* U(OH)4(aq)
735•	U(SCN)2++	* U(SO4)2(aq)
737•	UBr+++	* UCl+++
739*	UF+++	* UF2++
741*	UF3+	* UF4(aq)
743*	UF5-	* UF6--
745•	UI+++	• UNO3+++
747*	UO2(CO3)2--	• UO2(CO3)3(5-)
749*	UO2(CO3)3----	* UO2(H2PO4)(H3PO4)+
751*	UO2(H2PO4)2(aq)	• UO2(IO3)2(aq)
753•	UO2(N3)2(aq)	• UO2(N3)3-
755•	UO2(N3)4--	• UO2(OH)2(aq)

757• UO2(OH)3-	• UO2(OH)4--
759• UO2(SCN)2(aq)	• UO2(SCN)3-
761• UO2(SO3)2--	* UO2(SO4)2--
763• UO2Br+	• UO2BrO3+
765* UO2CO3(aq)	* UO2Cl+
767• UO2Cl2(aq)	• UO2ClO3+
769* UO2F+	* UO2F2(aq)
771* UO2F3-	* UO2F4--
773* UO2H2PO4+	* UO2H3PO4++
775• UO2HPO4(aq)	• UO2IO3+
777• UO2N3+	• UO2NO3+
779* UO2OH+	• UO2PO4-
781• UO2S2O3(aq)	• UO2SCN+
783• UO2SO3(aq)	* UO2SO4(aq)
785* UOH+++	• USCN+++
787* USO4++	V(OH)2+
789 V2(OH)2++++	VO(OH)3(aq)
791 VO2(HPO4)2---	VO2(OH)2-
793 VO2F(aq)	VO2F2-
795 VO2H2PO4(aq)	VO2HPO4-
797 VO2SO4-	VO3OH--
799 VOF+	VOF2(aq)
801 VOH++	VOOH+
803 VOSO4(aq)	VSO4+
805 Valine(aq)	Zn(CH3COO)2(aq)
807 Zn(CH3COO)3-	ZnCH3COO+
809 ZnCl+	ZnCl2(aq)
811 ZnCl3-	ZnCl4--
813 ZnF+	ZnH2PO4+
815 ZnHCO3+	ZnHPO4(aq)
817 ZnOH+	ZnPO4-
819 ZnSeO4(aq)	Zr(OH)3+
821 Zr(OH)4(aq)	Zr(SO4)2(aq)
823 Zr(SO4)3--	ZrF+++
825 ZrF2++	ZrF3+
827 ZrF4(aq)	ZrF5-
829 ZrF6--	ZrOH+++
831 ZrSO4++	a-Aminobutyric acid(aq)
833 n-Butane(aq)	n-Butylbenzene(aq)
835 n-Heptane(aq)	n-Heptylbenzene(aq)
837 n-Hexane(aq)	n-Hexylbenzene(aq)
839 n-Octane(aq)	n-Octylbenzene(aq)
841 n-Pentane(aq)	n-Pentylbenzene(aq)
843 n-Propylbenzene(aq)	o-Phthalic acid(aq)

#### minerals

1 (Pb(OH)2)3.PbCl2	• (UO2)2As2O7
3• (UO2)2Cl3	• (UO2)2P2O7
5• (UO2)3(AsO4)2	* (UO2)3(PO4)2
7• (UO2)3(PO4)2:4H2O	(VO)3(PO4)2
9 Acanthite	Afwillite
11 Silver	Ag3PO4
13 Ahlfeldite	Akemanite
15 Aluminum	Al2(SO4)3
17 Al2(SO4)3:6H2O	AlF3
19 Alabandite	Alamosite
21 Albite	Albite high
23 Albite low	Alstonite
25 Alum-K	Alunite
27 Americium	Am(OH)3
29 Am(OH)3(am)	AmCHCO3
31 Amesite-14A	Analcime
33 Analcime-dehy	Andalusite
35 Andradite	Anglesite
37 Anhydrite	Annite
39 Anorthite	Antarcticite
41 Anthophyllite	Antigorite
43 Antlerite	Aphthitalite

45	Aragonite	Arcanite
47	Arsenolite	Arsenopyrite
49	Artinite	Arsenic
51	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (mono)
53	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (octa)	Atacamite
55	Gold	Azurite
57	Boron	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
59	Barium	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
61	Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
63•	Ba <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	• Ba <sub>3</sub> UO <sub>6</sub>
65	BaBr <sub>2</sub>	BaBr <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
67	BaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
69	BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	BaCrO <sub>4</sub>
71	BaHPO <sub>4</sub>	BaI <sub>2</sub>
73	BaMnO <sub>4</sub>	BaO
75	BaS	BaSeO <sub>3</sub>
77	BaSeO <sub>4</sub>	BaSiF <sub>6</sub>
79•	BaU <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	• BaUO <sub>4</sub>
81	BaZrO <sub>3</sub>	Eaddeleyite
83	Barite	Barytocalcite
85	Bassanite	* Bassetite
87	Beryllium	• Be <sub>13</sub> U
89	Beidellite-Ca	Beidellite-Cs
91	Beidellite-H	Beidellite-K
93	Beidellite-Mg	Beidellite-Na
95	Berlinite	Berndtite
97	Bieberite	Birnessite
99	Bischofite	Bixbyite
101	Blodite	Boehmite
103*	Boltwoodite	* Boltwoodite-Na
105	Borax	Boric acid
107	Bornite	Brezinaite
109	Brochantite	Brucite
111	Brushite	Bunsenite
113	Burkeite	Graphite
115	Calcium	Ca-Al Pyroxene
117	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
119	Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
121	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
123	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·13H <sub>2</sub> O
125	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·19H <sub>2</sub> O	Ca <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·13H <sub>2</sub> O
127	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O
129	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O (beta)
131	CaSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSeO <sub>4</sub>
133•	CaUO <sub>4</sub>	CaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
135	CaZrO <sub>3</sub>	CaGrosselite
137	Calcite	Calmel
139	Carnallite	Carnotite
141	Cassiterite	Cattierite
143	Cadmium	CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
145	CdSO <sub>4</sub> ·2.667H <sub>2</sub> O	CdSO <sub>4</sub> ·8/3H <sub>2</sub> O
147	CdSeO <sub>3</sub>	CdSeO <sub>4</sub>
149	Cerium	Celadonite
151	Celestite	Cerussite
153	Chalcanthite	Chalcedony
155	Chalcoite	Chalcoyanite
157	Chalcopyrite	Chamosite-7A
159	Chlorargyrite	Chloromagnesite
161	Chromite	Chrysocolla
163	Chrysotile	Cinnabar
165	Claudetite	Clausthalite
167	Clinochalcocmenite	Clinochlore-14A
169	Clinochlore-7A	Clinoptilolite
171	Clinoptilolite-Ca	Clinoptilolite-Cs
173	Clinoptilolite-K	Clinoptilolite-NH <sub>4</sub>
175	Clinoptilolite-Na	Clinoptilolite-Sr
177	Clinoptilolite-dehy	Clinoptilolite-dehy-Ca
179	Clinoptilolite-dehy-Cs	Clinoptilolite-dehy-K
181	Clinoptilolite-dehy-NH <sub>4</sub>	Clinoptilolite-dehy-Na
183	Clinoptilolite-dehy-Sr	Clinoptilolite-hy-Ca

185	Clinoptilolite-hy-Cs	Clinoptilolite-hy-K
187	Clinoptilolite-hy-Na	Clinoptilolite-hy-Sr
189	Clinzoisite	Cobalt
191	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>
193	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
195	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>
197	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
199	CoF <sub>2</sub>	CoF <sub>3</sub>
201	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoHFO <sub>4</sub>
203	CoO	CoS
205	CoSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
207	CoSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CoSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
209	CoSeO <sub>3</sub>	CoWO <sub>4</sub>
211	Coesite	* Coffinite
213	Colemanite	Cordierite anhyd
215	Cordierite hydr	Corkite
217	Corundum	Coturnite
219	Covellite	Chromium
221	CrCl <sub>3</sub>	CrF <sub>3</sub>
223	CrF <sub>4</sub>	CrI <sub>3</sub>
225	CrO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>
227	CrS	Cristobalite
229	Cristobalite-a	Cristobalite-b
231	Crocoite	Cronstedtite-7A
233	Cesium	• Cs <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
235	• Cs <sub>2</sub> U <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	• Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>
237	Copper	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
239	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub>
241	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuF
243	CuF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
245	CuSeO <sub>3</sub>	Cuprite
247	Daphnite-14A	Daphnite-7A
249	Dawsonite	Delafossite
251	Diaspore	Dicalcium silicate
253	Diopside	Diopside
255	Dolomite	Dolomite-dis
257	Dolomite-ord	Downeyite
259	Dysprosium	Enstatite
261	Epidote	Epidote-ord
263	Epsomite	Erbium
265	Erythrite	Eskolaite
267	Ettringite	Europium
269	Eu(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
271	Eu(OH) <sub>2</sub> ·5Cl·5	Eu(OH) <sub>2</sub> Cl
273	Eu(OH) <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O
275	Eu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cubic)
277	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (monoclinic)	Eu <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
279	EuBr <sub>3</sub>	EuCl <sub>2</sub>
281	EuCl <sub>3</sub>	EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
283	EuF <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	EuO
285	EuOCl	EuS
287	EuSO <sub>4</sub>	Eucryptite
289	Fayalite	Iron
291	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
293	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeAsO <sub>4</sub>
295	FeF <sub>2</sub>	FeF <sub>3</sub>
297	FeO	FeSO <sub>4</sub>
299	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrite-Ca
301	Ferrite-Cu	Ferrite-Dicalcium
303	Ferrite-Mg	Ferrite-Zn
305	Ferroselite	Ferroselite
307	Fluorapatite	Fluorite
309	Forsterite	Foshagite
311	Frankdicksonite	Freboldite
313	Gallium	Galena
315	Gaylussite	Gadolinium
317	Gehlenite	Gibbsite
319	Gismondine	Glauberite
321	Goethite	Greenalite
323	Grossular	Gypsum



325	Gyrolite	• H-Antunite
327	HTcO4	* Haiweeite
329	Halite	Hatnurite
331	Hausmannite	Heazlewoodite
333	Hedenbergite	Heratite
335	Hercynite	Herzenbergite
337	Heulandite	Hexahydrite
339	Hg2SO4	Hg2SeO3
341	HgSeO3	Hillebrandite
343	Hinsdalite	Holmium
345	Hopeite	Huntite
347	Hydroboracite	Hydrocenussite
349	Hydromagnesite	Hydrophilite
351	Hydroxylapatite	Iodine
353	Ice	Illite
355	Ilmenite	Indium
357	Jadeite	Jarosite
359	Jarosite-Na	Potassium
361	K-Feldspar	K2CO3:3/2H2O
363	K2O	K2Se
365•	K2UO4	K3H(SO4)2
367	K8H4(CO3)6:3H2O	KAl(SO4)2
369	KBr	KMgCl3
371	KMgCl3:2H2O	KNaCO3:6H2O
373	KTCO4	* KUO2AsO4
375	Kainite	Kaliginite
377	Kalsilite	Kaolinite
379	Karelianite	* Kasolite
381	Katoite	Kieserite
383	Klockmannite	Krutaitite
385	Kyanite	Lanthanum
387	Lammarite	Lanarkite
389	Lansfordite	Lamite
391	Laumontite	Laurite
393	Lawrencite	Lawsonite
395	Leonite	Lithium
397	Li2Se	• Li2UO4
399*	LiUO2AsO4	Line
401	Limmaeite	Litharge
403	Lopezite	Lutetium
405	Magnesiochromite	Magnesite
407	Magnetite	Malachite
409	Manganite	Manganosite
411	Margarite	Massicot
413	Matlockite	Maximum Microcline
415	Mayerite	Melanterite
417	Mercallite	Merwinite
419	Mesolite	Metacinnabar
421	Magnesium	Mg1.25SO4(OH)0.5:0.5H2O
423	Mg1.5SO4(OH)	Mg2V2O7
425	Mg3(AsO4)2	MgBr2
427	MgBr2:6H2O	MgCl2:2H2O
429	MgCl2:4H2O	MgCl2:H2O
431	MgOHCl	MgSO4
433	MgSeO3	MgSeO3:6H2O
435•	MgUO4	MgV2O6
437	Millerite	Minium
439	Minnesotaite	Mirabilite
441	Misenite	Manganese
443	Mn(OH)2(am)	Mn(OH)3
445	Mn3(AsO4)2	Mn3(PO4)2
447	MnCl2:2H2O	MnCl2:4H2O
449	MnCl2:H2O	MnHPO4
451	MnO2(gamma)	MnSO4
453	MnSe	MnSeO3
455	MnSeO3:2H2O	MnV2O6
457	Molybdenum	MoSe2
459	Modderite	Molysite
461	Monohydrocalcite	Montepanite
463	Monticellite	Montmor-Ca

465	Montmor-Cs	Montmor-K
467	Montmor-Mg	Montmor-Na
469	Montroydite	Mordenite
471	Mordenite-dehy	Morenosite
473	Muscovite	NH <sub>4</sub> HSe
475	Sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
477	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :7H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
479	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O
481	Na <sub>2</sub> Se	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
483	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	* Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
485*	Na <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> (alpha)	Na <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
487*	Na <sub>3</sub> UO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :2H <sub>2</sub> O
489	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	• Na <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
491	Na <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaBr
493	NaBr:2H <sub>2</sub> O	NaFeO <sub>2</sub>
495	NaNpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :3.5H <sub>2</sub> O	NaTeO <sub>4</sub>
497•	NaUO <sub>3</sub>	Nahcolite
499	Nantokite	Natrolite
501	Natron	Natrosilite
503	Naumantite	Neodymium
505	Nepheline	Nesquehonite
507	Nickel	Ni(OH) <sub>2</sub>
509	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
511	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NiCO <sub>3</sub>
513	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O
515	NiCl <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	NiF <sub>2</sub>
517	NiF <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub>
519	NiSO <sub>4</sub> :6H <sub>2</sub> O(alpha)	Nickelbischofite
521*	Ningyoite	Niter
523	Nitrobarite	Nontronite-Ca
525	Nontronite-Cs	Nontronite-H
527	Nontronite-K	Nontronite-Mg
529	Nontronite-Na	Neptunium
531	Np(HFO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Np(OH) <sub>4</sub>
533	Np <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NpO <sub>2</sub>
535	NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	NpO <sub>2</sub> OH(am)
537	Okenite	Orpiment
539	Otavite	Ottemannite
541	Oxychloride-Mg	Phosphorus
543	Paragonite	Paralaurionite
545	Pargasite	• Parsonsite
547	Lead	Pb(H <sub>2</sub> FO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
549	Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Pb <sub>3</sub> (FO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
551	Pb <sub>3</sub> SO <sub>6</sub>	Pb <sub>4</sub> O(FO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
553	Pb <sub>4</sub> SO <sub>7</sub>	PbCO <sub>3</sub> .PbO
555	PbF <sub>2</sub>	PbHPO <sub>4</sub>
557	PbSO <sub>4</sub> .2NH <sub>3</sub>	PbSeO <sub>4</sub>
559	Palladium	Penroseite
561	Pentahydrate	Periclase
563	Petalite	Phlogopite
565	Phosgenite	Picromerite
567	Pirssonite	Plattnerite
569	Plumbogummite	Polydymite
571	Polyhalite	Portlandite
573	Praseodymium	Prehnite
575*	Przhevalskite	Pseudowollastonite
577	Plutonium	Pu(HFO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
579	Pu(OH) <sub>3</sub>	Pu(OH) <sub>4</sub>
581	Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (beta)	PuF <sub>3</sub>
583	PuF <sub>4</sub>	PuO <sub>2</sub>
585	PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
587	PuO <sub>2</sub> OH(am)	Pyrite
589	Pyrolusite	Pyromorphite
591	Pyromorphite-OH	Pyrophyllite
593	Pyrrhotite	Quartz
595	Radium	Ra(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
597	RaCl <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O	RaSO <sub>4</sub>
599	Rankinite	Rubidium
601•	Rb <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	Rhenium
603	Realgar	Rhodochrosite

605 Rhodnite	Ripidolite-14A
607 Ripidolite-7A	Romarchite
609 Ruthenium	$Ru(OH)_3 \cdot H_2O(am)$
611 $RuBr_3$	$RuCl_3$
613 $RuI_3$	$RuO_2$
615 $RuO_2 \cdot 2H_2O(am)$	$RuO_4$
617* Rutherfordine	Rutile
619 Sulfur	Safflorite
621* Saleeite	Sanbornite
623 Sanidine high	Saponite-Ca
625 Saponite-Cs	Saponite-H
627 Saponite-K	Saponite-Mg
629 Saponite-Na	Scandium
631 Scacchite	* Schoepite
633• Schoepite-dehy(.393)	• Schoepite-dehy(.648)
635• Schoepite-dehy(.85)	• Schoepite-dehy(.9)
637• Schoepite-dehy(1.0)	Scolecite
639 Selenium	$Se_2O_5$
641 $SeCl_4$	$SeO_3$
643 Sellaite	Sepiolite
645 Shcherbinaite	Silicon
647 $SiO_2(am)$	Siderite
649 Sillimanite	* Sklodowskite
651 Samarium	Snectite-high-Fe-Mg
653 Snectite-low-Fe-Mg	Smithsonite
655 Tin	$Sn(OH)_2$
657 $Sn(SO_4)_2$	$Sn_3S_4$
659 $SnBr_2$	$SnBr_4$
661 $SnCl_2$	$SnSO_4$
663 $SnSe$	$SnSe_2$
665* Sodyyite	Sphaerocobaltite
667 Sphalerite	Spinel
669 Spinel-Co	Spodumene
671 Strontium	$Sr(NO_3)_2$
673 $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Sr(OH)_2$
675 $Sr_2SiO_4$	$Sr_3(AsO_4)_2$
677 $SrBr_2$	$SrBr_2 \cdot 6H_2O$
679 $SrBr_2 \cdot H_2O$	$SrCl_2$
681 $SrCl_2 \cdot 2H_2O$	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
683 $SrCl_2 \cdot H_2O$	$SrCrO_4$
685 $SrF_2$	$Sr_3PO_4$
687 $SrI_2$	$SrO$
689 $SrS$	$SrSeO_4$
691 $SrSiO_3$	• $SrUO_4$ (alpha)
693 $SrZrO_3$	Starkeyite
695 Stilbite	Stilleite
697 Strengite	Strontianite
699 Sylvite	Syngenite
701 Tachyhydrite	Talc
703 Tarapacaite	Terbium
705 Technetium	$Tc(OH)_2$
707 $Tc(OH)_3$	$Tc_2S_7$
709 $Tc_3O_4$	$Tc_4O_7$
711 $TcO_2 \cdot 2H_2O(am)$	$TcO_3$
713 $TcOH$	$TcS_2$
715 $TcS_3$	Tenorite
717 Tephroite	Thorium
719 $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	$Th(OH)_4$
721 $Th(SO_4)_2$	$Th_2S_3$
723 $Th_2Se_3$	$Th_7S_{12}$
725 $ThBr_4$	$ThCl_4$
727 $ThF_4$	$ThF_4 \cdot 2.5H_2O$
729 $ThI_4$	$ThS_2$
731 Thénardite	Thamnatrite
733 Thorianite	Titanium
735 Tiemannite	Titanite
737 Thallium	Thulium
739 Tobemmorite-11A	Tobemmorite-14A
741 Tobemmorite-9A	Todorokite
743* Torbernite	Tranolite

745	Trevorite	Tridymite
747	Troilite	Trona-K
749	Tsumebite	Tyuyamunite
751*	Uranium	• U(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
753*	U(HFO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	• U(OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
755	U(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	* U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
757*	U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	* U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :8H <sub>2</sub> O
759	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	• U <sub>2</sub> F <sub>9</sub>
761	U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>15</sub>	• U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>6</sub>
763	U <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	• U <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
765	U <sub>3</sub> As <sub>4</sub>	• U <sub>3</sub> O <sub>5</sub> F <sub>8</sub>
767	U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	• U <sub>3</sub> S <sub>5</sub>
769*	U <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	• U <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>
771	U <sub>4</sub> F <sub>17</sub>	• U <sub>5</sub> O <sub>12</sub> C <sub>1</sub>
773	UAs	• UAs <sub>2</sub>
775	U <sub>Br</sub> 2Cl	• U <sub>Br</sub> 2Cl <sub>2</sub>
777	U <sub>Br</sub> 3	• U <sub>Br</sub> 3Cl
779	U <sub>Br</sub> 4	• U <sub>Br</sub> 5
781	U <sub>Br</sub> Cl <sub>2</sub>	• U <sub>Br</sub> Cl <sub>3</sub>
783	UC	• UC <sub>1.94</sub> (alpha)
785	UCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	• UCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
787	UCl <sub>3</sub>	• UCl <sub>3</sub> F
789	UCl <sub>3</sub> I	* UCl <sub>4</sub>
791	UCl <sub>5</sub>	• UCl <sub>6</sub>
793	UClF <sub>3</sub>	• UClI <sub>3</sub>
795	UF <sub>3</sub>	* UF <sub>4</sub>
797*	UF <sub>4</sub> :2.5H <sub>2</sub> O	• UF <sub>5</sub> (alpha)
799	UF <sub>5</sub> (beta)	• UF <sub>6</sub>
801	UI <sub>3</sub> (beta)	• UI <sub>3</sub>
803	UI <sub>4</sub>	• UN
805	UN <sub>1.59</sub> (alpha)	• UN <sub>1.73</sub> (alpha)
807	UO <sub>2</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	• UO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
809*	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	* UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O
811*	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	* UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :6H <sub>2</sub> O
813	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	* UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (beta)
815	UO <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	* UO <sub>2</sub> (am)
817	UO <sub>2</sub> .25	• UO <sub>2</sub> .3333 (beta)
819	UO <sub>2</sub> .6667	• UO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
821	UO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	• UO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O
823	UO <sub>2</sub> BrOH:2H <sub>2</sub> O	• UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
825	UO <sub>2</sub> Cl	* UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
827	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	• UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O
829	UO <sub>2</sub> ClOH:2H <sub>2</sub> O	* UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
831	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> :3H <sub>2</sub> O	• UO <sub>2</sub> FOH
833	UO <sub>2</sub> FOH:2H <sub>2</sub> O	• UO <sub>2</sub> FOH:H <sub>2</sub> O
835*	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	• UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :4H <sub>2</sub> O
837	UO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	* UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
839*	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :2.5H <sub>2</sub> O	* UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :3.5H <sub>2</sub> O
841*	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :3H <sub>2</sub> O	* UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O
843	UO <sub>3</sub> (alpha)	• UO <sub>3</sub> (beta)
845*	UO <sub>3</sub> (gamma)	• UO <sub>3</sub> :.9H <sub>2</sub> O (alpha)
847	UO <sub>3</sub> :2H <sub>2</sub> O	• UO <sub>Br</sub> 2
849	UO <sub>Br</sub> 3	• UOCl
851	UOCl <sub>2</sub>	• UOCl <sub>3</sub>
853	UOF <sub>2</sub>	* UOF <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O
855	UOF <sub>4</sub>	• UOFOH
857	UOFOH:.5H <sub>2</sub> O	• UP
859	UP <sub>2</sub>	• UP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
861	UP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :20H <sub>2</sub> O	• UP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
863	US	• US <sub>1.9</sub>
865	US <sub>2</sub>	• US <sub>3</sub>
867	USe	• USe <sub>2</sub> (alpha)
869	USe <sub>2</sub> (beta)	• USe <sub>3</sub>
871	Uranigite	* Uraninite
873*	Uranocircite	* Uranophane
875	Vanadium	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
877	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
879	Vaesite	Vivianite
881	Tungsten	Wairakite
883*	Weeksite	Whitlockite

885	Willmanite	Witherite
887	Wollastonite	Wurtzite
889	Wustite	Xenotlite
891	Yttrium	Ytterbium
893	Zincite	Zircon
895	Zinc	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
897	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnF <sub>2</sub>
899	ZnSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Zoisite
901	Zirconium	o-Phthalic acid

liquids

1	Bromine	Quicksilver
---	---------	-------------

\* note - (eqpt/pcrsg) The pure liquids block has not been written on the data1 and data1f files, because the EQ3NR and EQ6 codes presently do not treat non-aqueous liquids.

gases

1	Ag(g)	Al(g)
3	Argon	B(g)
5	BF <sub>3</sub> (g)	Br <sub>2</sub> (g)
7	C(g)	CH <sub>4</sub> (g)
9	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
11	Ca(g)	Cd(g)
13	Chlorine	Cs(g)
15	Cu(g)	Fluorine
17	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
19	H <sub>2</sub> S(g)	HBr(g)
21	HCl(g)	HF(g)
23	HI(g)	Helium
25	Hg(g)	I <sub>2</sub> (g)
27	K(g)	Krypton
29	Li(g)	Mg(g)
31	Nitrogen	NH <sub>3</sub> (g)
33	Na(g)	Neon
35	O <sub>2</sub> (g)	Pb(g)
37	Rb(g)	Radon
39	S <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
41	Si(g)	SiF <sub>4</sub> (g)
43	Sn(g)	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (g)
45	Th(g)	Ti(g)
47	TiCl <sub>4</sub> (g)	• U(g)
49	U <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> (g)	• U <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (g)
51	U <sub>2</sub> F <sub>10</sub> (g)	• UBr(g)
53	UBr <sub>2</sub> (g)	• UBr <sub>3</sub> (g)
55	UBr <sub>4</sub> (g)	• UBr <sub>5</sub> (g)
57	UCl(g)	• UCl <sub>2</sub> (g)
59	UCl <sub>3</sub> (g)	• UCl <sub>4</sub> (g)
61	UCl <sub>5</sub> (g)	• UCl <sub>6</sub> (g)
63	UF(g)	• UF <sub>2</sub> (g)
65	UF <sub>3</sub> (g)	• UF <sub>4</sub> (g)
67	UF <sub>5</sub> (g)	• UF <sub>6</sub> (g)
69	UI(g)	• UI <sub>2</sub> (g)
71	UI <sub>3</sub> (g)	• UI <sub>4</sub> (g)
73	UO(g)	• UO <sub>2</sub> (g)
75	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	• UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (g)
77	UO <sub>3</sub> (g)	• UOF <sub>4</sub> (g)
79	Xenon	Zn(g)

solid solutions

1	Biotite	
	Annite	Phlogopite
2	Carbonate-Calcite	

	Calcite	Magnesite
	Rhodochrosite	Siderite
	Smithsonite	Strontianite
3	Chlorite-ss	
	Clinochlore-14A	Daphnite-14A
4	Clinoptilolite-hy-ss	
	Clinoptilolite-hy-Ca	Clinoptilolite-hy-Cs
	Clinoptilolite-hy-K	Clinoptilolite-hy-Na
	Clinoptilolite-hy-Sr	
5	Clinoptilolite-ss	
	Clinoptilolite-Ca	Clinoptilolite-Cs
	Clinoptilolite-K	Clinoptilolite-NH4
	Clinoptilolite-Na	Clinoptilolite-Sr
6	Epidote-ss	
	Clinozoisite	Epidote
7	Garnet-ss	
	Andradite	Grossular
8	Olivine	
	Fayalite	Forsterite
9	Orthopyroxene	
	Enstatite	Ferrosilite
10	Plagioclase	
	Albite high	Anorthite
11	Sanidine-ss	
	Albite high	Sanidine high
12	Saponite-tri	
	Saponite-Ca	Saponite-H
	Saponite-K	Saponite-Mg
	Saponite-Na	
13	Smeectite-di	
	Beidellite-Ca	Beidellite-K
	Beidellite-Mg	Beidellite-Na
	Montmor-Ca	Montmor-K
	Montmor-Mg	Montmor-Na
	Nontronite-Ca	Nontronite-K
	Nontronite-Mg	Nontronite-Na

**ANNEXE 2: Tableaux des teneurs en éléments chimiques des fluides expérimentaux E1,C31-1 et C31-2**

ppm	C31-1				C31-2				E1			
	7j	21j	62j	4m	7j	21j	62j	4m	7j	21j	62j	4m
Si	3.34	4.14	5.86	7.83	1.55	2.93	4.51	10.03	1.69	6.24	9.22	21.64
Al	0.32	0.51	0.23	0.73	1.87	3.40	0.46	0.73	1.08	4.15	1.87	0.68
Fe	1.08	2.15	0.41	0.23	7.22	17.57	1.50	0.20	2.07	12.44	2.88	0.48
Mn	108.00	138.60	0.05	0.04	585.50	1266.00	0.11	0.09	12.64	84.80	0.06	0.04
Mg	5.42	6.34	8.53	16.78	4.32	6.55	5.32	7.59	0.52	1.24	0.88	1.04
Ca	16.04	20.11	38.15	62.47	8.50	15.94	19.81	24.53	2.90	7.33	8.07	5.68
Na	1.73	1.33	6.40	6.15	1.35	2.00	2.04	7.46	1.48	1.54	1.80	6.21
K	3.07	3.80	5.16	13.16	3.35	3.51	3.80	13.89	1.17	3.22	3.13	5.47
Ti	0.26	0.10	0.00	0.06	0.57	0.97	0.00	0.04	0.30	1.02	0.06	0.03
N03	2.20	1.70	8.20		3.04	0.38	5.70		4.19	2.70	4.50	
S04	76.50	85.30	129.10	180.00	21.30	24.30	33.00	46.00	18.30	20.50	23.10	25.00
Cl	1.07	2.10	4.60	5.50	2.52	3.80	3.70	5.50	1.05	2.60	2.10	3.00
F	0.20	0.29	0.50	0.20	0.18	0.23	0.32	0.60	1.40	2.30	2.90	2.40
As	0.0532	0.1506	0.1507	0.0563	0.2195	0.5088	0.2088	0.1930	0.0167	0.1085	0.0309	0.0053
Ba	0.0567	0.1322	0.1048	0.2564	0.2392	0.5548	0.1497	0.2837	0.0133	0.0575	0.0272	0.2839
Bi	0.0001	0.0003	0.0000	0.0002	0.0002	0.0001	0.0000	0.0003	0.0009	0.0011	0.0001	0.0000
Ce	0.0032	0.0061	0.0013	0.0006	0.0276	0.0540	0.0053	0.0009	0.0076	0.0624	0.0150	0.0015
Co	0.0047	0.0112	0.0027	0.0010	0.0492	0.1443	0.0096	0.0007	0.0027	0.0055	0.0038	0.0015
Cr	0.0020	0.0021	0.0196	0.0000	0.0042	0.0076	0.0005	0.0000	0.0021	0.0083	0.0020	0.0000
Cs	0.0014	0.0013	0.0003	0.0002	0.0054	0.0059	0.0008	0.0005	0.0044	0.0163	0.0043	0.0011
Cu	0.0061	0.0088	0.0044	0.0037	0.0399	0.0899	0.0099	0.0058	0.0135	0.0487	0.0161	0.0878
Dy	0.0005	0.0013	0.0003	0.0001	0.0042	0.0114	0.0010	0.0003	0.0022	0.0031	0.0007	0.0001
Hg	0.0005	0.0001	0.0007	0.0008	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
La	0.0009	0.0025	0.0007	0.0003	0.0071	0.0178	0.0022	0.0005	0.0034	0.0262	0.0077	0.0007
Mo	0.0256	0.0363	0.0812	0.0498	0.0104	0.0083	0.0369	0.0534	0.0004	0.0008	0.0002	0.0006
Nd	0.0018	0.0046	0.0011	0.0004	0.0148	0.0411	0.0036	0.0010	0.0032	0.0316	0.0073	0.0007
Ni	0.0082	0.0174	0.0068	0.0029	0.0506	0.1176	0.0110	0.0117	0.0104	0.0199	0.0107	0.0075
Pb	0.0541	15.4226	0.0193	0.0019	0.3131	0.7049	0.0498	0.0117	0.0939	0.2791	0.0605	0.0024
Pr	0.0004	0.0010	0.8858	0.0001	0.0032	0.0084	0.0006	0.0002	0.0009	0.0085	0.0019	0.0002
Rb	0.0031	0.0033	0.0029	0.0028	0.0059	0.0085	0.0035	0.0034	0.0092	0.0253	0.0166	0.0080
Sn				0.0002				0.0003				0.0001
Sr	0.0494	0.0647	0.1421	0.1221	0.0430	0.0878	0.0632	0.0714	0.0094	0.0255	0.0167	0.0206
Th	0.0005	0.0012	0.0006	0.0001	0.0030	0.0070	0.0006	0.0001	0.0013	0.0090	0.0030	0.0002
U	0.3427	0.9663	0.5922	0.4172	1.1046	2.7973	1.3564	0.9272	0.0602	0.4069	0.1243	0.0066
V	0.0015	0.0036	0.1160	0.0010	0.0102	0.0264	0.0032	0.0021	0.0019	0.0133	0.0040	0.0014
Y	0.0028	0.0073	0.0014	0.0008	0.0228	0.0607	0.0048	0.0013	0.0012	0.0126	0.0033	0.0003
Zn	0.0342	0.0672	0.1957	0.0387	0.4324	0.9979	0.1005	0.0774	0.1050	0.2598	0.2296	0.1743
Zr	0.0017	0.0034	0.0014	0.0000	0.0017	0.0030	0.0017	0.0002	0.0059	0.0137	0.0147	0.0031
Cd				0.0007				0.0008				0.0064





**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur FRITZ Bertrand, Directeur de Recherches CNRS, Université Louis Pasteur  
Strasbourg**

**Monsieur MOINE Bernard, Directeur de Recherches CNRS, Université de Toulouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur GUERCI Alain**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une  
thèse intitulée :

**"Modélisation géochimique des interactions fluides-roches et du  
comportement de l'uranium : application à des paléo-altérations  
hydrothermales, et à l'environnement des sites miniers".**

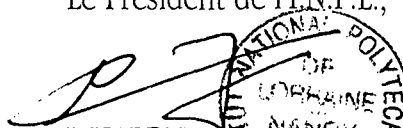
en vue de l'obtention du titre de :


**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GÉOSCIENCES"**

Fait à Vandoeuvre le, **13 Mai 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,

  
J. HARDY



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

**Service Commun de la Documentation**  
**INPL**  
**Nancy-Brabois**

