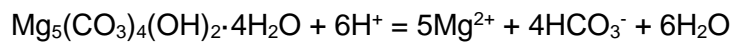


## ETUDE DE LA REACTIVITE DES CARBONATES DE MAGNESIUM

Dans ce travail est présentée une étude systématique de la réactivité des carbonates de magnésium, plus précisément dissolution et précipitation, dans les environnements naturels.

Des expériences de dissolution et précipitation d'hydromagnésite naturelle ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), le carbonate magnésien hydraté le plus abondant dans la nature, ont été réalisées en réacteurs fermés en fonction de la température de 22,5 à 75 °C et à des pH compris entre 8,6 et 10,7. La constante d'équilibre de la réaction



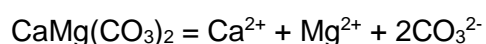
a été déterminée à partir des compositions finales des fluides obtenues lors de ces expériences de dissolution et précipitation. Les vitesses de précipitations normalisées à la surface BET du minéral augmentent d'un facteur  $\sim 2$  lorsque le pH décroît de 10,7 à 8,6. Les vitesses de précipitation mesurées sont approximativement deux ordres de grandeur plus rapides que les vitesses de dissolution de la forstérite aux mêmes pH. Ceci suggère que les vitesses globales de carbonatation de l'olivine aux conditions ambiantes sont contrôlées par la dissolution relativement lente de ce minéral.

Les mécanismes de dissolution et précipitation de l'hydromagnésite sont caractérisés par l'évolution temporelle de la composition isotopique du magnésium lors des interactions fluide-minéral. Toutes les expériences ont été réalisées en réacteurs fermés dans des solutions tamponnées de carbonate de sodium ayant un pH de 8 à 9. Durant la dissolution et la précipitation de l'hydromagnésite, la composition isotopique de magnésium du fluide devient plus lourde après que le fluide ait atteint l'équilibre chimique avec le minéral; à la fin des expériences, la valeur du  $\delta^{26}\text{Mg}$  du fluide est ainsi jusqu'à  $\sim 0,25$  ‰ plus lourde que celle de l'hydromagnésite qui se dissout. Ces observations sont en conformité avec l'hypothèse théorique que l'équilibre minéral-fluide est dynamique (*i.e.*, à l'équilibre dissolution et précipitation se produisent à des vitesses égales, différentes de zéro). De plus, les résultats présentés dans cette étude confirment que la composition isotopique de l'hydromagnésite continue d'évoluer vers l'équilibre, même après que le minéral ait atteint l'équilibre chimique avec le fluide à son contact. Cette observation suggère que la préservation des signatures isotopiques des minéraux carbonatés dans les enregistrements géologiques nécessite que le

système fluide-minéral reste isolé de possibles apports chimiques externes et/ou l'existence d'un mécanisme d'inhibition de la dissolution/précipitation qui reste à ce jour à définir.

L'effet de calcium aqueux sur la cinétique de croissance de la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ) à 100 °C et pH ~ 7,7 a été déterminé. En utilisant la microscopie à force atomique hydrothermale (HAFM), nous avons mesuré des vitesses d'avancement des marches obtuses sur les plans de clivages (104) de  $4 \pm 3$  nm/s pour des états de saturation du fluide de 86 à 117. Ces vitesses ne varient pas significativement avec la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ . De même, les vitesses de croissance de la magnésite déterminées dans des réacteurs hydrothermaux à circulation (HMFR) ne montrent pas des variations significatives avec la concentration en calcium aqueux. Toutes les vitesses mesurées par HAFM et HMFR peuvent être décrites avec précision en tenant compte des effets liés à la fois aux mécanismes de croissance en spirale et de nucléation/croissance bidimensionnelles. Malgré l'absence d'un effet significatif du calcium dissous sur la vitesse de croissance de la magnésite, la spectroscopie Raman a confirmé l'incorporation de jusqu'à 8 mole pourcent de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la structure de la magnésite lors de sa croissance.

La solubilité d'une dolomite naturelle ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) a été déterminée de 50 à 175 °C dans des solutions 0,1 mol/kg de NaCl en utilisant une cellule de concentration à électrode d'hydrogène (HECC). On a essayé d'atteindre l'équilibre dolomite-solution aqueuse à partir à la fois de solutions sous-saturées et sur-saturées par rapport à ce minéral. Bien que la dissolution du solide conduise aisément à un état d'équilibre fluide-dolomite à toutes les températures étudiées, un équilibre apparent n'a été obtenu via la précipitation du solide qu'à 150 et 175 °C. La valeur du produit de solubilité de la réaction



générée dans cette étude est à peu près égale à celle prédite par SUPCRT92 à 200 °C mais elle est environ d'un ordre de grandeur plus élevée à 50 °C, ce qui suggère que la dolomite est un peu moins stable que ce qui était supposé jusqu'à maintenant.

La croissance de dolomite sur sa surface (104) a été observée par HAFM à des températures jusqu'à 100 °C, des pH compris entre 4 et 8 et des pressions jusqu'à 5 bars. La plupart des expériences de croissance, cependant, n'ont abouti qu'à la formation d'une ou deux couches de carbonates (d'une épaisseur de ~ 3 Å) qui reproduisent les caractéristiques morphologiques initiales de la surface, ressemblant ainsi à un effet de gabarit. La croissance au sommet de ces couches est fortement inhibée et ne montre aucune morphologie de croissance présentant une orientation cristallographique systématique. Ainsi, cette étude montre que tandis que la dissolution peut aisément libérer de la matière de la surface de la

dolomite jusqu'à de grandes profondeurs, la croissance devient très lente une fois que la première monocouche s'est formée à la surface du solide.