

Étude des processus de la dissolution des silicates par une combinaison d'approches microstructurales, élémentaires et isotopiques

Directeurs de thèse : Damien Daval et Damien Lemarchand

Résumé du projet

La modélisation des réactions de dissolution des silicates repose sur trois principes fondamentaux : 1) la congruence des réactions, qui stipule que le relargage des éléments suit la stœchiométrie du minéral ; 2) l'invariance temporelle de la réactivité, qui stipule que la cinétique de dissolution obéit à une seule constante de vitesse, indépendante de l'avancement de réaction et 3) l'invariance directionnelle de la réactivité, qui stipule que chaque face cristallographique se dissout à la même vitesse. Récemment, nous avons contribué à démontrer que la réactivité minérale, en particulier des silicates, ne vérifie en réalité aucun de ces trois principes, ce qui pourrait expliquer la différence systématiquement observée entre les observations de terrain et la modélisation qui en est faite. Cette thèse vise donc à préciser les réactions élémentaires qui contrôlent la réactivité des surfaces minérales afin d'aboutir à un modèle mécanistique plus réaliste de la dissolution des silicates. Le caractère innovant de ce projet repose sur la combinaison unique et inédite au niveau international de compétences de pointe en caractérisation submicronique des surfaces minérales et en mesures des fractionnements isotopiques disponibles au LHyGeS. En outre, cette thèse contribuera en collaboration avec le CEMHTI (Orléans) au développement méthodologique de la résonance magnétique nucléaire par polarisation dynamique nucléaire (RMN-DNP), afin de d'étudier l'évolution de l'environnement chimique local du silicium à l'interface fluide-minéral lors de la dissolution, et d'établir ainsi un lien entre organisation atomique et cinétique macroscopique.

État de l'art

La démarche conventionnelle pour modéliser les flux de matière mis en jeu au cours des interactions eau-roche consiste à établir des lois cinétiques à partir d'expériences de dissolution de monominéraux menées dans des conditions simplifiées. Alors que l'on attend de ces lois cinétiques des prédictions valables à grande échelle de temps, celles-ci peinent en réalité à prédire la réactivité de minéraux tels les silicates sur quelques semaines (Daval et al., 2011 ; Galeczka et al., 2014). Le paramètre correspondant à la surface réactive des minéraux est alors souvent ajusté sur plusieurs ordres de grandeur afin de caler les simulations aux observations (e.g. Montes-H et al., 2005 ; Goderris et al. 2006 ; Maher et al., 2009 ; Aradottir et al., 2012 ; Moore et al. 2012).

Un faisceau d'indices issus en grande partie des travaux récents du LHyGeS semblent cependant contredire tout ou partie des hypothèses qui sous-tendent le modèle standard de réactivité des silicates :

- Un effet de vieillissement des surfaces minérales associé au développement en surface des silicates d'une couche nano- à micrométrique riche en silicium qui affecte les propriétés physico-chimiques de l'interface fluide-minéral et entraîne une diminution sensible de la vitesse de dissolution

avec le temps (e.g. Maher et al. 2004 ; Daval et al., 2011, 2017). Les mécanismes de formation de cette couche sont encore débattus (Gin et al., 2015 ; Hellmann et al., 2015). Au centre de ce débat se trouve la compréhension du transport des entités réactives –eau, protons, hydroxyles dans le solide. Alors que certaines évidences suggèrent que les couches constituent un précipité interfacial nanoporeux dans lequel l'eau circule librement (Hellmann et al., 2015), d'autres caractérisations tendent à montrer que le transport des entités réactives est limité à l'interface externe, et que la progression du front d'altération se fait par diffusion à l'état solide (Gin et al., 2015). Par ailleurs, il n'est pas à exclure qu'un continuum mécanistique existe entre ces deux positions extrêmes et caractéristiques de conditions d'altération très contrastées. Enfin, et sans doute de façon plus importante, ces études s'accordent sur l'idée que les couches se réorganisent au cours du temps (Daval et al., 2017), ce qui soulève donc la question des propriétés de transport de la couche interfaciale, de son évolution dans le temps et des mécanismes qui les contrôlent.

- Un effet des structures cristallines sur la réactivité des minéraux se traduisant par une forte anisotropie de la vitesse de réaction suivant les faces considérées, ce que les lois macroscopiques classiques ne peuvent reproduire (Daval et al., 2013 ; Pollet-Villard et al., 2016). Ces résultats remettent en question le principe suivant lequel la dissolution des silicates dépend d'une étape cinétiquement limitante unique, résultant du détachement d'un précurseur produit par lessivage préférentiel des cations labiles (Oelkers et al., 1994).

- Une perte de congruence des réactions de dissolution des silicates très souvent observée lorsque les conditions expérimentales sont faiblement agressives (faible température et/ou pH proche de la neutralité). Cette non-congruence peut toucher à différents niveaux l'ensemble des éléments constitutifs des minéraux, qu'il s'agisse des éléments formateurs de réseau (Saint-Lys, 2017), des éléments modificateurs de réseau (Daval et al., 2017) ; ou des éléments en traces (Saint-Lys, 2017), ces derniers pouvant être libérés dans des proportions n'ayant aucune commune mesure avec la stœchiométrie du minéral. Cette libération préférentielle contredit directement l'hypothèse d'une distribution homogène et aléatoire des éléments trace dans le réseau cristallin et suggère que la réaction d'hydrolyse ne se limite pas aux seules premières couches monoatomiques du solide comme il est classiquement admis. Elle peut avoir deux origines possibles : (1) si la répartition des éléments trace est homogène au sein des silicates, leur mobilisation indiquerait que l'eau est en mesure de réagir avec une proportion importante du volume du cristal ou (2) si la répartition des éléments trace est hétérogène, leur mobilisation indiquerait la dissolution préférentielle de certains sites spécifiques.

Ces travaux récents confèrent une importance capitale à un contrôle des structures cristallographiques sur la réactivité des surfaces minérales, aspect que l'approche standard réduisant la complexité du processus de dissolution à l'hydrolyse d'une liaison chimique unique (Schott et al., 2009) est dans l'incapacité d'appréhender. Ils invalident par là-même le cadre conceptuel dans lequel les lois de vitesse ont été bâties, les lois en elles-mêmes, et bien évidemment les prédictions résultant de leur utilisation.

Objectifs et description des travaux

Le présent projet de thèse a pour objectif de préciser les mécanismes réactionnels qui contrôlent la dissolution des minéraux silicatés et permettre d'améliorer notre capacité de prédire les vitesses d'altération des minéraux en milieux naturels. Pour cela, ce projet repose sur la réalisation d'expériences en laboratoire de dissolution de silicates modèles qui seront suivies par une caractérisation multi-échelle des propriétés physico-chimiques de l'interface fluide-minérale et d'une modélisation des réactions élémentaires qui sont à l'origine de sa formation et de son évolution. Deux aspects seront développés en particulier :

1) Étude des propriétés physico-chimiques de la couche interfaciale et des réactions élémentaires et paramètres qui contrôlent sa formation et son évolution

Densité de la couche et organisation structurale du Si – l'étude de la densité de la couche interfaciale et de son évolution temporelle sera réalisée par réflectométrie de rayons X (XRR) grâce à l'acquisition récente par le LHyGeS d'un diffractomètre de dernière génération (Daval et al., 2017).

Elle sera complétée d'une détermination de la coordination du Si spécifiquement présent dans la couche hydratée grâce à un développement méthodologique inédit en RMN-DNP en collaboration avec Pierre Florian (CEMHTI, Orléans). En particulier, cette caractérisation devra permettre d'établir la polymérisation du Si dans la couche interfaciale et les paramètres qui en contrôlent l'évolution temporelle (essentiellement : T et pH). La confrontation de ces deux approches permettra de vérifier si la réorganisation du réseau à l'échelle atomique se traduit par une modification de la densité des couches à l'échelle nanométrique, et si une relation bijective entre ces deux échelles permettrait à l'avenir de s'affranchir de l'étude systématique aux deux échelles, coûteuse en temps et en argent.

Propriétés d'échange et de diffusivité – l'étude des capacités d'échange de matière entre la couche interfaciale et le fluide ainsi que des propriétés de diffusivité à travers cette couche se fera grâce au traçage isotopique de ^{29}Si et du D dans l'eau (e.g. Gin et al., 2015). Les profils des traceurs isotopiques dans le réseau silicaté seront déterminés par nanoSIMS (collaboration : Laurent Rémusat, MNHN, Paris). Les capacités de transport de la couche interfaciale seront confrontées aux propriétés physico-chimiques telles que définies dans le point précédent. De telles caractérisations permettront de déterminer si les couches de silice sont formées par dissolution-précipitation interfaciale, ou par diffusion à l'état solide, précisant ainsi les mécanismes de formation à l'échelle inférieure.

2) Étude des mécanismes à l'origine de la non-stœchiométrie des réactions de dissolution des silicates dans des conditions se rapprochant de l'équilibre

Cinétique – L'évolution de la cinétique de libération des éléments formateurs et modificateurs de réseau sera étudiée par bilan de masse en solution. Les expériences menées en présence du traceur isotopique ^{29}Si permettra de déterminer très précisément des variations de concentration inférieures à la limite de détection des mesures élémentaires classiques (Zhu et al. 2016). Une attention particulière sera apportée à la mise en évidence d'un ralentissement de la vitesse de dissolution qui sera mis en parallèle avec l'ensemble des observations obtenues aux échelles inférieures.

Hétérogénéité chimique et chemin de l'eau – La potentielle hétérogénéité chimique des minéraux pourra être testée par l'intermédiaire du suivi du relargage en solution des éléments traces au cours d'expériences de dissolution totale de minéraux tests. Cette approche par dissolution totale est un challenge expérimental et analytique à cause entre autres de la faible solubilité de l'Al, de la faible taille des particules en fin d'expérience et de la faible concentration des éléments étudiés. Les tests préliminaires ont été réalisés avec succès lors du stage de fin d'étude ingénieur de Rémy Saint-Lys (Saint-Lys, 2017). Le choix des conditions expérimentales permettra également de favoriser ou non la réactivité préférentielle d'un certain type de défauts cristallins (en particulier, dislocations).

Nature et intensité des réactions chimiques – L'étude des fractionnements des isotopes stables permet de préciser la nature et l'intensité des réactions à l'interface fluide-minéral. En effet, les isotopes ont montré que toute réaction chimique se décompose en une réaction dite « forward » qui tend à favoriser systématiquement l'isotope léger par effet cinétique et en une réaction dite « backward » qui tend à distribuer les isotopes entre les phases réactives de sorte à minimiser l'enthalpie libre du système (e.g. DePaolo, 2011 ; Steefel et al. 2014 ; Perez et al. 2017). Les cinétiques de ces deux réactions étant différentes, l'évolution dans le temps de la composition isotopique du fluide permet de déterminer à tout moment l'intensité relative de chacune des réactions. Cette approche prédit qu'un système peut être chimiquement à l'équilibre tout en continuant à subir des échanges isotopiques, conduisant au concept « d'équilibre dynamique » (e.g. Druhan et al. 2013 ; Perez et al. 2017). Cependant, cette approche isotopique n'a pour le moment été appliquée qu'exclusivement aux carbonates dont la réaction de dissolution est réversible en milieu aqueux. Un objectif de ce travail de thèse est de tester ce modèle sur des minéraux silicatés dont la dissolution n'est pas réversible, conduisant ainsi à la formation de couches riches en Si et à l'observation de non-congruence. Les isotopes choisis pour mener à bien cette approche sont ceux du Si qui est un élément formateur de la structure cristalline et du Li, qui est un modificateur de réseau particulièrement mobile et qui subit de forts fractionnements isotopiques (e.g. Verney-Carron et al., 2011). Les résultats devraient permettre de distinguer la nature des réactions chimiques en action (diffusion, dissolution, précipitation) et d'étudier l'implication relative des différents cations dans les réactions élémentaires.

Références

- Aradóttir, E., Sonnenthal, E., Björnsson, G., Jónsson, H., 2012. Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. *Int J Greenh Gas Con* 9, 24-40.
- Daval, D., Bernard, S., Rémusat, L., Wild, B., Guyot, F., Micha, J.S., Rieutord, F., Magnin, V., Fernandez-Martinez, A., 2017. Dynamics of altered surface layer formation on dissolving silicates. *Geochim Cosmochim Ac* 209, 51-69.
- Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., Knauss, K.G., 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochim Cosmochim Ac* 107, 121-134.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 degrees C and elevated pCO₂(2). *Chem Geol* 284, 193-209.
- DePaolo, D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochim Cosmochim Ac* 75, 1039–1056.
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J., 2013. Calcium isotope fractionation in groundwater: Molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochim Cosmochim Ac* 119, 93–116.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2014. An experimental study of basaltic glass–H₂O–CO₂ interaction at 22 and 50 °C: Implications for subsurface storage of CO₂. *Geochim Cosmochim Ac* 126, 123-145.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat Commun* 6.
- Godderis, Y., Francois, L.M., Probst, A., Schott, J., Moncoulon, D., Labat, D., Viville, D., 2006. Modelling weathering processes at the catchment scale: The WITCH numerical model. *Geochim Cosmochim Ac* 70, 1128-1147.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat Mater* 14, 307-311.
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using U-234/U-238 of pore fluids. *Geochim Cosmochim Ac* 68, 4629–4648.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A., Michau, N., 2005. Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management* 77, 35-46.
- Moore, J., Lichtner, P.C., White, A.F., Brantley, S.L., 2012. Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. *Geochim Cosmochim Ac* 93, 235–261. doi:10.1016/j.gca.2012.03.021
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim Cosmochim Ac* 58, 2011-2024.
- Perez-Fernandez, A., Berninger, U.N., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2017. Ca and Mg isotope fractionation during the stoichiometric dissolution of dolomite at temperatures from 51 to 126 °C and 5 bars CO₂ pressure. *Chem Geol* 467, 76–88.
- Pollet-Villard, M., Daval, D., Ackerer, P., Saldi, G.D., Wild, B., Knauss, K.G., Fritz, B., 2016. Does crystallographic anisotropy prevent the conventional treatment of aqueous mineral reactivity? A case study based on K-feldspar dissolution kinetics. *Geochim Cosmochim Ac* 190, 294-308.
- Saint-Lys, R. Approche expérimentale des interactions eau-roche à hautes températures, applications à l'exploitation de ressources géothermiques, Rapport de fin d'étude ENGEES-Unistra, pp. 38.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. *Rev Mineral Geochem* 70, 207-258.
- Steefel, C.I., Druhan, J.L., Maher, K., 2014. Modeling Coupled Chemical and Isotopic Equilibration Rates. *Procedia Earth and Planetary Science* 10, 208–217.
- Verney-Carron, A., Vigier, N., Millot, R., 2011. Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochim Cosmochim Ac* 75, 3452–3468.
- Zhu, C., Liu, Z., Zhang, Y., Wang, C., Scheafer, A., Lu, P., Zhang, G., Georg, R.B., Yuan, H.-L., Rimstidt, J.D., 2016. Measuring silicate mineral dissolution rates using Si isotope doping. *Chem Geol* 445, 146–163.